

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

**“DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA A
DETECÇÃO E DEGRADAÇÃO DO BISFENOL A E SEUS
INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO”**

Lorena Athie Goulart*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro

*** Bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP
2016**



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 Tese de Doutorado da candidata Lorena Athie Goulart, realizada em 29/09/2016:



Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar



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



Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz
UFSCar



Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo
UFSCar



Profa. Dra. Débora Gonçalves
IFSC/USP

*Dedico esta tese aos amores da minha vida:
a minha mãe Sandra e meu pai Anair,
as minhas irmãs Fernanda e Milena e
ao meu noivo Carlos.*

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

“Cada qual acredita que o que tem a dizer é muito mais importante do que qualquer coisa que o outro tenha a contribuir”

(Dumbledore - Harry Potter e o Enigma do Príncipe, J. K. Rowling)

"Uma mente necessita de livros da mesma forma que uma espada necessita de uma pedra de amolar se quisermos que se mantenha afiada."

(Tyrion Lannister - Game of Thrones - George R. R. Martin)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por ter me dado saúde e perseverança nestes quatro anos de doutorado e por seu amor incondicional.

Ao meu pai por ter se sacrificado todos esses anos trabalhando longe de casa, para nos dar uma vida melhor. Gostaria de dizer que todo o seu sacrifício não foi em vão e demonstro com a realização desta tese.

À minha mãezinha, por estar sempre presente, incentivando e apoiando as minhas decisões. Nesta sua simplicidade e dedicação para comigo e as minhas irmãs, agradeço por ser meu exemplo de mãe, mulher e amiga.

Às minhas irmãs, Fernanda e Milena, pelo exemplo de vida e estudo. Vocês são o meu orgulho e esta tese também é fruto do incentivo de vocês.

Ao meu noivo Carlos, por todo o seu amor, paciência, incentivo e por sua paixão pela química. Você é meu exemplo de dedicação e perseverança, amo muito.

À professora Marilza, por ter sido fundamental na minha formação acadêmica e ter despertado em mim esse amor pelo laboratório.

Ao professor Ernesto, pela bolsa concedida no início deste doutorado.

Em especial, agradeço a minha orientadora Lucia Helena Mascaro, pela confiança, dedicação exclusiva aos alunos, por sempre estar presente, cobrando, questionando e discutindo os nossos trabalhos (até nos finais de semana). Sou muito grata por ter te conhecido e compartilhado do seu conhecimento, e agradeço principalmente pela tua amizade.

Aos professores que aceitaram participar desta banca examinadora de defesa de tese e disponibilizaram um tempo para discutir este trabalho conosco.

À todos os professores e funcionários que contribuíram para a realização deste trabalho, e destaco o artista que confecciona as nossas células eletroquímicas: Muito obrigada Ademir.

À todos os meus colegas do laboratório (LIEC eletroquímica) que participaram direta e indiretamente deste trabalho, ao professor Fernando, e aos meus queridos amigos: Aline (Fura Bolo), Camila, Josiane, Rapher e Letícia. Muito obrigada pelas risadas matinais.

Muito obrigada Alessandra, por ter feito parte da realização desta tese, pelas nossas conversas e bolos e pelos nossos encontros na chácara. Uma amizade para a vida toda.

Agradeço também a Suellen que foi fundamental nos experimentos de degradação, e que gentilmente se dispôs a me acompanhar nesta parte do trabalho. Nunca vou me esquecer do dia em que você propôs essa parceria, que deu tão certo, que a amizade superou toda a parte profissional. Minha eterna “mini chefe” e “baby mami”.

Não poderia de deixar de agradecer ao meu querido amigo Gustavo, o físico matemático mais despojado e amoroso que conheço. Apesar das milhas de distância, sempre esteve presente pelo whats, facebook, email ou outra forma de comunicação me dando forças e me colocando para cima. Gu você “ahaza”.

E o que eu faria sem o cara das impedâncias? Agradeço ao meu super amigo Roger, por sempre estar disposto a ajudar naquela medida, no gráfico torto, na formatação de um documento e principalmente nas impedâncias que é a sua especialidade. Mas o mais importante, eu agradeço pela sua amizade, meu Harry Potter favorito.

Ao Robert, pela dedicação em dar continuidade a um dos meus trabalhos, mesmo isso não fazendo parte do seu projeto. Obrigada pelo seu mau humor

*pela manhã, pelo coração gelado que no fundo é uma manteiga derretida.
Roubei o IC e ganhei um amigo.*

Aos meus amigos distantes, que sempre torceram por mim.

Aos órgãos de fomento, CNPq e a CAPES pela bolsa inicial de doutorado. À FAPESP (processo 2012/20926-2), pela bolsa concedida por três anos e pela renovação por mais nove meses.

Ao PPGQ-UFSCar, pela oportunidade da realização deste doutorado e as meninas super poderosas da secretaria (Ariane, Cristina e Luciani).

Muito obrigada!!!!

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔE_s – incremento de varredura

a – amplitude de pulso de potencial

AFSA – Agência Francesa de Segurança Alimentar

AgNPs – nanopartículas de prata

BPA – bisfenol A

C – capacitor

CC – catecol

COT – carbono orgânico total

CPE – elemento de fase constante

DMF – dimetilformamida

DSA – anodos dimensionalmente estáveis

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

EPA – Environmental Protection Agency (Agencia de Proteção Ambiental)

E_{pa} – potencial de pico de oxidação

E_{pc} – potencial de pico de redução

f – frequência de aplicação de pulsos de potencial

FTO – fluorine doped tin oxide (óxido de estanho dopado com flúor)

GCE – glass carbon electrode (eletrodo de carbono vítreo)

HQ – hidroquinona

I_{pa} – corrente de pico de oxidação

I_{pc} – corrente de pico de redução

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

j – densidade de corrente

LD – limite de detecção

MB – methylene blue (azul de metileno)

MNPs – nanopartículas metálicas

MWCNT – multi-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de paredes múltiplas)

MWCNT1 – nanotubos de carbono de parede múltipla (diâm. de 110 – 170 nm)

MWCNT2 – nanotubos de carbono de parede múltipla (diâm. de 20 – 40 nm)

NPs – nanopartículas

NTCs – nanotubos de carbono

OCP – open circuit potential (potencial de circuito aberto)

PBS – solução tampão fosfato

PEG – polietilenoglicol

Phe – fenol

POA – Processos Oxidativos Avançados

R_{ct} – resistência de transferência de carga

RSD – desvio padrão relativo

R_{Ω} – resistência da célula

SWCNT – single-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbon de parede simples)

SWV – square wave voltammetry (voltametria de onda quadrada)

t – tempo de pulso

TDI – nível de ingestão diário tolerável

v – velocidade de varredura

VC – voltametria cíclica

VPD – voltametria de pulso diferencial

Z_w – impedância de Warburg

λ – comprimento de onda

σ – desvio padrão

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Comparação de sensores compósitos de NTCs e MNPs aplicados na determinação de HQ, CC e BPA.....	10
TABELA 3.1 - Reagentes utilizados para a confecção dos sensores.....	35
TABELA 3.2 - Reagentes utilizados na etapa de fotodegradação.....	41
TABELA 4.1 - Resistência de transferência de carga (R_{ct}) para a oxidação do BPA com diferentes sensores.....	69
TABELA 4.2 - Comparação do desempenho do sensor proposto para detecção de HQ, CC e BPA com outros sensores.....	73
TABELA 4.3 - Resistência de transferência de carga (R_{ct}) para a oxidação do BPA com sensor de GCE sem e com modificação.....	81
TABELA 4.4 - Equações obtidas a partir do estudo do pH, para HQ, CC, BPA e Phe.....	85
TABELA 4.5 - Parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas da determinação individual de HQ, CC, BPA e Phe.....	90
TABELA 4.6 - Parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas da determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe.....	91
TABELA 4.7 - Resultados da determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe em água de torneira.....	97
TABELA 4.8 - Propriedades dos filmes de WO_3 e WO_3 -Cu.....	100

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estrutura química do BPA ($C_{15}H_{16}O_2$).....	6
FIGURA 1.2 - Esquema da modificação química de nanotubos por oxidação com ácido nítrico seguido por subsequente esterificação ou amidização dos grupos carboxílicos. Fonte: imagem elaborada pela autora, adaptado de FIGUEIREDO-FILHO ⁴⁹	12
FIGURA 1.3 - Representação esquemática da ação fotocatalítica de TiO_2 sob irradiação de luz. Fonte: imagem elaborada pela autora, adaptado de ⁵⁵	15
FIGURA 1.4 - Mecanismo proposto para a degradação do BPA usando processo foto-Fenton. Adaptado de WIDIYANDARI ⁷⁷	23
FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a degradação do BPA por irradiação ultrassônica. Adaptado de WAN ⁷⁸	24
FIGURA 1.6 - Mecanismo proposto para a degradação do BPA por irradiação ultrassônica. Adaptado de THEERTHAGIRI ⁷⁹	25
FIGURA 1.7 - Mecanismo proposto para a oxidação do BPA em eletrodo Ti/PbO_2 . Adaptado de DASKALAKIA ⁸⁰	26
FIGURA 3.1 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica.	34
FIGURA 4.1 - Micrografias FEG-SEM para: (A) MWCNT1 não tratado, (B) MWCNT1 tratados com uma solução de HNO_3 ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$), (C) MWCNT1 tratado com uma solução sulfonítrica; (D) MWCNT2 sem tratamento, (E) MWCNT2 tratado com solução de HNO_3 ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$), e (F) MWCNT tratado com solução sulfonítrica.....	48
FIGURA 4.2 - Voltamogramas cíclicos para os sensores (A) GC/MWCNT1 sem funcionalizar, GC/MWCNT1- HNO_3 e GC/MWCNT1-sulfo; (B) GC/MWCNT2 sem funcionalizar, GC/MWCNT2- HNO_3 e GC/MWCNT2-sulfo e GC em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA e v de 50 mVs^{-1}	49
FIGURA 4.3 - Gráfico da relação entre I_{pa} e E_{pa} obtidos por voltametria cíclica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 6,0) vs. os diferentes sensores.....	50
FIGURA 4.4 - Voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS pH 6,0. (a) GC, (b) MWCNT1/GCE ($3H_2SO_4:1HNO_3$) e (c) MWCNT2/GCE ($3H_2SO_4:1HNO_3$), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	52
FIGURA 4.5 - Diagrama de Nyquist de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS pH 6,0 dos sensores (a) GCE, (b) MWCNT1/GCE ($3H_2SO_4:1HNO_3$) e (c) MWCNT2/GCE ($3H_2SO_4:1HNO_3$). Insert: plot de (a), (b) e (c) na região de alta frequência aumentada.....	53

FIGURA 4.6 - (A) Voltamogramas cíclicos e (B) Epa vs. pH (■) e Ipa vs. pH (▲) em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ de PBS com diferentes pHs contendo 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BPA.	55
FIGURA 4.7 - Voltamogramas cíclicos sucessivos (10 ciclos) do eletrodo MWCNT2-Sulfo /GCE, em meio de 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ BPA em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS pH 7,0, com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	56
FIGURA 4.8 - Ipa vs. velocidade de varredura. Inset: Voltamogramas cíclicos para o sensor MWCNT2-sulfo/GCE em 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BPA em PBS pH 7,0, variando a velocidade de varredura entre 2,5 e 100 mV s ⁻¹	57
FIGURA 4.9 - Ipa vs. a concentração do BPA. (a) GCE, (b) MWCNT1-sulfo/GCE e (c) MWCNT2-sulfo/GCE. Inset: VPDs de diferentes concentrações de BPA utilizando MWCNT2-sulfo/GCE (a) 0,4, (b) 1,4, (c) 1,9, (d) 2,4, (e) 2,9, (f) 3,3, (g) 4,3, (h) de 5,6, e (i), 8,2 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , PBS 0,1 mol L ⁻¹ pH 7,0.....	59
FIGURA 4.10 - (A) Ciclos de deposição de nanopartículas de óxido de níquel em MWCNT/GCE em solução 0,1 mol L ⁻¹ de tampão acetato pH 4,0 contendo Ni(NO ₃) ₂ ; (B) voltamogramas cíclicos da etapa de passivação do sensor em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaOH.	62
FIGURA 4.11 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BPA em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS pH 6,0. (A) Efeito da concentração da solução de Ni(NO ₃) ₂ na electrodeposição de NiO sobre MWCNT/GCE (2, 4, 8 e 10 mmol L ⁻¹); (B) Efeito do número de ciclos na electrodeposição de nanopartículas de NiO sobre MWCNT/GCE, em uma solução de 8 mmol L ⁻¹ de Ni(NO ₃) ₂	63
FIGURA 4.12 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BPA em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS pH 6,0, com os sensores (a) NiO/MWCNT/GCE, (b) MWCNT/GCE e (c) GCE.	64
FIGURA 4.13 - Imagens de FEG do MWCNT/GCE (A), NiO/MWCNT/GCE após 40 ciclos em 2 mmol L ⁻¹ de Ni(NO ₃) ₂ (B), NiO/MWCNT/GCE depois de 40 ciclos (C) e 100 ciclos (D) com 8 mmol L ⁻¹ de Ni(NO ₃) ₂	65
FIGURA 4.14 - Espectro EDX do sensor NiO/MWCNT/GCE.	66
FIGURA 4.15 - Voltamogramas cíclicos do NiO eletrodepositado variando a concentração da solução de Ni(NO ₃) ₂ (a) 2 mmol L ⁻¹ e (b) 8 mmol L ⁻¹ (A) e o número de ciclos (40 ciclos e 100 ciclos) com sensor NiO/MWCNT/GCE depositado em 8 mmol L ⁻¹ de Ni(NO ₃) ₂ (B). v = 100 mV s ⁻¹	68
FIGURA 4.16 - Diagrama de Nyquist de 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ do BPA em 0,1 mol L ⁻¹ PBS pH 6,0 dos sensores (a) GCE, (b) NiO/MWCNT/GCE e (c) MWCNT/GCE. Inset: plot de (a), (b) e (c) na região de alta frequência aumentada.....	69

FIGURA 4.17 - (A) VC e (VPD) do (a) GCE, (b) MWCNT/GCE e (c) NiO/MWCNT/GCE em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS (pH 6,0) com 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de HQ, CC e BPA.	70
FIGURA 4.18 - (A) VPDs de: (a-l) 7,4 - 56,0 μmol L ⁻¹ HQ na presença de 50.0 μmol L ⁻¹ de CC e BPA. Inset: curva analítica da HQ. (B) VPDs de: (a-l) 7,4 - 56,0 μmol L ⁻¹ de CC na presença de 50.0 μmol L ⁻¹ de HQ e BPA. Inset: curva analítica do CC. (C) VPDs de: (a-l) 2,4-47,0 μmol L ⁻¹ de BPA na presença de 50.0 μmol L ⁻¹ de HQ e CC. Inset: curva analítica do BPA.....	72
FIGURA 4.19 - Voltamogramas de pulso diferencial para várias concentrações de HQ, CC e BPA em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS pH 6.0: (a) 4,9; (b) 7,3; (c) 9,7; (d) 14,3; (e) 18,8; (f) 23,2; (g) 27,5; (h) 31,6; (i) 35,7 μmol L ⁻¹ . Inset: (A) curva analítica para HQ, (B) curva analítica para CC e(C) curva analítica para BPA. 75	75
FIGURA 4.20 - Voltamogramas cíclicos do estudo de reprodutibilidade obtidos com sensor NiO/MWCNT/GCE em solução de 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ HQ, CC e BPA em PBS pH 6,0.	76
FIGURA 4.21 - (A) 10 ciclos de deposição de AgNPs em MWCNT/GCE em solução 0,1 mol L ⁻¹ KCl contendo AgNPs, (B) visão detalhada dos voltamogramas na região do pico de deposição.....	77
FIGURA 4.22 - Voltamogramas cíclicos dos sensores MWCNT/GCE e AgNPs/MWCNT/GCE em solução 0,1 mol L ⁻¹ de PBS pH 6,0.....	78
FIGURA 4.23 -Imagens de microscopia (A) MWCNTs, (B) AgNPs/MWCNTs e (C) AgNPs/MWCNTs obtidas por retroespalhamento.	79
FIGURA 4.24 - Espectro EDX do sensor AgNPs/MWCNT/GCE.....	80
FIGURA 4.25 - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) diagramas de Nyquist e (C) zoom dos diagramas de Nyquist na região de alta frequência dos sensores (□) GCE, (Δ) MWCNT/GCE, (○) AgNPs/GCE e (Δ)AgNPs/MWCNT/GCE (A) em solução de de 5,0 mmol L ⁻¹ de ferrocianeto de potássio em 0,1 mol L ⁻¹ de KCl.	81
FIGURA 4.26 -Voltamogramas cíclicos de 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS (pH 6,0), com sensores de GCE, AgNPs/GCE, MWCNT/GCE e AgNPs/MWCNT/GCE, v = 50 mV s ⁻¹	82
FIGURA 4.27 - Voltamogramas cíclicos do AgNPs/MWCNT/GCE em solução 0,1 mol L ⁻¹ de PBS com diferentes pHs contendo 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe (A) pH 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0; (B) pH 7,0, 8,0 e 9,0; Epa vs. pH (■) e Ipa vs. pH (▲) para (C) HQ, (D) CC, (E) BPA e (F) Phe.	84
FIGURA 4.28 -Voltamogramas cíclicos de 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe em 0,1 mol L ⁻¹ de PBS pH 3,0 com sensor AgNPs/MWCNT/GCE variando a velocidade de varredura de a-f: 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV s ⁻¹	86

FIGURA 4.29 - Ipa em função da velocidade de varredura: (A) para a HQ, (B) para o CC, (C) para o BPA e (D) para o Phe.	87
FIGURA 4.30 - (A) SWVs de: (a-p) 2,5 a 166,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ HQ na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CC, BPA e Phe. Inset: curva analítica da HQ. (B) SWVs de: (a-q) 19,0 a 260,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ CC na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, BPA e Phe. Inset: curva analítica do CC. (C) SWVs de: (a-o) 4,9 a 152,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ BPA na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CC e Phe. Inset: curva analítica do BPA. (D) SWVs de: (a-o) 2,5 a 152,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Phe na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CC e BPA. Inset: curva analítica do Phe.....	89
FIGURA 4.31 - SWVs obtidos em 0,1 mol L^{-1} PBS (pH3,0) usando AgNPs/MWCNT/GCE na presença de diferentes concentrações de HQ, CC, BPA e Phe. Inset: curva analítica de HQ (9,6 a 110,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (A), curva analítica de CC (9,6 a 110,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (B), curva analítica de BPA (2,4 a 71,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (C) e curva analítica de Phe (5,0 a 71,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (D).....	91
FIGURA 4.32 -VCs do AgNPs/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de HQ, CC, BPA e Phe em 0,1 mol L^{-1} de PBS pH 3,0 com diferentes potenciais de inversão de a-i: +0,2, +0,3, +0,4, +0,5, +0,6, +0,7, +0,8, +0,9 e +1,0 V.	93
FIGURA 4.33 - 10 VCs do AgNPs/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de HQ (A), CC (B), BPA (C) e Phe (D) em 0,1 mol L^{-1} de PBS pH 3,0. O VC em pontilhado é da solução do branco (0,1 mol L^{-1} de PBS pH 3,0).	94
FIGURA 4.34 - Voltamogramas cíclicos do estudo de reprodutibilidade obtidos com sensor AgNPs/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} HQ,CC,BPA e Phe em PBS 0,1 mol L^{-1} pH 6,0.	96
FIGURA 4.35 - Filmes de uma camada de (a) WO_3 e (b) $\text{WO}_3\text{-Cu}$ depositados em FTO, área de 1,0 cm^2	98
FIGURA 4.36 - Imagens de FEG dos filmes de WO_3 depositados e após calcinação: (a) WO_3 ; (b) $\text{WO}_3\text{-Cu}(0,5)$, (c) $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0)$, (d) $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,5)$, (e) $\text{WO}_3\text{-Cu}(2,0)$ e (f) imagem da secção transversal do eletrodo WO_3	99
FIGURA 4.37 -DRX dos filmes tratados termicamente a 500 ° C sem Cu (WO_3) e dopados com Cu: 0,5% ($\text{WO}_3\text{-Cu}(0,5\%)$), 1,0% ($\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0\%)$), 1,5% ($\text{WO}_3\text{-Cu}(1,5\%)$), e 2,0% ($\text{WO}_3\text{-Cu}(2,0\%)$).	101
FIGURA 4.38 - (a) Voltamogramas cíclicos de WO_3 (escuro e claro) e $\text{WO}_3\text{-Cu}(0,5\%)$, $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0\%)$, $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,5\%)$ e $\text{WO}_3\text{-Cu}(2,0\%)$ na presença de luz; (b) Voltamogramas cíclicos de $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0\%)$ no escuro e na presença de luz para diferentes camadas de precursor de (1-4 camadas) em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 20 mV s^{-1}	102

FIGURA 4.39 - (a) voltamogramas cíclicos e (b) valores de fotocorrente em função de diferentes valores de pH de soluções 0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ mol L ⁻¹ . Eletrodo WO ₃ -Cu(1,0%) (0,71 V), 1 camada.	104
FIGURA 4.40 - Voltamogramas linear do eletrodo WO ₃ -Cu(1,0%) em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , na ausência de oxalato (a) e na presença de oxalato (b - d) (concentrações de 10, 37 e 54 mmol L ⁻¹ , respectivamente).	105
FIGURA 4.41 -Espectros de absorção UV-Vis após 30 min de oxidação em uma solução de 60 mg L ⁻¹ de BPA em 0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . (a) fotólise (irradiação de luz), (b) eletrólise (5 mA cm ⁻²), e (c) fotoeletrocatalise (irradiação de luz + 5 mA cm ⁻²). Volume da solução: 70 mL.	108
FIGURA 4.42 - Efeito da concentração inicial do BPA nos ensaios de fotoeletrocatalise. Concentração: 10, 20, 30, 60 e 100 mg L ⁻¹ , solução de 0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em λ = 276 nm.	109
FIGURA 4.43 -Efeito do pH inicial da solução nos ensaios de fotoeletrocatalise do BPA. pH: 3, 5 e 8, solução de 0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em λ = 276 nm.	111
FIGURA 4.44 - Efeito da densidade de corrente aplicada nos ensaios de fotoeletrocatalise do BPA. j: 1, 2, 5, 10 e 20 mA cm ⁻² , solução de 0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em λ = 276 nm, t = 30 min.	112
FIGURA 4.45 -Efeito da concentração de H ₂ O ₂ nos ensaios de fotoeletrocatalise do BPA. j: 1, 2, 5, 10 e 20 mA cm ⁻² , solução de 0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em λ = 276 nm, t = 30min.	114
FIGURA 4.46 - (a) espectros de absorção UV-Vis em diferentes tempos de fotoeletrolise e (b) espectros de absorção UV-Vis de soluções padrão com 60mg L ⁻¹ de fenol (Phe), resorcinol (RE), catecol (CC), hidroquinona (HQ) e bisfenol A (BPA) em solução 0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	116
FIGURA 4.47 -VCs do sensor NiO/MWCNT/GCE em 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH 6,0) (a) e (b) em diferentes tempos de fotoeletrolise do BPA e intervalo de potenciais; (c) VCs de uma solução contendo BPA, HQ e CC e VC obtida no tempo de 8 horas de degradação do BPA; (D) Os voltamogramas iniciais e finais em amostras diluídas menos.	117
FIGURA 4.48 - Porcentagem de mineralização do BPA em solução 0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ (pH 8,0) em função do tempo de fotoeletrocatalise com eletrodo de	

WO₃-Cu(1%) ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mmol L^{-1} de H₂O₂, 60 mg L^{-1} BPA, $t = 8 \text{ h}$).
..... 118

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA A DETECÇÃO E DEGRADAÇÃO DO BISFENOL A E SEUS INTERMEDIÁRIOS DE REACÇÃO - Neste trabalho foram preparados compósitos de óxido de tungstênio e cobre para a confecção de anodos aplicados na fotoeletrólise do bisfenol A (BPA) e sensores eletroquímicos de nanotubos de carbono (NTCs) e nanopartículas metálicas (MNPs) para a detecção do BPA e seus intermediários da reação como hidroquinona (HQ), catecol (CC) e fenol (Phe). Os sensores foram obtidos pelo método *casting* sobre superfície de carbono vítreo e a quantificação das moléculas de interesse foi feita por técnicas pulsadas utilizando o método de adição de padrão. Diferentes métodos de funcionalização e a influência dos tamanhos de NTCs foram investigados na determinação do BPA. Amostras de NTCs com diâmetros de 20 a 170 nm foram funcionalizadas em solução HNO_3 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e solução sulfonítrica ($3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$). O tamanho e a funcionalização afetaram diretamente a oxidação do BPA e os NTCs com menor diâmetro melhoraram a sensibilidade e apresentaram o menor limite de detecção (LD) de $8,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. A determinação simultânea de HQ, CC e BPA foi feita com sensor de NTCs modificado com nanopartículas de óxido de níquel (NiO/MWCNT/GCE). A deposição de NiO foi feita por voltametria cíclica (VC) e foram estudadas a concentração da solução de níquel e o número de ciclos. Os melhores resultados obtidos foram solução $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e 40 ciclos. As curvas analíticas mostraram resposta linear e os LDs para a determinação simultânea de BPA, HQ e CC foram de $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $2,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Nanopartículas de prata (AgNPs) também foram incorporadas nos filmes de MWCNT/GCE por VC. O sensor AgNPs/MWCNT/GCE apresentou boa estabilidade e reprodutibilidade e foi aplicado com sucesso na determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe em amostras de água de torneira. A caracterização morfológica dos sensores desenvolvidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização eletroquímica foi feita por VC e espectroscopia de impedância eletroquímica. Filmes de óxido de tungstênio dopados com cobre ($\text{WO}_3\text{-Cu}$) obtidos pelo método sol gel modificado foram utilizados nos ensaios de fotoeletrólise do BPA. A dopagem com Cu aumentou seis vezes o valor da fotocorrente quando comparado ao WO_3 . A caracterização dos filmes foi feita por técnicas de difração de raios-X, MEV e microanálise por energia dispersiva (EDX). O acompanhamento do decaimento da concentração de BPA e a formação dos intermediários gerados durante a fotoeletrólise foi feito pelos sensores eletroquímicos a base de NTCs/NiO e espectroscopia de absorção UV-Vis. Os resultados do teor de carbono orgânico total mostraram 75% de degradação do BPA e foi verificado que é possível acompanhar o processo de degradação do BPA e a formação de intermediários de reação utilizando os sensores desenvolvidos neste trabalho.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MATERIALS FOR THE DETECTION AND DEGRADATION OF BISPHENOL A AND ITS REACTION INTERMEDIATE - In this study, tungsten oxide and copper composites were developed for making applied anodes in photoelectrolysis of bisphenol A (BPA) and electrochemical sensors composed of carbon nanotubes (CNTs) and metal nanoparticles (NPM) for the detection of BPA and its reaction intermediates such as hydroquinone (HQ), catechol (CC) and phenol (Phe). The sensors were obtained by casting method on a glassy carbon surface and the quantitation of molecules of interest was carried out by pulsed techniques using the standard addition method. Different methods of functionalization, and the influence of CNTs sizes were investigated for the determination of BPA. CNTs samples with 20-170 nm in diameter were functionalized in HNO₃ solution 5.0 mol L⁻¹ solution and sulfonitric (3H₂SO₄: 1HNO₃). The size and functionalization directly affect the oxidation of BPA and smaller diameter CNTs with improved sensitivity and showed the low limit of detection (LOD) of 8.4×10^{-8} mol L⁻¹. The simultaneous determination of HQ, CC, and BPA was made with CNTs sensor modified with nickel oxide nanoparticles (NiO/MWCNT/GCE). The deposition of NiO was made by cyclic voltammetry (CV) and were evaluated the concentration of the nickel solution and the number of cycles. The best results were obtained when NiO was deposited in a solution of 8.0 mmol L⁻¹ Ni(NO₃)₂ and 40 cycles. The analytical curves showed an excellent linear response and the LODs for the simultaneous determination of BPA, HQ and CC were 2.8×10^{-8} mol L⁻¹, 2.7×10^{-8} mol L⁻¹ and 5.9×10^{-8} mol L⁻¹, respectively. Silver nanoparticles (AgNPs) were also incorporated in the films of MWCNT/GCE by CV. The AgNPs/MWCNT/GCE sensor showed good stability and reproducibility and has been successfully applied to the simultaneous determination of HQ, CC, BPA and Phe in tap water samples. Morphological characterization of the developed sensor was performed by scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical characterization was made by CV and electrochemical impedance spectroscopy. Tungsten oxide films doped with copper (WO₃-Cu) obtained by the modified sol-gel method were used in the studies photoelectrolysis BPA. The doping with Cu increased six fold the value of the photocurrent density of the material compared to the WO₃. The characterization of the synthesized anode was made by techniques of X-ray diffraction, SEM and energy dispersive microanalysis (EDX). The monitoring of the decay of the concentration of BPA and the formation of intermediates generated during the photoelectrolysis was made by electrochemical sensors based on CNTs/NiO and UV-Vis absorption. The results of the total organic carbon content showed 75% of BPA was degraded and it was found that it is possible to monitor the BPA of degradation process and the formation of reaction intermediates using sensors developed in this work.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	2
1.1 - Considerações gerais.....	2
1.2 - Interferentes Endócrinos	4
1.2.1 - Bisfenol A	6
1.3 - Sensores para detecção do BPA e intermediários de reação	8
1.4 - Nanotubos de carbono	11
1.5 - Nanopartículas metálicas	12
1.6 - Alguns processos de remediação de águas residuais.....	14
1.7 - Óxido de tungstênio (WO ₃) e cobre (Cu)	16
1.8 - Estado da arte de degradação do BPA	19
2 - OBJETIVOS	30
3 - PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1 - SENSORES ELETROQUÍMICOS	32
3.1.1 - Instrumentação.....	32
3.1.2 - Eletrodos e célula eletroquímica.....	33
3.1.2.1 - Eletrodos de trabalho	33
3.1.2.2 - Eletrodo de referência e auxiliar.....	33
3.1.2.3 - Célula eletroquímica.....	34
3.1.3 - Reagentes e soluções	34
3.1.4 - Procedimento experimental	36
3.1.4.1 - Funcionalização dos nanotubos de carbono	36
3.1.4.2 - Confeção dos eletrodos modificados	37
3.1.4.3 - Caracterização morfológica e estrutural dos sensores.....	38
3.1.4.4 - Técnicas eletroquímicas de análise	38
3.2 - ELETRODOS PARA FOTODEGRADAÇÃO DO BPA	39
3.2.1 - Instrumentação.....	39
3.2.2 - Eletrodos e célula eletroquímica.....	40

3.2.2.1 - Eletrodos de trabalho	40
3.2.2.2 - Eletrodo de referência e auxiliar.....	40
3.2.2.3 - Célula eletroquímica.....	41
3.2.3 - Reagentes e soluções	41
3.2.4 - Procedimento experimental	42
3.2.4.1 - Síntese sol-gel para obtenção do WO ₃ e WO ₃ -Cu	42
3.2.4.2 - Análise da atividade fotocatalítica dos eletrodos de WO ₃ e WO ₃ -Cu.	43
3.2.4.3 - Caracterização morfológica e estrutural dos eletrodos WO ₃ e WO ₃ -Cu	44
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
Parte 1 – SENSORES ELETROQUÍMICOS	46
4.1 - MWCNT/GCE.....	46
4.1.1 - Estudo da influência de diferentes amostras de NTCs e tratamentos químicos	46
4.1.1.1 - Caracterização morfológica dos MWCNTs	47
4.1.1.2 - Efeito dos diferentes MWCNTs na eletroxidação do BPA.....	49
4.1.2 - Otimização dos parâmetros eletroanalíticos.....	54
4.1.2.1 - Efeito do pH no comportamento do BPA com sensor MWCNT2/GCE.....	54
4.1.2.2 - Estudo de adsorção do BPA	56
4.1.2.3 - Estudo da velocidade de varredura e pré-tratamento	57
4.1.2.4 - Curvas analíticas para o BPA.....	58
4.1.3 - Considerações gerais	60
4.2 - NiO/MWCNT/GCE	61
4.2.1 - Estudo da eletrodeposição e caracterização do sensor NiO/MWCNT/GCE.....	61
4.2.2 - Caracterização do NiO/MWCNT/GCE por medidas de EIS	68
4.2.3 - Comportamento eletroquímico do BPA, HQ e CC	70
4.2.4 - Determinação simultânea de HQ, CC e BPA.....	71
4.2.5 - Estudo da reprodutibilidade e estabilidade do NiO/MWCNT/GCE	75
4.2.6 - Considerações gerais	76

4.3 - AgNPs/MWCNT/GCE	77
4.3.1 - Deposição das AgNPs em MWCNT/GCE e caracterização morfológica 77	
4.3.2 - Caracterização do AgNPs/MWCNT/GCE por medidas de EIS.....	80
4.3.3 - Estudo do comportamento eletroquímico de HQ, CC, BPA e Phe com sensor AgNPs/MWCNT/GCE.....	82
4.3.4 - Efeito do pH.....	83
4.3.5 - Efeito da velocidade de varredura	85
4.3.6 - Determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe.....	88
4.3.7 - Estudo da reprodutibilidade e estabilidade do AgNPs/MWCNT/GCE .	95
4.3.8 - Estudo de adição e recuperação.....	96
4.3.9 - Considerações gerais	97
Parte 2 – ELETRODOS PARA FOTODEGRADAÇÃO DO BPA	97
4.4 - Eletrodos de WO ₃ e WO ₃ -Cu.....	97
4.4.1 - Obtenção e caracterização morfológica e estrutural dos filmes de WO ₃ e WO ₃ -Cu	97
4.4.2 - Estudo da atividade fotocatalítica dos eletrodos de WO ₃ e WO ₃ -Cu...	102
4.4.3 - Degradação do BPA com eletrodos de filmes de WO ₃ -Cu(1,0%).....	106
4.4.3.1 - Oxidação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímico do BPA .	107
4.4.3.2 - Efeito da concentração do BPA.....	108
4.4.3.3 - Efeito do pH.....	110
4.4.3.4 - Efeito da densidade de corrente aplicada	112
4.4.3.5 - Efeito da concentração de H ₂ O ₂	113
4.4.3.6 - Degradação fotoeletrocatalítica do BPA nas condições otimizadas .	114
4.4.4 - Considerações gerais	118

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1 -INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações gerais

A redução da poluição ambiental e a crescente demanda por água potável representam um dos maiores desafios em todo o mundo. Além da escassez dos recursos hídricos, a presença de substâncias químicas, mesmo em concentrações extremamente baixas, como interferentes endócrinos, causam efeitos adversos à saúde. Portanto, o estudo e o desenvolvimento de metodologias e materiais para a degradação e detecção destes compostos são bastante relevantes.

Os interferentes endócrinos são substâncias que podem alterar o funcionamento do sistema endócrino, prejudicando principalmente os sistemas reprodutivos dos seres afetados, levando à infertilidade, queda da taxa de espermatozoides e diferentes tipos de câncer¹.

O bisfenol A (BPA) é um composto orgânico muito utilizado nas indústrias de plásticos, em formulações de produtos domésticos e farmacêuticos, e tem sido relacionado a graves problemas ambientais por apresentar características estrogênicas. Devido à sua larga produção, o BPA tem sido facilmente encontrado no ambiente como resultado do processo de lixiviação dos produtos manufaturados². É considerado um xenoestrógeno com alta capacidade de interferência endócrina e que pode mimetizar hormônios diretamente ligados ao crescimento, desenvolvimento do sistema reprodutor de homens e animais³. Além disso, a exposição intensa ao BPA está relacionada ao surgimento do câncer de mama e de ovário⁴. Desse modo, não é surpreendente o número crescente de trabalhos disponíveis atualmente relacionados à degradação e quantificação desse interferente endócrino.

Uma avaliação dos trabalhos publicados sobre os diversos métodos de fotocatalise heterogênea, aplicados à degradação de moléculas orgânicas,

mostra que há ainda alguns problemas a serem resolvidos, tanto quanto a mineralização completa das moléculas como quanto ao material utilizado e às condições de operação (como pH, tipo de radiação, eletrólito, concentração de oxidantes, etc). Outro aspecto importante quanto à degradação dos interferentes endócrinos é o acompanhamento deste processo de modo a se avaliar a formação de intermediários de reação ou mesmo a mineralização completa destes compostos. As técnicas utilizadas atualmente tem alto custo e necessitam de uma grande demanda de tempo e reagentes.

Deste modo, constata-se que há vários aspectos relacionados ao processo de degradação de moléculas orgânicas que podem ser pesquisados. Um deles está relacionado ao desenvolvimento de um material para o anodo com características que permitam melhorar a eficiência do processo fotoeletrocatalítico, tanto do ponto de vista energético, como de mineralização completa da molécula. Outro ponto trata do monitoramento desta molécula e de seus intermediários de reação durante o processo de degradação e em águas naturais. No presente caso, a molécula escolhida é o BPA, por causa dos problemas ambientais que esta molécula pode causar. Quanto à natureza do catalisador, os materiais semicondutores podem ser promissores na degradação de compostos orgânicos devido as suas importantes características fotocatalíticas. Vale salientar que o BPA pode ser encontrado em águas residuais em concentrações muito baixas, o que requer condições especiais para sua degradação. Neste contexto, pode-se considerar que a evolução da nanotecnologia expandiu a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais com características bastante promissoras no que concerne a sua potencial aplicação nos processos para tratamento e purificação de água.

Dessa forma, neste trabalho um filme de óxido de tungstênio (WO_3) dopado com cobre (Cu) suportado em FTO foi desenvolvido e aplicado na degradação fotocatalítica do BPA. Quanto à técnica, a fotoeletrocatalise foi a

escolhida por apresentar uma série de vantagens e, neste caso, os eletrodos de $\text{WO}_3\text{-Cu}$ foram utilizados como anodos.

O monitoramento do processo de degradação do BPA geralmente é feito a partir da identificação e quantificação dos intermediários de reação, utilizando técnicas cromatográficas. Por outro lado, os sensores eletroquímicos têm se mostrado muito eficientes para detectar e quantificar diferentes moléculas orgânicas em vários eletrólitos e em muito baixas concentrações. Desse modo, o uso de sensores eletroquímicos parece viável no monitoramento do BPA e seus intermediários durante o processo de fotoeletrocatalise, o que levaria a um menor tempo e custo das análises.

Inúmeros materiais têm sido desenvolvidos e aplicados na confecção de sensores eletroquímicos para a determinação de BPA e seus intermediários de reação, tais como hidroquinona (HQ), catecol (CC) e fenol (Phe). No entanto, alguns materiais têm se destacado por seu alto poder catalítico e área superficial, como os nanotubos de carbono (NTCs) e as nanopartículas metálicas (MNPs). Desta forma, os sensores desenvolvidos neste trabalho foram baseados em compósitos de NTCs e MNPs para a determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe durante a oxidação fotocatalítica do BPA.

Tendo em vista as características dos compósitos semicondutores desenvolvidos neste trabalho para serem utilizados na degradação do BPA e o acompanhamento deste processo por sensores a base de NTCs, o estado da arte de degradação do BPA, as características dos semicondutores e os sensores mais utilizados para a detecção do BPA e seus intermediários de reação serão discutidos em sessões posteriores.

1.2 - Interferentes Endócrinos

Os interferentes endócrinos são substâncias que podem interferir na síntese, secreção, ação, transporte, ligação ou eliminação de hormônios do

sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. Essas substâncias químicas foram muito utilizadas pela indústria e na agricultura em bifenilas policloradas e agrotóxicos organoclorados e ainda estão presentes em plastificantes e surfactantes⁵.

Mesmo em baixas concentrações, os interferentes endócrinos são capazes de alterar o funcionamento natural do sistema endócrino prejudicando os sistemas reprodutivos dos seres expostos e podem causar diferentes tipos de câncer². Esses interferentes podem exibir tanto um comportamento estrogênico quanto androgênico. Os 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, diabetes, disfunção da tireoide e alterações relacionadas ao sistema neurológico⁶.

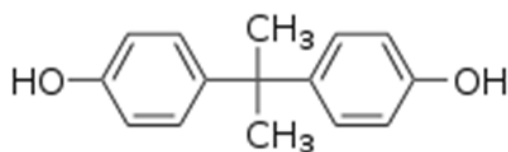
O problema ambiental causado pelos interferentes endócrinos vem se alastrando. A presença de concentrações do hormônio feminino estradiol em concentrações suficiente para gerar distúrbio no sistema endócrino de seres humanos foi relatado na bacia do rio Paraíba do Sul, no estado do Rio de Janeiro⁷. Logo, o monitoramento dos recursos hidrológicos é de fundamental importância para o desenvolvimento sustentável. Portanto, faz-se necessário definir estratégias de curto, médio e longo prazo relativos a avaliação da qualidade das águas e desenvolver uma metodologia para detectar e degradar tais substâncias de modo a minimizar e/ou remediar o problema.

Várias são as substâncias classificadas como desreguladores endócrinos. Dentre elas, substâncias naturais (fitoestrogênios), substâncias químicas sintéticas (alquilfenóis, agrotóxicos, ftalatos, bifenilas policloradas e

bisfenol A), estrogênios naturais (17 β -estradiol, estrona e estriol) e estrogênios sintéticos (17 α -etinilestradiol)⁸.

1.2.1 -Bisfenol A

O bisfenol A (BPA) é um composto orgânico produzido pela combinação de fenol e acetona descoberto em 1930, quando utilizado como estrogênio para uso clínico⁹. É geralmente usado na indústria química para a produção de policarbonato, resina epóxi, resina de polissulfona, além de ser utilizado como aditivo em alguns produtos tais como latas de alumínio e embalagens plásticas de alimentos, selante dentário e em formulações de produtos de uso doméstico e farmacêuticos^{10,11}. Sua estrutura e massa molar são apresentadas na Figura 1.1.



Bisfenol A - Massa molar = 228,29 g/mol

FIGURA 1.1 - Estrutura química do BPA (C₁₅H₁₆O₂).

Devido a sua ampla utilização, o BPA pode ser facilmente encontrado em efluentes industriais, esgotos domésticos e nos lodos provenientes das estações de tratamento de esgoto². Estudos apontam efeitos de desregulação endócrina aos seres expostos ao BPA, além de danos reprodutivos, anomalias sexuais, diabetes, obesidade e a causa de diferentes tipos de câncer^{12,13}.

A liberação do BPA no ambiente pode ocorrer durante o processo de fabricação de produtos químicos, transporte e processamento, sendo principalmente lançado pós-consumo, via descarga de efluentes de plantas de tratamentos de efluentes, lixiviação de aterros sanitários, combustão de resíduos

domésticos, o que acarreta a presença deste interferente nos vários compartimentos: ar, água, solo, sedimento e biota¹⁴.

Vários trabalhos têm sido reportados mostrando a análise do BPA em águas, visto que o transporte deste interferente no ambiente aquático constitui a maior rota de distribuição para os demais compartimentos ambientais. Outros trabalhos determinam a concentração do BPA em algumas espécies do ambiente aquático, tais como em peixes e frutos do mar¹⁵. Foi verificado que os peixes e moluscos são os animais aquáticos mais sensíveis ao BPA¹⁶.

No início de 2010, a *Food and Drug Administration* (Agência reguladora de alimentos e drogas dos Estados Unidos) emitiu declarações expressando a preocupação sobre o impacto da exposição ao BPA na saúde humana. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA adicionou o BPA à sua lista de preocupação química e desenvolveu um "Plano de ação química" que requer mais testes para o BPA no meio ambiente e recomenda transições mais proativas para produtos mais seguros.

A *European Food Safety Authority* (Autoridade Europeia de Segurança Alimentar) estabeleceu um nível de ingestão diário tolerável (TDI) para o BPA de 0,05 mg kg⁻¹ de peso corporal. Alguns países como Canadá, Dinamarca, França e Brasil proibiram a utilização de mamadeiras de policarbonatos com BPA em sua composição. A Agência Francesa de Segurança Alimentar (AFSA) recomendou um sistema de rotulagem para alertar os consumidores europeus à presença de BPA em recipientes de alimentos. No Brasil, a ANVISA – Agência de Vigilância Sanitária, estabelece o limite de 0,6 mg de BPA por kg de embalagem alimentícia. Segundo a Vigilância Sanitária, dentro deste parâmetro, a substância não oferece risco para a saúde da população. Isso mostra que as agências reguladoras estão preocupadas com os efeitos potenciais do BPA em humanos, o que tem motivado os pesquisadores a

desenvolver metodologias para a detecção e degradação deste composto. Dentre as metodologias desenvolvidas nos últimos anos para a degradação do BPA estão tratamentos sonoquímicos, biológicos, eletroquímico, fotocatalíticos, oxidação química, entre outros^{17,18,19,20,21} e a detecção eletroquímica do BPA tem sido realizada com sucesso utilizando os mais diversos tipos de materiais.

1.3 - Sensores para detecção do BPA e intermediários de reação

Diferentes sensores têm sido reportados na literatura para a determinação do BPA e dos produtos formados após a sua degradação, como a HQ, CC e Phe. Entre os sensores mais empregados estão eletrodos de carbono vítreo modificados com materiais carbonáceos como NTCs, grafeno e pasta de carbono^{22,23,24} e nanopartículas metálicas (MNPs)²⁵.

Um sensor eletroquímico composto de nanofibras de grafeno empilhadas (SGNF) e nanopartículas de ouro (AuNPs) foi utilizado na detecção de BPA. O compósito AuNPs/SGNF mostrou eficiente papel eletrocatalítico para a oxidação do BPA e a corrente de pico aumentou significativamente quando comparado ao carbono vítreo (GC). A oxidação do BPA no eletrodo modificado foi um processo que envolveu quatro elétrons e quatro prótons. Para a determinação do BPA foi utilizada a voltametria linear onde se obteve um limite de detecção de $3,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo desenvolvido apresentou elevada estabilidade²⁶.

O BPA também foi detectado em amostras de leite utilizando um eletrodo GC modificado com grafeno e nanopartículas de ouro. O sensor foi caracterizado por voltametria cíclica de ferricianeto e microscopia eletrônica de varredura, sendo o limite de detecção do BPA foi de $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$. O sensor foi aplicado com sucesso na determinação do BPA em produtos lácteos e a recuperação média foi de 105%²⁷.

A determinação de BPA em amostras de plástico como policarbonato, poliestireno, polipropileno e poli(etileno tereftalato) foi feita utilizando sensor eletroquímico de óxido de grafeno reduzido (rGO), nanopartículas magnéticas (MNPs) e quitosana. Estudos eletroquímicos mostraram que o compósito rGO-MNPs pode diminuir o sobrepotencial de oxidação e aumentar a resposta eletroquímica de BPA devido ao efeito sinérgico do rGO e MNPs. O eletrodo apresentou um limite de detecção do BPA foi de $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, boa estabilidade, reprodutibilidade e seletividade²⁸.

Um sensor eletroquímico baseado em *core-shell* de nanofitas de grafeno (GONRs) e nanotubos de carbono (MWCNT) foi utilizado na determinação de BPA em amostras de água. Comparado com o grafeno, o compósito MWCNT/GONRs tem capacidade de adsorção favorável e propriedades eletrocatalíticas que podem aumentar o sinal de resposta do BPA. O limite de detecção foi de $1,0 \text{ ng L}^{-1}$ utilizando o eletrodo compósito de MWCNT/GONRs. Além de ser muito estável, o eletrodo teve excelente aplicabilidade na determinação do BPA em amostras de água com 94,3 e 106,7% de recuperação²⁹.

Um material híbrido de óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono (CNT) e tertiofeno (TT) foi caracterizado e utilizado na confecção de eletrodo para a detecção de HQ e CC por voltametria cíclica, de pulso diferencial e resposta amperométrica. O compósito apresentou um comportamento distinto na determinação de HQ e CC quando avaliado em soluções com diferentes valores de pH. Os limites de detecção foram $3,5 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$ para HQ e $4,9 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$ para CC. Resorcinol, H_2O_2 e ácido ascórbico não interferiram na determinação de HQ e CC³⁰.

A detecção simultânea de HQ, CC e resorcinol (RS) foi realizada utilizando um sensor eletroquímico baseado em nanotubos de carbono (MWCNTs), *dots* de carbono (CDs) e nafion. O compósito apresentou ótima

condutividade elétrica e a determinação das espécies foi feita por voltametria de pulso diferencial, com limites de detecção de $0,07 \mu\text{mol L}^{-1}$ para HQ, $0,06 \mu\text{mol L}^{-1}$ para CC e $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ para RS. O eletrodo modificado apresentou bons resultados na determinação simultânea das espécies em água de torneira e de rio³¹.

Ampliação da faixa linear, baixos limites de detecção e boa estabilidade foram obtidas com os sensores compósitos de NTCs e MNPs quando aplicados na determinação dos compostos fenólicos em estudo como pode ser observado na Tabela 1.1. Isso se deve as excelentes propriedades catalíticas dos NTCs associada às propriedades únicas das MNPs.

TABELA 1.1 – Comparação de sensores compósitos de NTCs e MNPs aplicados na determinação de HQ, CC e BPA.

Sensor	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			Ref.
	HQ	CC	BPA	HQ	CC	BPA	
PEDOT:PSS–Nafion– SWCNT-COOHs/Au	0,56–50	0,56–70	-	0,20	0,19	-	32
MWCNT-GNPs/GCE	-	-	0,02–20	-	-	0,007	33
PEDOP/MWCNTs- Pd/GCE	0,1–500	0,01–600	-	0,029	0,026	-	34
MWCNT–SbNPs	-	-	0,5–5,0	-	-	0,005	35
Ag/SiO ₂ /MWCNT	1,5–15	1,5–15	-	0,011	0,021	-	36
MWCNT-GNPs/GCE	-	-	0,02–20	-	-	0,007	33
Pt/Gr-CNTs	-	-	0,06–80	-	-	0,01	37
AuNPs/MWCNT/GCE	-	-	0,08–10	-	-	0,003	38

Algumas das principais características dos NTCs e das MNPs na confecção de sensores serão apresentadas a seguir.

1.4 - Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) têm atraído grande interesse desde a sua descoberta por Iijima, em 1991, devido as suas propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas. Essas propriedades incluem estabilidade química e térmica, alta resistência e elasticidade, habilidade em absorver moléculas de gás como nanocapilares, elevada área superficial e boa condutividade elétrica^{39,40}.

O tratamento dos NTCs ou sua funcionalização é uma estratégia empregada para modificar a estrutura química dos nanotubos e melhorar as suas propriedades. Na literatura são encontrados vários procedimentos de funcionalização que, de uma forma geral, são divididos em duas categorias, modificação covalente a partir da formação de grupos funcionais na superfície dos NTCs e modificação por adsorção física de moléculas ou polímeros nas superfícies destes materiais⁴¹.

O tratamento dos NTCs em meio oxidante geralmente é feito com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado. Este procedimento pode levar a abertura das pontas dos tubos, bem como a formação de furos nas paredes laterais, seguida por uma oxidação ao longo das paredes com o lançamento concomitante de dióxido de carbono. Os produtos finais são fragmentos de nanotubos com comprimentos de 100 a 300 nm, cujos final e paredes laterais estão decorados com uma alta densidade de vários grupos contendo oxigênio (principalmente grupos carboxílicos). Sob condições menos vigorosas, tais como funcionalização com solução de ácido nítrico, a diminuição dos tubos pode ser minimizada e a modificação química limita-se na sua maioria à abertura dos planos de borda dos tubos e a formação de grupos funcionais em locais de defeitos ao longo das paredes laterais, (Figura 1.2), mantendo suas propriedades mecânica e eletrônica⁴².

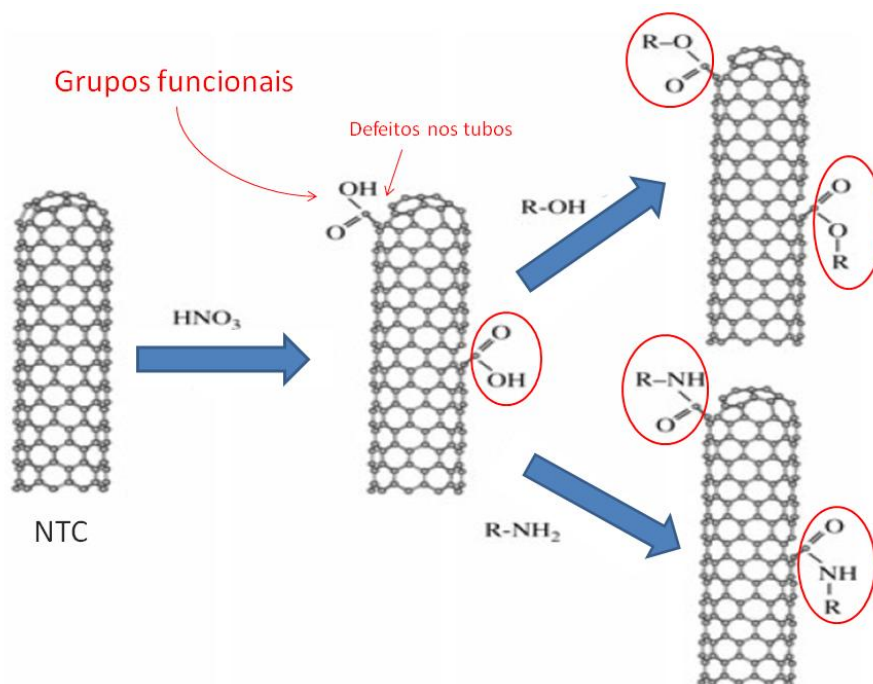


FIGURA 1.2 - Esquema da modificação química de nanotubos por oxidação com ácido nítrico seguido por subsequente esterificação ou amidização dos grupos carboxílicos. Fonte: imagem elaborada pela autora, adaptado de FIGUEIREDO-FILHO ⁴⁹.

Além da funcionalização, os NTCs vêm sendo modificados com diferentes materiais nanoestruturados com a finalidade de aumentar a sua atividade catalítica. Dentre esses estão os polímeros, ftalocianinas, porfirinas e nanopartículas metálicas.

1.5 - Nanopartículas metálicas

Nos últimos anos, diversos materiais nanoestruturados têm sido desenvolvidos e aplicados em estudos eletroquímicos. As nanopartículas (NPs) têm atraído muita atenção devido à sua elevada área superficial, propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas. Desta forma, as nanopartículas estão sendo muito utilizadas na fabricação de sensores ^{43,44} e as mais usadas são as metálicas, especialmente nanopartículas de ouro ⁴⁵, prata ⁴⁶, platina ⁴⁷, e de óxido de metal como ZnO ⁴⁸, NiO ⁴⁹, CuO ⁵⁰ e SnO_2 ⁵¹.

As nanopartículas de óxido de níquel (NiO) destacam-se devido à sua ótima atividade catalítica, alta condutividade e baixo custo^{52,53}.

Vários métodos vêm sendo desenvolvidos para a obtenção de NiO, tais como deposição assistida por ultrassom, pirólise, precipitação química, eletrodeposição e síntese hidrotermal. A eletrodeposição é um dos métodos mais eficaz e mais fácil para preparar nanoestruturas metálicas. Além de sintetizar nanopartículas de metal sobre a superfície de materiais condutores, neste método pode-se controlar o tamanho das nanopartículas pela mudança das condições de eletrodeposição⁵⁴.

Nanopartículas de prata (AgNPs) também têm se destacado e têm sido amplamente aplicadas na confecção de sensores eletroquímicos. Isso se deve ao seu baixo custo em relação a outros materiais nanoestruturados e excelente condutividade⁵⁵. As AgNPs, assim como o NiO podem ser obtidas por diferentes métodos e, geralmente, são depositadas nos substratos por *casting/spin coating* e eletrodeposição⁵⁶.

A combinação de NTCs e nanopartículas metálicas tem sido extensivamente estudada na produção de sensores eletroquímicos porque esta combinação muitas vezes melhora as respostas analíticas devido ao efeito sinérgico produzido pela combinação das propriedades únicas de cada material. Inúmeros compósitos a base de NTCs e NPs foram aplicados na determinação de compostos fenólicos como HQ, CC, BPA e fenóis totais. Os trabalhos mais recentes são apresentados na Tabela 1.1.

Embora hajam vários estudos na literatura que determinem BPA, HQ, CC e Phe usando GCE modificados com NTCs e NPs, ainda há combinações que não foram estudadas, como a utilização de NiO e NTCs na determinação dessas espécies, por exemplo. Além disso, as AgNPs apesar de serem bastante utilizadas em eletrocatalise, geralmente são empregadas com outras nanopartículas, como ouro, polímeros, enzimas e óxidos metálicos

quando combinado aos NTCs na confecção de sensores. Vale ressaltar ainda, que na maioria dos trabalhos, os compostos fenólicos podem ser determinados individualmente ou em pares, e a determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe ainda não foi relatada. Considerando que estas espécies apresentam elevada toxicidade e podem causar danos ao meio ambiente, é muito interessante o desenvolvimento de um sensor capaz de determinar de forma seletiva e simultânea estes compostos fenólicos.

1.6 - Alguns processos de remediação de águas residuárias

Precipitação química, filtração, eletrodeposição, adsorção por troca iônica e sistemas de membranas são alguns dos métodos tradicionais de tratamento de água. Entretanto, estes métodos são muitas vezes lentos ou ineficazes no tratamento de poluentes orgânicos persistentes e requerem etapas posteriores que aumentam o custo do processo⁵⁷.

Por outro lado a aplicação de processos de purificação fotocatalítica heterogênea da água (também conhecido como processo oxidativo avançado “POA”) surgiu como uma nova rota promissora devido à sua eficácia na degradação e mineralização dos compostos orgânicos recalcitrantes e a possibilidade de uso da luz solar no processo. Neste processo ocorre principalmente a geração in-situ de radicais hidroxila que são capazes de conversão de compostos orgânicos tóxicos, incluindo não-biodegradáveis, em produtos finais relativamente inócuos tais como, CO_2 e H_2O , como representado na Figura 1.3⁵⁸.

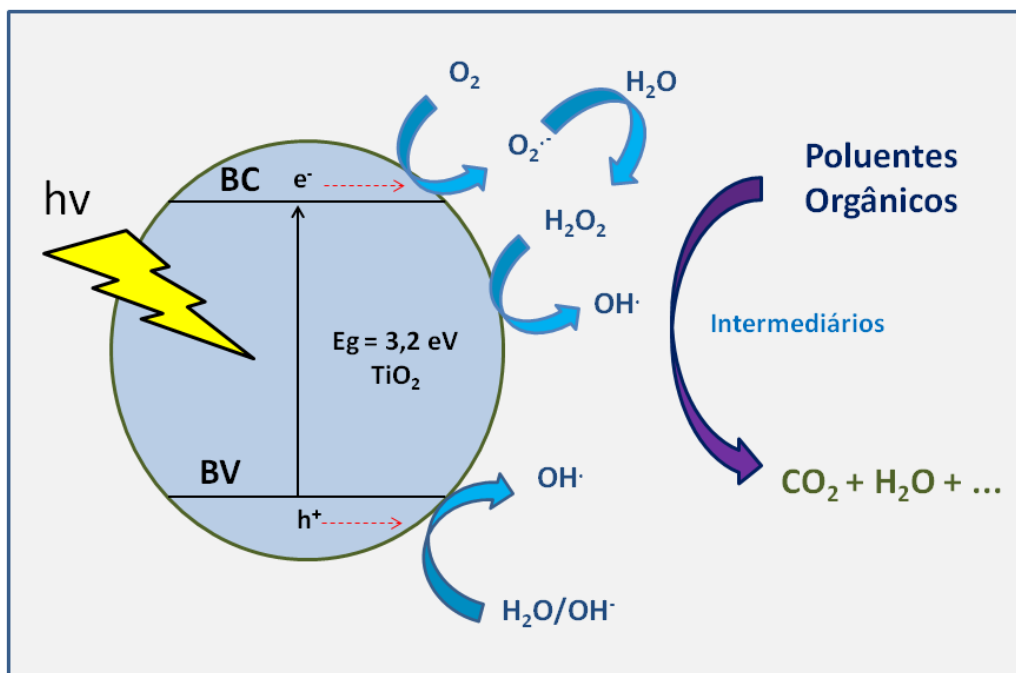


FIGURA 1.3 - Representação esquemática da ação fotocatalítica de TiO_2 sob irradiação de luz. Fonte: imagem elaborada pela autora, adaptado de⁵⁵.

Além do processo de fotocatalise heterogênea, processos eletroquímicos têm sido aplicados na degradação de poluentes emergentes em águas residuais. Dentre os processos eletroquímicos, a oxidação anódica tem atraído considerável atenção na pesquisa⁵⁹. Na oxidação anódica, a eletricidade é usada como fonte de energia e a degradação de compostos orgânicos é realizada sem a adição de outros produtos químicos. O processo é simples e robusto tanto na estrutura quanto no funcionamento. A eficácia da oxidação anódica no tratamento de águas residuais depende, em grande parte, das propriedades dos ânodos e das substâncias orgânicas envolvidas no processo.

Eletrodos tradicionais, como grafite e níquel, não foram considerados eficazes na oxidação anódica de compostos orgânicos. Ânodos dimensionalmente estáveis (DSA) que são preparados pela deposição de uma fina camada de óxidos metálicos sobre uma base de metal, geralmente de titânio, são encontrados e apresentam variados graus de sucesso. A utilização de revestimentos baseado em RuO_2 e IrO_2 não apresentaram uma alta reatividade

para a oxidação de orgânicos. No entanto, eletrodos DSA revestidos com outros materiais, tais como PbO_2 e SnO_2 , obtiveram excelentes resultados na mineralização de compostos orgânicos⁶⁰. Apesar dos bons resultados, a baixa estabilidade e durabilidade desses ânodos têm levantado questionamentos sobre a sua real aplicação.

A fotoeletrocatalise apresenta uma melhora significativa na eficiência do processo de degradação de moléculas orgânicas. Isso se deve à aplicação de um potencial positivo fixo sob irradiação de luz, que retarda a recombinação das cargas do semicondutor e aumenta o tempo de vida do par elétron/buraco, melhorando a eficiência fotocatalítica. Neste processo, os ânodos mais utilizados são materiais semicondutores. Um material que vem apresentando resultados promissores nos processos fotoeletrocatalíticos é o WO_3 .

1.7 - Óxido de tungstênio (WO_3) e cobre (Cu)

O óxido de tungstênio (WO_3) é um importante semicondutor do tipo *n* que tem recebido grande atenção devido à sua aplicação promissora para dispositivos electrocrômicos e fotocromáticos⁶¹, baterias secundárias e fotocatalisadores^{62,63}. Devido a sua capacidade de absorver na região da luz visível, em conjunto com outras propriedades, o WO_3 tem sido aplicado em janelas inteligentes, conversão de energia solar, células de armazenamento, células solares de *water-splitting* e sensores de gás^{64,65,66}. O WO_3 também se destaca por ser um material barato, com elevada estabilidade em soluções aquosas sob condições ácidas, não sofre processos fotocorrosivos e exibe poliformismo⁶⁷.

Devido à facilidade de preparação, o WO_3 foi sintetizado por vários métodos, como decomposição térmica, sol-gel, precipitação ácida, electrospinning, síntese hidrotérmica, entre outros. Várias investigações têm

sido feitas nos últimos anos na aplicação do WO_3 como fotocatalisador devido à sua energia de *band-gap* relativamente estreita (inferior a 3,0 eV)⁶⁸. Os metais de transição se destacam em eletrocatalise devido à presença de elétrons desemparelhados e orbitais *d* não preenchidos, que formam laços com adsorbatos. O WO_3 sozinho apresenta atividade catalítica muito baixa sob irradiação de luz visível. Assim, várias tentativas têm sido feitas para melhorar a atividade fotocatalítica do WO_3 .

A adição de co-catalisadores, tais como Pt, Au, e Ag, aumenta a atividade fotocatalítica do WO_3 ^{69,70,71}. Óxidos e íons metálicos também têm apresentado resultados satisfatórios na atividade fotocatalítica^{72,73,74}.

ARAIS e colaboradores verificaram que uma simples mistura de CuO e CuBi_2O_4 com WO_3 cria um fotocatalisador eficiente para decompor gases voláteis e a adição de Cu (II) na superfície de WO_3 provoca uma melhora significativa na oxidação fotocatalítica sob luz visível de compostos orgânicos. Os compostos de cobre vêm sendo bastante utilizados porque eles podem contribuir para o processo de redução de O_2 , e podem ampliar o comprimento de luz absorvida a partir do UV para a região visível devido a adequação das bordas da banda de condução do CuO e CuO_2 que são -0,96 e -0,22, respectivamente^{75,76}.

Nanobastões de CuO/WO_3 e Pt/WO_3 foram utilizados na degradação fotocatalítica do corante vermelho amarantho ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$) utilizando radiação de luz no visível. Ambos os nanocatalisadores foram preparados pelo método de pirólise de pulverização. O aumento da atividade fotocatalítica foi observada após a adição de CuO e Pt como co-catalisadores. A adição de CuO alterou a morfologia de WO_3 de nanobastões para cubos. Já a adição de Pt não afetou nem a morfologia nem a estrutura cristalina do WO_3 . A melhora fotocatalítica do composto de CuO/WO_3 foi atribuída a eficiente separação de cargas durante a irradiação, em que os elétrons excitados foram

transferidos para o CuO, facilitando a redução de Cu(I) a Cu(II) na superfície do CuO. O oxigênio disponível em solução pode ter oxidado o Cu (I) a Cu (II) e o consumo de elétrons reduziu a recombinação de elétrons/buraco, aumentando assim a eficiência da separação de cargas⁷⁷.

A fim de melhorar a eficiência da separação de carga, os íons de metais de transição como Fe^{3+} e Cu^{2+} foram estudados como captadores de elétrons de TiO_2 e WO_3 . No estudo da fotodegradação de fenol utilizando eletrodos de TiO_2 e WO_3 na presença de Fe^{3+} e Cu^{2+} , verificou-se que o comportamento dos íons são muito dependentes da atividade fotocatalítica do óxido do metal utilizado. Com TiO_2 (anatase e rutilo), todos os perfis de tempo de degradação de fenol na água sob irradiação ultravioleta seguiram uma equação de velocidade de primeira ordem. Na adição de Cu^{2+} , a degradação de fenol em TiO_2 e WO_3 também seguiu a cinética de primeira ordem. Na adição de Fe^{3+} , a velocidade inicial de degradação do fenol foi aumentada, mas apenas as reações no TiO_2 seguiram uma cinética de primeira ordem após meia hora. As constantes de velocidade para a degradação de fenol na presença de Cu^{2+} ou Fe^{3+} foram maiores do que na ausência dos íons metálicos. A adição dos íons também aumentou a degradação de fenol sob irradiação de luz visível quando se utilizou o WO_3 . No entanto, a coleta de elétrons do TiO_2 e WO_3 é melhor com íons de Fe^{3+} quando comparados aos íons Cu^{2+} , e eles são melhores que o O_2 ⁷⁸.

Nanobastões de WO_3 dopados com CuS foram sintetizados por um processo hidrotérmal e utilizados como fotocatalisadores. O desempenho fotocatalítico do compósito sintetizado foi avaliado pela fotodegradação de azul de metileno (MB) sob irradiação de luz visível. Os melhores resultados para a fotodegradação do MB foi obtido com o catalisador 10%CuS- WO_3 . A elevada atividade fotocatalítica observada com a adição de CuS- WO_3 é devida à absorção prolongada da luz na região visível e também devido à reduzida recombinação fotoinduzida dos portadores de carga⁷⁹.

WO₃ e o Cu estão sendo amplamente utilizados na degradação de poluentes orgânicos devido as suas propriedades catalíticas, no entanto, ainda não há trabalhos na literatura que utilizem a combinação destes compostos em um ensaio fotocatalítico para a degradação do BPA. Desta forma, eletrodos de filme de WO₃ dopados com Cu foram desenvolvidos e aplicados na fotodegradação do BPA e os resultados obtidos foram promissores.

1.8 - Estado da arte de degradação do BPA

Diferentes métodos vêm sendo desenvolvidos e aplicados para a degradação do BPA e os ensaios fotocatalíticos têm se destacado devido a sua alta eficiência e facilidade.

Na literatura a degradação do BPA por fotoeletrocatalise, fotocatalise e oxidação eletroquímica foi investigada utilizando-se como anodo fotocatalítico um filme TiO₂/ITO, preparado pelo método sol gel. As reações fotocatalíticas foram induzidas com radiação solar com aplicação simultânea de uma densidade de corrente de 0,04 – 0,32 mA cm⁻². Os experimentos foram feitos com concentrações iniciais de BPA de 100 a 300 µg L⁻¹, com pH da solução entre 1 e 9 e dois diferentes eletrólitos, HClO₄ e NaCl. A degradação do BPA aumentou com a aplicação da corrente em condições fortemente ácidas e na presença do eletrólito suporte NaCl. A degradação completa foi observada entre 60 min a 90 min⁸⁰.

Eletrólises a correntes constantes foram realizadas em reator do tipo filtro-prensa com um ânodo de diamante dopado com boro (Nb/BDD) para investigar o efeito da vazão, temperatura, pH, densidade de corrente e adição de NaCl sobre a demanda química de oxigênio (DQO) para a degradação de 150 mg L⁻¹ solução de BPA. Apenas a vazão, temperatura e densidade de corrente afetaram significativamente a redução de DQO. No entanto, a 25 °C, a adição de NaCl aumentou de forma significativa a taxa de redução de DQO em

30 mA cm⁻², mas nenhum efeito foi observado em 6,5 mA cm⁻². Sob condições hidrodinâmicas otimizadas, a melhor condição em termos de eficiência da corrente e o consumo de energia ocorre a 6,5 mA cm⁻² e 7,0 L min⁻¹, na ausência de NaCl, quando apenas 1,7 A h L⁻¹ é necessário para atingir uma redução de 90 % de DQO. Quando eletrólises comparativas foram realizadas a 25 ° C e 30 mA cm⁻², utilizando Nb/BDD , Ti-Pt/β-PbO₂ , e ânodos de TiO₂-RuO₂, o ânodo Nb/BDD sempre apresenta o melhor desempenho, na ausência ou presença de NaCl . O desempenho de oxidação atingido com o ânodo Nb/BDD usando o reator de filtro-prensa é significativamente melhor do que os previamente relatados na literatura para a degradação do BPA usando células eletroquímicas convencionais⁸¹.

A oxidação eletroquímica do BPA usando eletrodos de grafite foi investigada e os efeitos do tipo e concentração do eletrólito de suporte, pH inicial e a densidade de corrente aplicada sobre o desempenho do processo foram examinados. Durante a eletrólise, a concentração de BPA foi monitorada e determinada utilizando espectros UV-vis, DQO e consumo de energia. NaCl foi considerado como o melhor eletrólito suporte entre os eletrólitos utilizados neste estudo. Um pH 5,0, concentração de 0,01 a 0,1 mol L⁻¹ de eletrólito suporte e densidades de corrente de 4 a 20 mA cm⁻² facilitaram o processo de oxidação. A remoção de DQO máximo de 78,3 % foi obtida sob as condições experimentais ótimas, como a concentração de NaCl de 0,05 mol L⁻¹, a densidade de corrente aplicada de 12 mA cm⁻², o pH inicial de 5,0 e o tempo de eletrólise de 120 minutos⁸².

Nanobastões de TiO₂-Cu foram utilizados na degradação fotocatalítica de BPA na presença de luz visível e ultra violeta (UV). Método sol-gel assistido por microndas e redução química foi utilizado na confecção do compósito de nanobastões de TiO₂-Cu. O compósito apresentou excelente atividade fotocatalítica para a fotodegradação do BPA sob irradiação de luz UV

e visível. Os resultados mostraram a viabilidade da utilização deste compósito na degradação fotocatalítica do BPA em tratamentos de águas residuais⁸³.

Diferentes fases de TiO_2 (anatase, rutilo e broquita) foram analisadas na degradação fotocatalítica do BPA. Os resultados mostraram que a remoção do BPA é fortemente afetada pela morfologia do catalisador, tamanho do cristal e estrutura e área superficial específica. A maior mineralização do BPA foi obtida com o catalisador nanocompósito de TiO_2 - B/anatase nanotubular. Quando as partículas de anatase e rutilo são fisicamente misturadas ocorreu um efeito benéfico adicional na degradação do BPA⁸⁴.

Um eletrodo nanotubular de TiO_2 (NTA) foi desenvolvido e aplicado na degradação fotoeletrocatalítica do BPA. Os eletrodos foram preparados pela anodização eletroquímica de folhas de titânio, formando nanotubos com 150 nm de diâmetro. Os efeitos do eletrólito suporte, pH, potencial aplicado e a concentração do BPA foram avaliados e nas melhores condições (0,1 mol L⁻¹ de Na_2SO_4 , pH 6, +1,5 V sob irradiação UV), 100% de mineralização do BPA foi alcançada após 180 minutos de tratamento⁸⁵.

A oxidação Fenton heterogênea de BPA foi realizada usando Fe_3O_4 suportada em nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT). O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ promoveu elevada remoção de BPA, cerca de 97% em 6 horas de análise. Os produtos de oxidação e intermediários formados na oxidação Fenton do BPA não apresentaram toxicidade biológica⁸⁶.

Produtos de degradação formados na fotocatalise e fotólise UV do BPA com TiO_2 foram detectados e comparados. Cinco novos intermediários foram identificados e foi observado que a oxidação direta dos buracos formados foi responsável para a transformação de BPA em produtos como quinona e catecol. A fotólise UV direta produziu dois derivados de catecol com baixa atividade disruptora endócrina em comparação com o BPA. Mineralização

completa do BPA só foi observada com fotocatalise em TiO_2 , no entanto, foi acompanhada da formação de intermediários genotóxicos⁸⁷.

Além dos métodos de remediação, alguns mecanismos de oxidação do BPA vêm sendo propostos na literatura nos diferentes meios estudados. Geralmente, estes mecanismos são muito complexos e envolvem inúmeras etapas, desde a formação de intermediários até a sua completa mineralização.

A decomposição do BPA em meio aquoso utilizando processo foto-Fenton produziu seis tipos de produtos intermediários: *p*-hidroquinona, 4-hidroxiacetofenona, 4-isopropilfenol, 4-(1-hidroxi-1-metil-etil)-fenol, 4-isopropenilfenol e fenol, que foram mineralizados ao final de 36 h de reação, como pode ser observado na Figura 1.4⁸⁸.

***Intermediários Identificados**

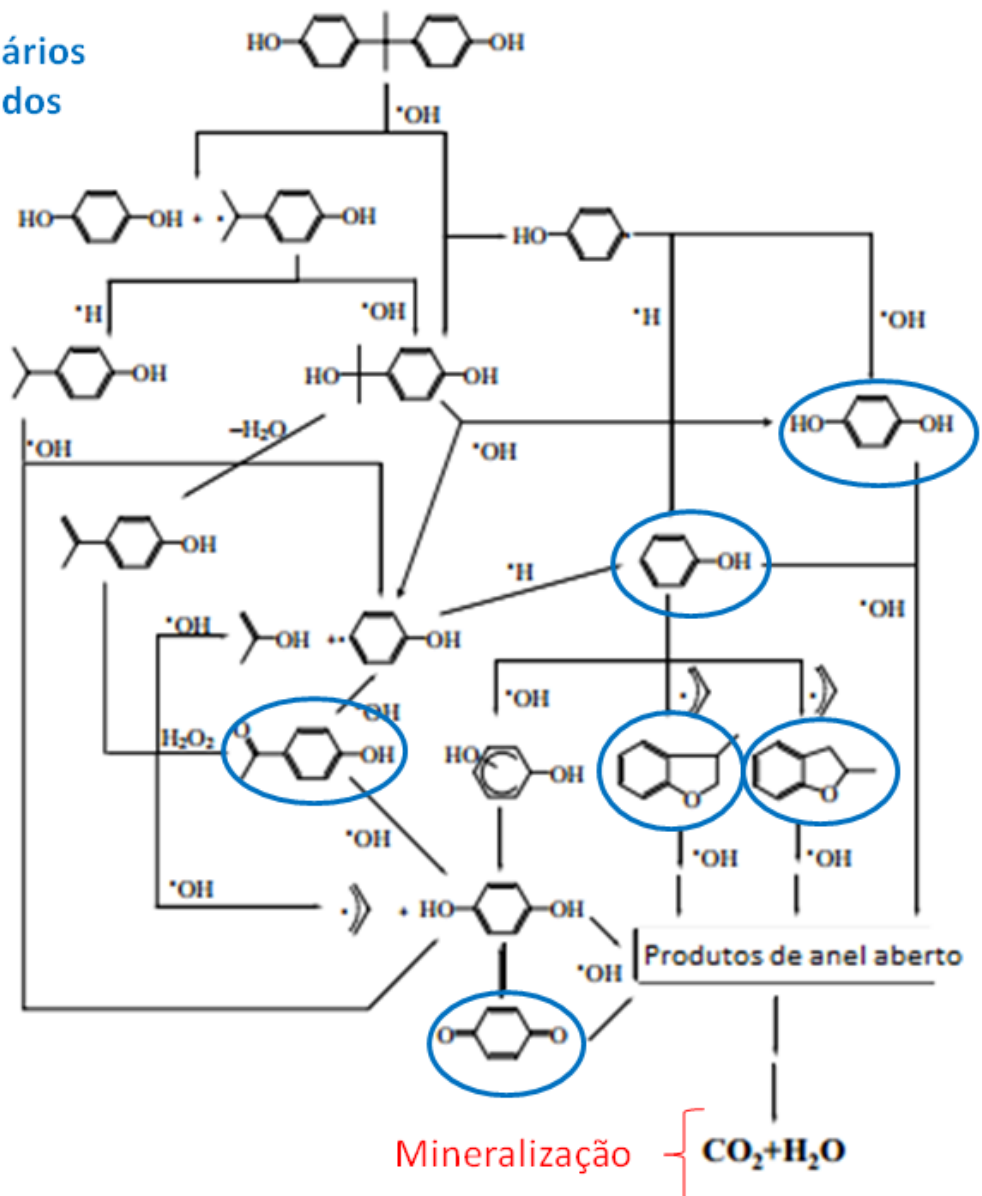


FIGURA 1.4 - Mecanismo proposto para a degradação do BPA usando processo foto-Fenton. Adaptado de WIDIYANDARI⁷⁷.

A degradação sonoquímica do BPA em atmosfera de ar com diferentes frequências também foi estudada. Durante a irradiação ultrassônica, alguns intermediários aromáticos foram formados, tais como benzoquinona, fenol, catecol e hidroquinona e a clivagem dos anéis aromáticos produziram ácidos orgânicos e formaldeído, (Figura 1.5)⁸⁹.

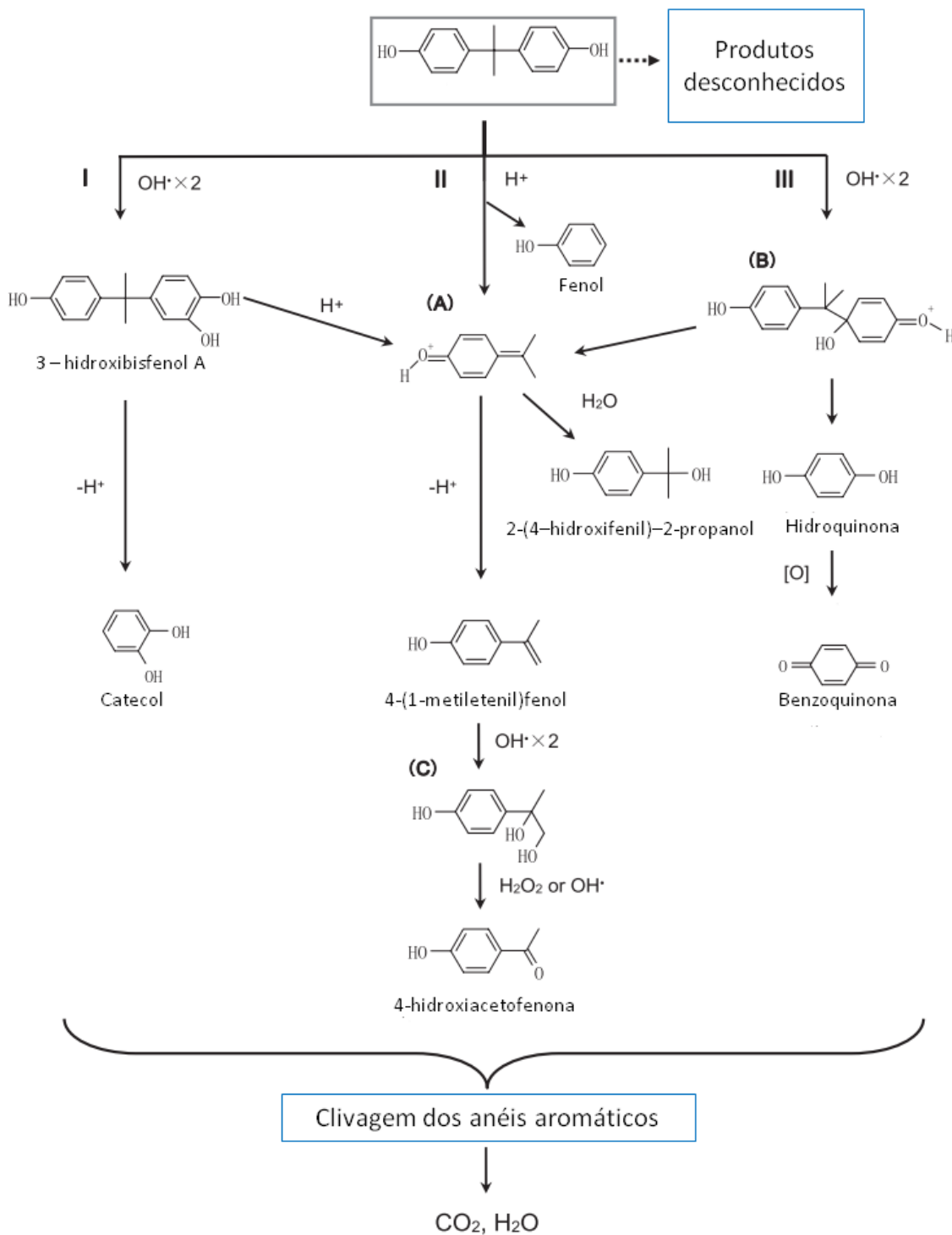


FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a degradação do BPA por irradiação ultrassônica. Adaptado de WAN⁷⁸.

Foi investigada a degradação eletroquímica do BPA com eletrodo de titânio modificado com PbO_2 e líquido iônico. Intermediários aromáticos e alguns ácidos alifáticos de cadeia curta resultantes da clivagem aromática foram

identificados, incluindo ácido málico, cítrico, tartárico, acético e ácido fórmico, (Figura 1.6)⁹⁰.

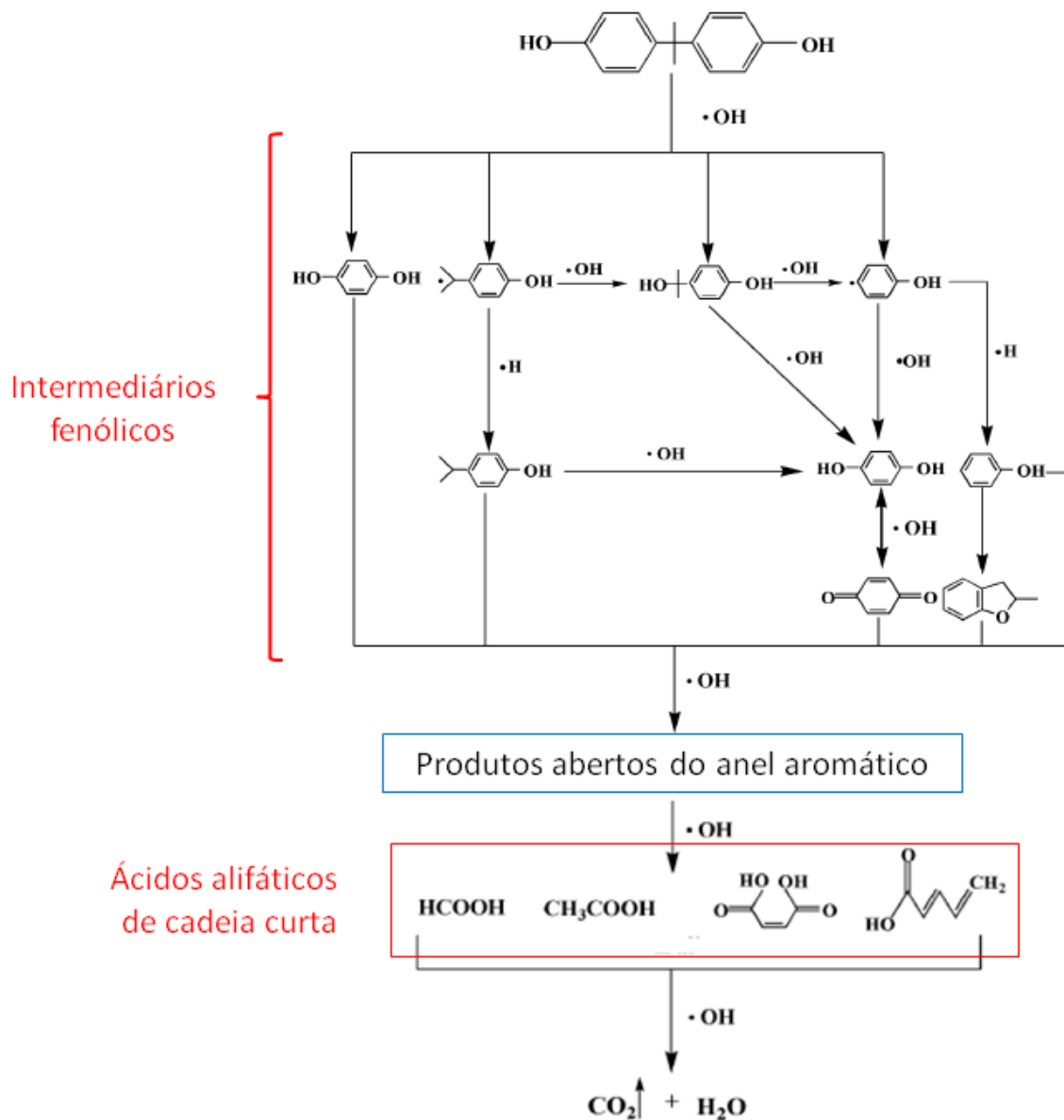


FIGURA 1.6 - Mecanismo proposto para a degradação do BPA por irradiação ultrassônica. Adaptado de THEERTHAGIRI⁷⁹.

Diferentes anodos (Ti/SnO_2 , Ti/IrO_2 e Ti/PbO_2) foram utilizados na degradação eletrocatalítica do BPA. Maior eficiência de degradação foi obtido com Ti/PbO_2 . A eletrólise foi realizada aplicando-se 2,0 A durante 100 minutos na presença de $250 \text{ mg de Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$. Durante a eletrólise, vários intermediários

de reação foram formados e identificados e, ao final de 100 minutos, houve a conversão do BPA a CO_2 e H_2O , (Figura 1.7) ⁹¹.

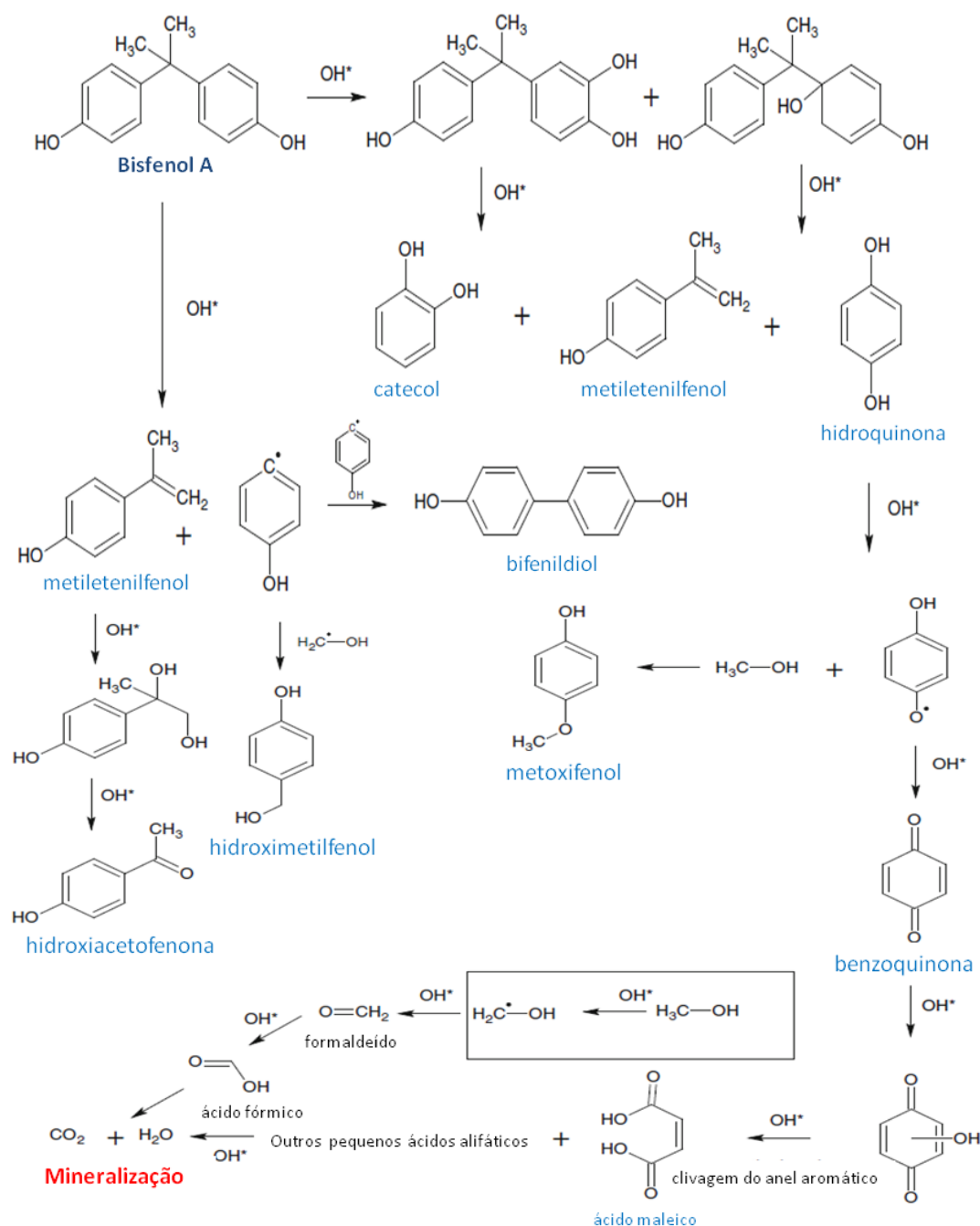


FIGURA 1.7 - Mecanismo proposto para a oxidação do BPA em eletrodo Ti/PbO_2 . Adaptado de DASKALAKIA ⁸⁰.

Na degradação do BPA são comumente formados compostos aromáticos intermediários, tais como fenol, hidroquinona, *p*-benzoquinona, catecol, dentre outros. Estes intermediários fenólicos geralmente são mais

tóxicos que o BPA e podem contribuir com um aumento na atividade estrogênica secundária para a fauna aquática, além de problemas graves ao ser humano.

A exposição ao fenol rapidamente leva a paralisia do sistema nervoso central e uma diminuição acentuada da temperatura do corpo. Além disso, pode causar aborto⁹². Estudos mostram que a HQ tem potencial cancerígeno e pode causar ocrinose exógena, uma doença que provoca o aparecimento de pigmentos azul sobre a pele⁹³. Exposição prolongada ao CC, bem como outros compostos fenólicos pode ter efeito carcinogênico. Além disso, apresenta um forte fator de supressão do sistema nervoso central em humanos e em ambientes aquáticos, é altamente corrosivo para os olhos e mucosas⁹⁴. Por isso, o monitoramento destes compostos fenólicos nos ensaios de degradação do BPA é muito importante, uma vez que é possível analisar a eficiência de degradação e comprovar a eliminação destas espécies durante as eletrólises.

Capítulo 2 – OBJETIVOS

2 -OBJETIVOS

Diante dos problemas ambientais e toxicológicos que os interferentes endócrinos podem causar, principalmente o BPA, e das vantagens de se utilizar a fotoeletrocatalise para a remediação de águas residuais, os objetivos desta tese foram:

- desenvolver sensores à base de nanotubos de carbono para a detecção do BPA e possíveis intermediários de reação, tais como HQ, CC e Phe. Após o desenvolvimento dos sensores, utilizá-los no monitoramento do decaimento da concentração do BPA e da formação de intermediários de reação utilizando voltametria cíclica para observar os picos de oxidação e redução formados durante os ensaios de degradação.
- desenvolver e caracterizar materiais compósitos de semicondutores na forma de filmes para a confecção de anodos e aplicá-los na degradação fotoeletrocatalítica do BPA.

Capítulo 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, reagentes, soluções, eletrodos, células eletroquímicas e os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento desta tese de doutorado. Com o objetivo de facilitar a leitura, serão apresentados separadamente os detalhes experimentais sobre os sensores eletroquímicos, onde será descrito o procedimento experimental para a confecção e utilização dos sensores eletroquímicos desenvolvidos para a determinação do BPA e seus intermediários de reação. Em seguida serão descritos a confecção e utilização dos eletrodos desenvolvidos e utilizados na fotodegradação do BPA.

3.1 - SENSORES ELETROQUÍMICOS

3.1.1 - Instrumentação

Para as medidas voltamétricas foi utilizado um potenciostato/galvanostato da Autolab, acoplado a um microcomputador operando com software de processamento de dados GPES, versão 4.9.006, Eco Chemie.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um canhão de elétrons (FEG–SEM), FEG-Zeiss modelo Supra 35 VP (Zeiss), equipado com detector secundário de elétrons de alta definição operando a 6 kV e resolução 3,8 nm.

As medidas de pH das soluções foram feitas com um pHmetro da Denver Instrument, modelo UltraBasic. As pesagens foram feitas utilizando-se uma balança analítica da Denver Instrument, modelo APX – 200, com precisão de $\pm 0,01$ g. Para a homogeneização das dispersões dos NTCs foi utilizado um banho de ultrassom UNIQUE, modelo Maxiclean 1450.

3.1.2 -Eletrodos e célula eletroquímica

3.1.2.1 - Eletrodos de trabalho

Neste trabalho foram utilizados eletrodos de carbono vítreo (GCE) sem e com modificação com nanotubos de carbono (MWCNT/GCE), nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de níquel (NiO/MWCNT/GCE) e nanotubos de carbono e nanopartículas de prata (AgNPs/MWCNT/GCE).

Inicialmente, foi feita a etapa de limpeza e condicionamento do GCE de disco ($\Phi = 5,0$ mm). A limpeza consistiu em lixamento do eletrodo em lixas d'água de diferentes granulações para uniformizar a superfície do mesmo, seguida de polimento em feltro umedecido em suspensão de alumina $0,3 \mu\text{m}$. Posteriormente o eletrodo foi limpo em um banho de ultrassom e banho de água ultrapura por 5 min. O eletrodo polido e limpo foi imerso em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e aplicado um potencial de $+1,5 \text{ V}$ e de $-1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl por 60 s cada. Em seguida, foram feitas voltametrias cíclicas entre os potenciais de $-1,0 \text{ V}$ e $+1,0 \text{ V}$ até obter uma resposta reproduzível.

Após a etapa de limpeza e condicionamento do eletrodo, foi feita a deposição do filme de nanotubos de carbono e nanotubos de carbono modificados com as nanopartículas metálicas.

3.1.2.2 - Eletrodos de referência e auxiliar

O eletrodo de referência utilizado nas medidas voltamétricas foi de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$). Esse eletrodo foi confeccionado a partir do recobrimento de um fio de prata com $\text{AgCl}_{(s)}$ por anodização em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl aplicando-se $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ de corrente por 30 min. Após lavagem com água, o fio de Ag recoberto foi introduzido em uma camisa de tubo de vidro com um fio de Pt na ponta, contendo solução de $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e deixado em repouso por alguns dias antes de sua utilização.

O eletrodo auxiliar utilizado nas medidas voltamétricas foi um fio de Pt helicoidal, soldado a um fio de cobre para o contato elétrico. O conjunto foi fixado a um tubo de vidro de borossilicato.

3.1.2.3 - Célula eletroquímica

Os experimentos voltamétricos foram feitos à temperatura ambiente (25° C) sem desaeração da solução, em uma célula eletroquímica de vidro *Pyrex* com capacidade para 20 mL, equipada com uma tampa em Teflon[®] contendo orifícios para o posicionamento dos eletrodos de trabalho, referência e eletrodo auxiliar, e entrada e saída de gás. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema da célula eletroquímica utilizada.

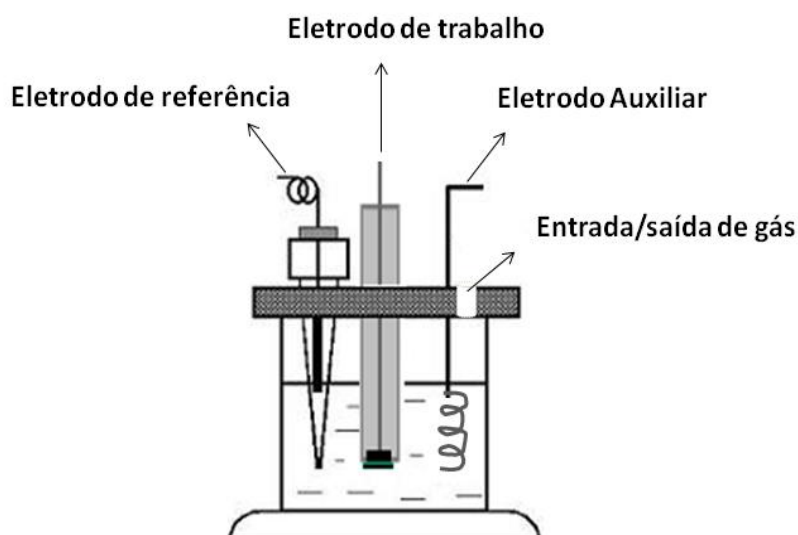


FIGURA 3.1 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica.

3.1.3 - Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na confecção e aplicação dos sensores foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Na Tabela 3.1 encontram-se todos os reagentes, bem como procedência e pureza.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados para a confecção dos sensores.

Reagentes	Procedência	Pureza
Álcool polivinil	Vetec	99%
Bisfenol A	Sigma – Aldrich	99%
Borohidróxido de sódio	Sigma – Aldrich	98%
Catecol	Sigma – Aldrich	99%
Cloreto de potássio	Synth	99%
Dimetilformamida	J. T. Baker	99,9%
Fenol	Sigma – Aldrich	99%
Fosfato de sódio dibásico	Synth	99%
Fosfato de sódio monobásico	Vetec	98%
Hidroquinona	Sigma – Aldrich	99%
Hidróxido de sódio	Synth	98%
MWCNT1 (d = 110 – 170 nm e c = 5 – 9 µm)	Sigma – Adrich	90%
MWCNT2 (d = 20 – 40 nm e c = 5 – 15 µm)	NTP – China	95%
Nitrato de níquel	Vetec	97,0%
Nitrato de prata	Synth	99%
Reagentes	Procedência	%(m/m)
Ácido clorídrico	Synth	37%
Ácido nítrico	Synth	65%
Ácido sulfúrico	Quemis	98%

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água purificada em um sistema Milli-Q Gradient da Millipore (resistividade 18,2 MΩ cm).

A solução de ácido nítrico (HNO₃) 5,0 mol L⁻¹ foi preparada diluindo-se volume apropriado desse ácido em água. A solução sulfonítrica

(3H₂SO₄:1HNO₃) foi preparada misturando-se 3 partes de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a uma parte de HNO₃ (v:v).

Para a eletrodeposição de nanopartículas de óxido de níquel, foram preparadas soluções de nitrato de níquel em solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0. A solução de tampão acetato foi preparada dissolvendo-se quantidades adequadas de H₃CCOOH e H₃CCOONa em água. Para a passivação das nanopartículas de óxido de níquel foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹.

As soluções tampão fosfato (PBS) 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas dissolvendo-se quantidades necessárias de Na₂HPO₄ e NaH₂PO₄ em água. O valor do pH das soluções tampão foi ajustado utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹.

As soluções estoque padrão dos analitos BPA, HQ, CC e Phe 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ em água foram preparadas minutos antes das medidas. Diluições adequadas destas soluções foram realizadas em PBS para as medidas eletroquímicas.

3.1.4 - Procedimento experimental

3.1.4.1 - Funcionalização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram funcionalizados utilizando-se uma solução de ácido nítrico 5,0 mol L⁻¹ e uma solução sulfonítrica concentrada (3H₂SO₄:1HNO₃). Foram misturados 100 mg de MWCNT com 50 mL de ácido nítrico 5,0 mol L⁻¹. Esta mistura foi agitada por 12 horas a temperatura ambiente e posteriormente foi feito o processo de filtração dos NTCs, lavagem com água ultrapura e secagem em estufa por 12 horas a 70°C. O mesmo procedimento foi feito para a funcionalização dos NTCs com solução sulfonítrica concentrada (3H₂SO₄:1HNO₃).

Após a funcionalização foi preparada uma mistura de 1,0 mg de MWCNT com 1,0 mL de dimetilformamida (DMF) e deixou-se em banho de ultrassom por 30 minutos até a formação de uma suspensão homogênea.

3.1.4.2 - Confeção dos eletrodos modificados

Sensor de MWCNT/GCE

Após a etapa de limpeza e condicionamento do GCE, 10 μL da suspensão de MWCNTs foi gotejada sobre a superfície do GCE e a secagem do filme foi feita a temperatura ambiente em um dessecador. Assim, foi obtido o sensor MWCNT/GCE.

Sensor de NiO/MWCNT/GCE

Nanopartículas de óxido de níquel (NiO) foram incorporadas ao eletrodo GC modificado com MWCNTs (MWCNT/GCE) por eletrodeposição. A eletrodeposição foi feita por voltametria cíclica, variando-se o número de ciclos (40, 60 e 100 ciclos) entre 0 V e 0,8 V com uma velocidade de 100 mV s^{-1} em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,0 contendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (2,0, 4,0, 8,0 e 10,0 mmol L^{-1}). Depois foi feita a eletrodissolução e passivação de uma camada de NiO no eletrodo ciclando-se 40 vezes entre 0 V e 0,65 V com uma velocidade de 100 mV s^{-1} em uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} , obtendo-se assim o sensor de NiO/MWCNT/GCE.

Sensor de AgNPs/MWCNT/GCE

O sensor MWCNT/GCE modificado com nanopartículas de prata (AgNPs) foi obtido por eletrodeposição usando voltametria cíclica. Inicialmente foi preparada uma solução de nanopartículas de prata pela mistura de 45 mmol L^{-1} de álcool polivinil (PVA), 79 mmol L^{-1} de nitrato de prata em 10 mL de borohidróxido de sódio⁹⁵. Foram feitos 10 ciclos entre -0,2 V e 0,4 V a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em uma solução da mistura de 3 mL da

solução coloidas de AgNPs e 22 mL de KCl 0,1 mol L⁻¹. Assim o sensor AgNPs/MWCNT/GCE foi obtido pela eletrodeposição das AgNPs sobre os NTCs.

3.1.4.3 - Caracterização morfológica e estrutural dos sensores

Para a visualização dos desbloqueios do plano de borda dos MWCNTs, diminuição do diâmetro e comprimento dos tubos, fraturas no corpo dos tubos, além da visualização da morfologia dos compósitos de NiO/MWCNT e AgNPs/MWCNT, foram feitas análises de microscopia dos MWNTCs antes e após a etapa de funcionalização e com a modificação com nanopartículas metálicas.

A técnica utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura acoplada a um canhão de elétrons (FEG – SEM). Para a análise dos diferentes nanotubos de carbono, as amostras foram preparadas a partir do gotejamento da suspensão de MWCNTs funcionalizados e MWCNTs não funcionalizados em uma placa de carbono vítreo. Os filmes foram secos durante 12 horas antes da análise. Para as amostras de NiO/MWCNT e AgNPs/MWCNT as placas de carbono vítreo contendo filmes de MWCNTs passaram pela etapa de eletrodeposição nas condições descritas na sessão 2.1.4.2.

3.1.4.4 - Técnicas eletroquímicas de análise

Neste trabalho foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC) para a caracterização dos sensores desenvolvidos e para estudar o comportamento voltamétrico dos analitos (BPA, HQ, CC e Phe). As técnicas de voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (SWV) foram utilizadas na determinação eletroquímica individual e simultânea das moléculas estudadas.

Otimização dos parâmetros de VPD e SWV

Com o objetivo de obter a melhor resposta para o BPA e seus produtos de degradação, os parâmetros físicos da técnica de VPD (velocidade (v), amplitude de potencial (a) e tempo de modulação do pulso (t)) e da técnica de SWV (frequência de aplicação de pulsos de potencial (f), amplitude do pulso (a) e o incremento de varredura (ΔE_s)) foram avaliados. Para VPD, estudou-se a velocidade de varredura de 10 a 100 mV s⁻¹, a amplitude de 10 a 100 mV e o tempo de modulação do pulso de 1 a 10 mV. Para SWV, estudou-se a frequência variando de 10 a 100 Hz, a amplitude de 10 a 100 mV e o ΔE_s de 1 a 10 mV

Após a otimização dos parâmetros, as curvas analíticas foram obtidas pelo método de adição de padrão, onde foram feitas adições de alíquotas de uma solução padrão dos analitos na célula eletroquímica. Após cada adição os voltamogramas foram obtidos.

Estudo do limite de detecção dos métodos e recuperação dos analitos

O limite de detecção (LD) foi calculado de acordo com as recomendações da IUPAC⁹⁶. Neste caso o LD foi estimado com base na relação de 3 vezes o desvio padrão do sinal de dez voltamogramas cíclicos do branco (solução de eletrólito suporte) pela inclinação da curva analítica.

O estudo de recuperação dos analitos foi feito pela adição de duas concentrações diferentes de soluções padrão a uma solução de amostra de água. A partir de curvas analíticas, descontou-se o valor encontrado pela equação da curva do valor inicial, obtendo-se o valor recuperado frente ao padrão adicionado.

3.2 - ELETRODOS PARA FOTODEGRADAÇÃO DO BPA

3.2.1 -Instrumentação

Para as medidas de eletrólise foi utilizado um potenciostato/galvanostato da Autolab, acoplado a um microcomputador

operando com software de processamento de dados GPES, versão 4.9.006, Eco Chemie. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

As análises fotocalíticas foram feitas utilizando um simulador solar da New Port[®] Oriel Instruments USA, modelo 69907-0150, Lamp. Power 50-500 W modelo 6692, 1.5 G lens. As fotodegradações foram realizadas em uma caixa preta com uma lâmpada convencional de vapor de mercúrio (HQI-TS Osram, 150 W) e um agitador magnético.

As medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro ultravioleta visível (UV-Vis) Cary 5G/UV-Vis-NTR Varian, EL 96023098.

Para a análise da matéria orgânica mineralizada durante os experimentos fotoeletrocatalíticos foram feitas medidas de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono da GE Analytical Instruments, Innovox laboratory com amostrador da AutoSampler GE.

3.2.2 -Eletrodos e célula eletroquímica

3.2.2.1 - Eletrodos de trabalho

Neste trabalho foram utilizados eletrodos de óxido de tungstênio (WO_3) e óxido de tungstênio dopado com cobre ($\text{WO}_3\text{-Cu}$) na fotodegradação do BPA. Os óxidos de tungstênio foram obtidos pelo método sol-gel modificado.

3.2.2.2 - Eletrodo de referência e auxiliar

O eletrodo de referência utilizado nas eletrólises foi o eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado). A confecção deste eletrodo foi descrita anteriormente, com a diferença de deixar o fio de prata recoberto com $\text{AgCl}_{(s)}$ em repouso em uma solução saturada de KCl.

O eletrodo auxiliar utilizado nas eletrólises foi uma placa de platina de $1,0 \times 1,5 \text{ cm}^2$ soldada em um fio de cobre para o contato elétrico e fixado a um tubo de vidro de borossilicato.

3.2.2.3 - Célula eletroquímica

Nos experimentos fotocatalíticos foram utilizadas duas células eletroquímicas diferentes. Para as medidas de fotocorrente, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro Pyrex[®] com capacidade para 30 mL com duas janelas de quartzo nas laterais, equipada com uma tampa de Teflon[®].

A fotodegradação do BPA com os eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ foi feita em uma célula eletroquímica convencional de vidro com capacidade para 80 mL contendo orifícios e uma tampa de Teflon[®] para a entrada e saída de gás e o acoplamento dos eletrodos. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma caixa preta para evitar fontes externas de radiação.

3.2.3 - Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na etapa de degradação do BPA foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Na Tabela 3.2 encontram-se os reagentes, bem como procedência e pureza utilizados nesta etapa.

TABELA 3.2 - Reagentes utilizados na etapa de fotodegradação.

Reagentes	Procedência	Pureza
Etilenoglicol	Panrea	99,5
Polietileglicol (PEG 300)	Sigma – Aldrich	99,0%
Sulfato de cobre	Reagen	99%
Sulfato de sódio	J. T. Baker	99%
Tungstato de amônio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$	Sigma – Aldrich	99%

Todas as soluções aquosas utilizadas nas fotocátalises foram preparadas com água purificada em um sistema Milli-Q Gradient da Millipore (resistividade 18,2 MΩ cm). Foram preparadas soluções de sulfato de sódio (Na₂SO₄) 0,5 mol L⁻¹ com pHs de 3, 5, 8 e 11.

As soluções de BPA com diferentes concentrações (10, 20, 30, 60 e 100 mg L⁻¹) em eletrólito suporte Na₂SO₄ foram preparadas diariamente. Diluições adequadas destas soluções foram realizadas em solução de Na₂SO₄ para as medidas espectrofotométricas e em PBS para as medidas eletroquímicas.

3.2.4 - Procedimento experimental

3.2.4.1 - Síntese sol-gel para obtenção do WO₃ e WO₃-Cu

Os filmes de WO₃ foram produzidos a partir de um método sol gel modificado. Para isso, utilizou-se como precursor tungstato de amônio [(NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆] dissolvido em 1,0 mL de etilenoglicol e sonificado por 15 min. Posteriormente adicionou-se a essa suspensão 4,0 mL de polietileglicol (PEG 300) para obter a concentração final de 0,02 mol L⁻¹ e esta mistura foi sonificada por 30 min até a obtenção de uma suspensão branca. A suspensão foi utilizada na confecção dos eletrodos de WO₃. Para a obtenção do eletrodo de WO₃ modificado com cobre, foi feito o mesmo procedimento descrito anteriormente, adicionando à suspensão CuSO₄ · 5H₂O nas proporções de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/m).

Os eletrodos de WO₃ foram obtidos pela deposição da suspensão precursora sobre substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com a dispersão de um volume de 5,0 μL e área de deposição de 1,0 cm². Após cada deposição os filmes foram levados ao forno à 200 °C para secagem de cada camada durante 20 minutos. A calcinação foi realizada à temperatura de 500 °C por 5 h em atmosfera de ar e após esse processo foram obtidos filmes com

coloração amarela. Os filmes de WO_3 dopados com Cu foram confeccionados utilizando o mesmo procedimento.

3.2.4.2 - Análise da atividade fotocatalítica dos eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$

Medidas fotoeletroquímicas dos eletrodos WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ foram realizadas em uma célula eletroquímica com volume de 70 mL de compartimento único contendo eletrólito Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram iluminados na frente e no verso por um simulador solar e as medidas de fotocorrente foram feitas por voltametria cíclica num intervalo de 0,0 a +1,5 V com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Os experimentos de degradação do BPA com os eletrodos de filme de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ foram feitos em uma caixa preta com iluminação com uma lâmpada convencional de 150 W. Foram utilizadas 70 mL de soluções de BPA 60 mg L^{-1} em solução Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o acompanhamento da degradação e a formação de intermediários de reação foi feita por medidas espectrofotométricas e voltametria cíclica utilizando o sensor de NiO/MWCNT/GCE desenvolvido neste trabalho. Foi avaliado o efeito do pH do eletrólito, a concentração do BPA, a concentração de peróxido e a densidade de corrente aplicada.

A mineralização do BPA foi avaliada por medidas de COT durante os experimentos de degradação fotoeletroquímica, onde foram coletadas alíquotas de 2 mL no tempo 0, 3h e 8h de experimento, totalizando 8 h, seguido de diluições convenientes.

3.2.4.3 - Caracterização morfológica e estrutural dos eletrodos WO₃ e WO₃-Cu

A caracterização morfológica e estrutural dos filmes foi realizada utilizando-se as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplada com canhão de elétrons e EDX.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em duas partes: Parte 1 – Sensores Eletroquímicos, onde foram apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento dos sensores eletroquímicos a base de nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas utilizados na determinação dos analitos BPA, HQ, CC e Phe e Parte 2 – Eletrodos para a fotodegradação do BPA, onde foram apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento de eletrodos a base de óxidos utilizados na fotodegradação do BPA. Na primeira parte foram discutidos os sensores: MWCNT/GCE, NiO/MWCNT/GCE e AgNP/MWCNT/GCE. Na segunda parte foram discutidos os eletrodos: WO₃ e WO₃-Cu.

Parte 1 – SENSORES ELETROQUÍMICOS

4.1 - MWCNT/GCE

4.1.1 -Estudo da influência de diferentes amostras de NTCs e tratamentos químicos

Os nanotubos de carbono têm sido bastante utilizados na confecção de sensores eletroquímicos devido às suas propriedades catalíticas. Estas propriedades podem estar diretamente correlacionadas às características deste material, como o seu tamanho, forma e pré-tratamentos após a sua confecção⁹⁷. Por isso, conhecer a fonte dos NTCs e os tratamentos realizados neles antes da confecção de um sensor é muito importante. Desta forma, neste trabalho foram investigadas duas amostras de nanotubos carbono de parede múltiplas (MWCNTs) com diferentes diâmetros e dois tratamentos ácidos e os sensores confeccionados foram aplicados na determinação do BPA. Os efeitos do tamanho e tratamento ácido dos NTCs serão discutidos a seguir.

4.1.1.1 - Caracterização morfológica dos MWCNTs

As morfologias das amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT1 com diâmetro de 110 – 170 nm e MWCNT2 com diâmetro de 20 – 40 nm) foram avaliadas usando microscopia FEG-SEM, antes e após funcionalização. A Figura 4.1A mostra uma imagem do MWCNT1 não tratado, onde se pode observar que os tubos têm um diâmetro médio de 150 nm, os planos de borda fechados e alguns apresentam uma capa rugosa. O MWCNT2 sem tratamento apresenta um diâmetro médio de 38 nm e também apresenta os planos de borda fechado conforme observado na Figura 4.1D.

Quando os NTCs foram submetidos a tratamentos ácidos utilizando solução de HNO_3 e solução sulfonítrica ($3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$), ocorreram modificações significativas nas estruturas dos tubos como o ataque às paredes dos tubos provocando defeitos, a diminuição do diâmetro e a quebra dos planos de borda. Isso pode ser claramente observado nas Figuras 4.1 B, C, E e F. Essas modificações estruturais, como a quebra dos planos de borda e o ancoramento de grupos funcionais carboxilados, melhoram acentuadamente o desempenho eletrocatalítico e condutor dos NTCS como descrito anteriormente^{80,98}. Os grupos funcionais geralmente incorporados à superfície dos nanotubos na etapa de funcionalização em solução sulfonítrica, por exemplo, são hidroxilas, carboxilas e carbonilas⁹⁹.

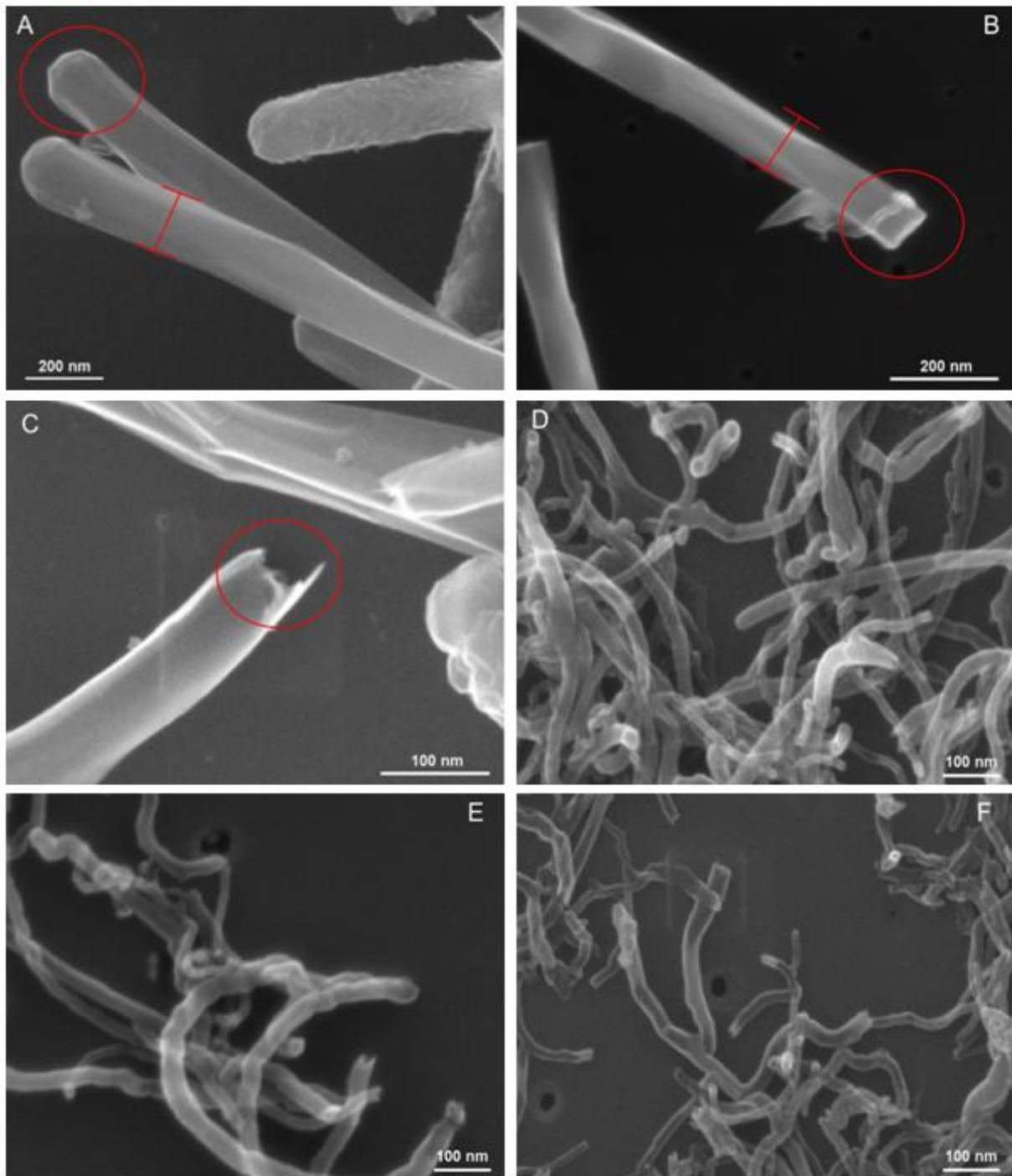


FIGURA 4.1 - Micrografias FEG-SEM para: (A) MWCNT1 não tratado, (B) MWCNT1 tratados com uma solução de HNO_3 ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$), (C) MWCNT1 tratado com uma solução sulfonítrica; (D) MWCNT2 sem tratamento, (E) MWCNT2 tratado com solução de HNO_3 ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$), e (F) MWCNT tratado com solução sulfonítrica.

4.1.1.2 - Efeito dos diferentes MWCNTs na oxidação do BPA

O comportamento eletroquímico dos MWCNTs sem e com funcionalização foi estudado por voltametria cíclica em solução de BPA $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 6,0. A Figura 4.2A mostra os voltamogramas cíclicos dos sensores de GCE modificados com MWCNT1 e a Figura 4.2B, dos sensores modificados com MWCNT2, esses são comparados ao sensor GCE sem modificação.

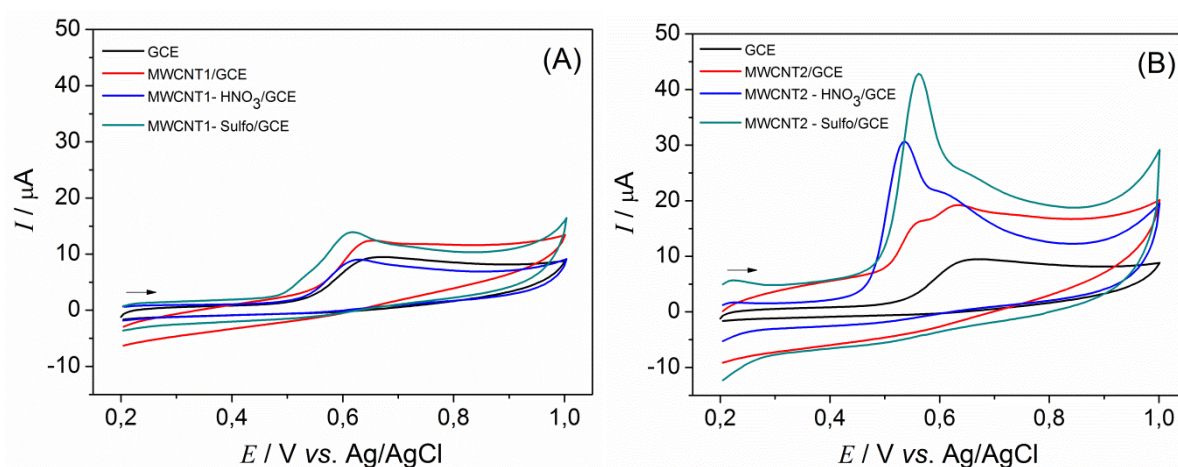


FIGURA 4.2 - Voltamogramas cíclicos para os sensores (A) GC/MWCNT1 sem funcionalizar, GC/MWCNT1-HNO₃ e GC/MWCNT1-sulfo; (B) GC/MWCNT2 sem funcionalizar, GC/MWCNT2-HNO₃ e GC/MWCNT2-sulfo e GC em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0, contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA e ν de 50 mVs⁻¹.

Nos voltamogramas cíclicos pode-se observar um pico de oxidação do BPA com características de processo irreversível, pois não há pico de redução na varredura reversa. Este pico é atribuído à oxidação do grupo hidroxila presente no anel aromático do BPA para formar radical fenoxi¹⁰⁰. O pico de oxidação do BPA se desloca para potenciais menos positivos quando utilizados os eletrodos modificados com MWCNTs em relação ao GCE, e esse deslocamento aumenta à medida que o diâmetro dos MWCNTs diminui. Também é observado que o pico fica mais estreito e bem definido com os

eletrodos modificados com MWCNT menores. A variação da corrente de pico (I_{pa}) de oxidação do BPA e do potencial de pico (E_{pa}) em função dos sensores estudados são apresentados na Figura 4.3.

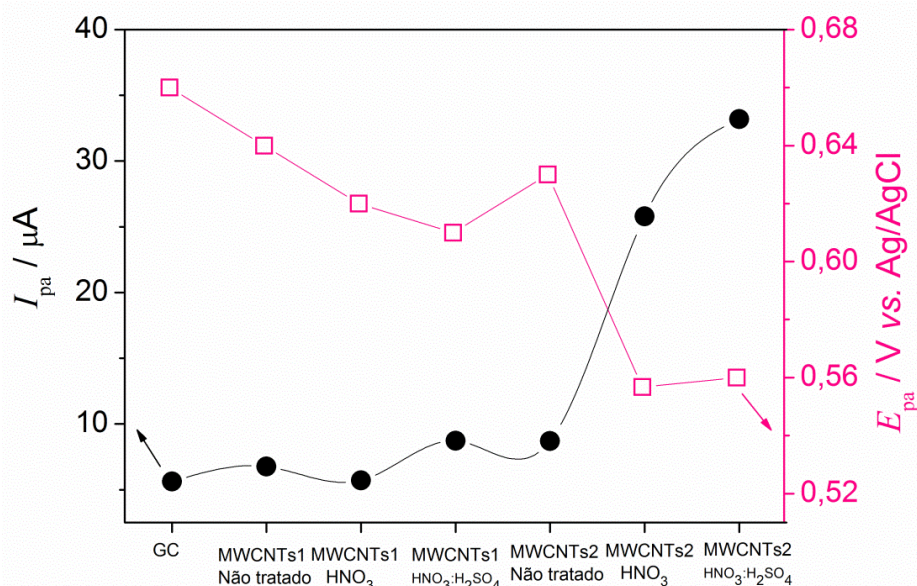


FIGURA 4.3 - Gráfico da relação entre I_{pa} e E_{pa} obtidos por voltametria cíclica de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ BPA em 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 6,0) vs. os diferentes sensores.

Este gráfico mostra que não há mudanças significativas no I_{pa} dos GCE e estes modificados com MWCNT1 sem e com tratamento. No entanto, o sensor fabricado com MWCNT2 funcionalizado exibiu um aumento acentuado na corrente de pico. O aumento do I_{pa} é devido a alterações na estrutura dos NTCs, o que leva a um aumento da área eletroativa. Em comparação, o sensor preparado com MWCNT2 tratado em solução sulfonítrica apresentou um valor de I_{pa} de 33 μ A, que é quase 3,5 vezes maior do que a do sensor de MWCNT2 sem tratamento.

Em relação à variação do E_{pa} , o sensor com MWCNT1 não tratado apresentou uma mudança no valor do E_{pa} para valores mais negativos quando comparado ao GCE sem modificação. Além disso, devido ao aumento dos grupos funcionais nos planos de borda dos MWCNT1 após a funcionalização, houve um deslocamento contínuo do potencial para valores menos positivos. O

MWCNT2 sem tratamento também apresentou mudança no Epa de oxidação do BPA deslocando-o para potenciais menos positivos quando comparado ao GCE. A funcionalização do MWCNT2 promoveu uma grande mudança no Epa em relação ao GCE para valores menos positivos. Este comportamento ocorre em função do aumento da quantidade de grupos funcionais oxigenados. Além disso, foi relatado que a etapa de funcionalização aumenta o número de planos de borda que estão diretamente ligados às propriedades eletrocatalíticas e o aumento na taxa de transferência de carga¹⁰¹. Experimentalmente, este efeito pode ser visto pela mudança nos valores de potencial, concordando com vários trabalhos descritos na literatura^{102,103}.

A fim de avaliar os melhores resultados para as diferentes fontes de NTCs, foram plotados voltamogramas cíclicos dos MWCNTs tratados em solução sulfonítrica e estes foram comparados ao sensor GCE. A Figura 4.4 apresenta os VCs para os sensores (a) GCE, (b) MWCNT1/GCE e (c) MWCNT2/GCE. Comparando estes resultados, o sensor MWCNT2/GCE deslocou 0,10 V do potencial de oxidação do BPA para um valor menos positivo, quando comparado ao GCE (0,66 V), e deslocou 0,05 V em comparação ao sensor de MWCNT1/GCE.

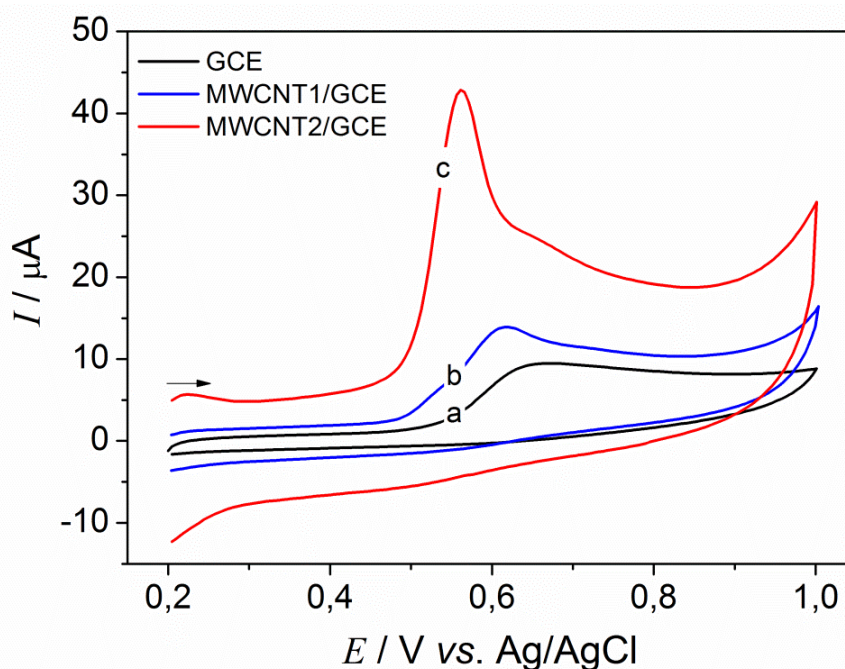


FIGURA 4.4 - Voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS pH 6,0. (a) GC, (b) MWCNT1/GCE ($3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$) e (c) MWCNT2/GCE ($3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{HNO}_3$), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Além disso, o MWCNT2/GCE mostrou um aumento de 5 vezes na I_{pa} em comparação com GCE e um aumento de 3 vezes na I_{pa} em comparação com MWCNT1/GCE. As menores dimensões do MWCNT2 associada ao efeito da funcionalização em solução sulfonítrica provocou uma diminuição no valor de potencial e um aumento na corrente de pico de oxidação do BPA. Além de favorecer a formação de um pico de oxidação bem definido.

Os efeitos eletrocatalíticos devido as diferenças de dimensão dos NTCs e a etapa de funcionalização também foram avaliados utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As medidas de EIS permitiram obter os valores de resistência de transferência de carga para o processo dos sensores desenvolvidos. Os espectros na Figura 4.5 foram registrados em potencial de circuito aberto (OCP) e modelados utilizando um circuito equivalente de Randles modificado, que consiste em uma resistência da

célula (R_{Ω}) em série com a combinação em paralelo de um elemento de fase constante (CPE), considerada como um capacitor de capacitância não-ideal (C) e uma resistência de transferência de carga (R_{CT}), com uma impedância Warburg (Z_w).

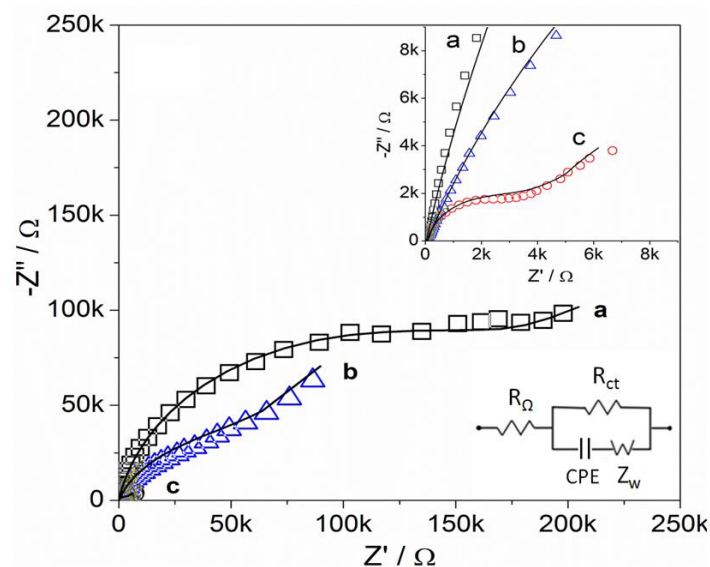


FIGURA 4.5 - Diagrama de Nyquist de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do BPA em 0,1 mol L⁻¹ PBS pH 6,0 dos sensores (a) GCE, (b) MWCNT1/GCE (3H₂SO₄:1HNO₃) e (c) MWCNT2/GCE (3H₂SO₄:1HNO₃). Insert: plot de (a), (b) e (c) na região de alta frequência aumentada.

Após o ajuste dos parâmetros apresentados, foi verificado que os valores de R_{Ω} foram muito semelhantes para os três diferentes sensores, sendo cerca de 70 Ω. A capacitância do GCE foi 9,51 μF s^{α-1}, do MWCNT1/GCE foi 33,4 μF s^{α-1} e do MWCNT2/CGE o valor foi 163,0 μF s^{α-1}. O aumento da capacitância para o sensor preparado com MWCNT2 indica um aumento na área de superfície condutora, o que leva a um aumento no sinal analítico (corrente de pico), como observado nos voltamogramas discutidos anteriormente. Também foi observada nos voltamogramas cíclicos, uma diminuição no valor dos potenciais de pico, quando os sensores modificados com MWCNTs funcionalizados foram utilizados, indicando um aumento na condutividade. Isso foi confirmado pelos valores da resistência de transferência de carga. Usando o

circuito equivalente, os R_{cts} calculados para os sensores foram de 174 k Ω para o GCE, 63,5 k Ω para o MWCNT1/GCE e 3,23 k Ω para o MWCNT2/GCE.

Estes resultados de EIS estão de acordo com os de VC, uma vez que o sensor preparado com MWCNT2 tratado em solução sulfonítrica apresentou os melhores resultados, onde ocorreu um aumento na capacitância levando a um aumento no sinal analítico e uma diminuição da R_{ct} , deslocando o Epa para valores mais negativos. Desta forma, os estudos posteriores foram conduzidos com este sensor.

4.1.2 - Otimização dos parâmetros eletroanalíticos

4.1.2.1 - Efeito do pH no comportamento do BPA com sensor MWCNT2/GCE

O efeito do pH sobre o Epa e Ipa de oxidação do BPA foi analisado utilizando-se voltametria cíclica e como eletrodo de trabalho o sensor GCE modificado com MWCNT2 funcionalizado em solução sulfonítrica, denominado MWCNT2-Sulfo/CGE. Os experimentos foram realizados em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA, com pH ajustado entre 3,0 e 9,0. A Figura 4.6 apresenta os voltamogramas cíclicos e a dependência do Epa e Ipa em função do pH.

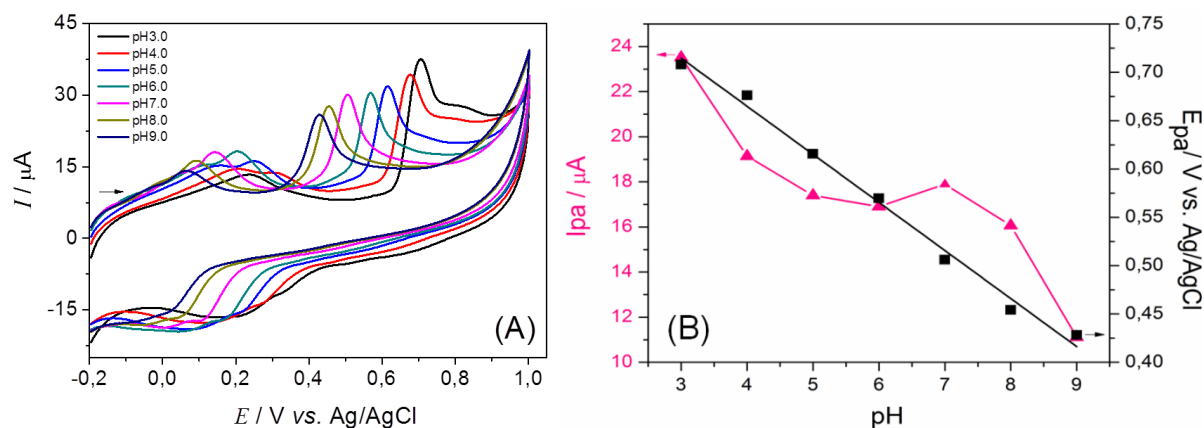


FIGURA 4.6 - (A) Voltamogramas cíclicos e (B) E_{pa} vs. pH (■) e I_{pa} vs. pH (▲) em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS com diferentes pHs contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA.

Com o aumento dos valores de pH, o potencial de pico de oxidação do BPA deslocou-se para potenciais menos positivos, indicando que a transferência eletrônica é dependente da concentração hidrogeniônica do meio. A dependência de I_{pa} vs pH revelou que a corrente de pico tem um valor máximo em pH 3,0 depois ocorre uma diminuição até chegar ao pH 7,0, onde ocorre o segundo maior valor de corrente e a medida que o pH aumenta, a corrente diminui. Com o aumento do pH para valores maiores que 7,0, os grupos de ácido carboxílico presentes na superfície dos MWCNTs estão em grande parte desprotonados, e desta forma, existem como ânions, provocando uma repulsão mútua entre os ânions ácidos e o BPA, que está negativamente carregado, o que leva a uma diminuição da I_{pa} , uma vez que o BPA pode formar ânion óxido fenólico em solução alcalina¹⁰⁴. Observou-se também uma relação linear entre o potencial de pico e o pH ($r = 0,999$ e $b = 0,049V$). Como os sensores desenvolvidos neste trabalho serão utilizados para a determinação de BPA em amostras de água e o valor do pH da água é próximo a neutralidade, o pH 7,0 foi escolhido por apresentar o segundo maior valor de corrente de pico.

4.1.2.2 - Estudo de adsorção do BPA

Foi relatado que a resposta voltamétrica do BPA ocorre por um processo de adsorção em solução aquosa¹⁰⁵. A fim de avaliar o possível comportamento de adsorção na superfície do sensor de MWCNT2/GCE, voltamogramas cíclicos consecutivos foram realizados. Assim, 10 voltamogramas cíclicos sucessivos foram feitos em PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) contendo 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ de BPA, em uma faixa de potencial entre 0,1 e 1,0 V vs. Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Pode-se observar na Figura 4.7 que a corrente do processo de oxidação do BPA (+0,55 V) diminuiu após os voltamogramas sucessivos. Este comportamento é característico de um processo de adsorção a partir dos produtos de oxidação do BPA.

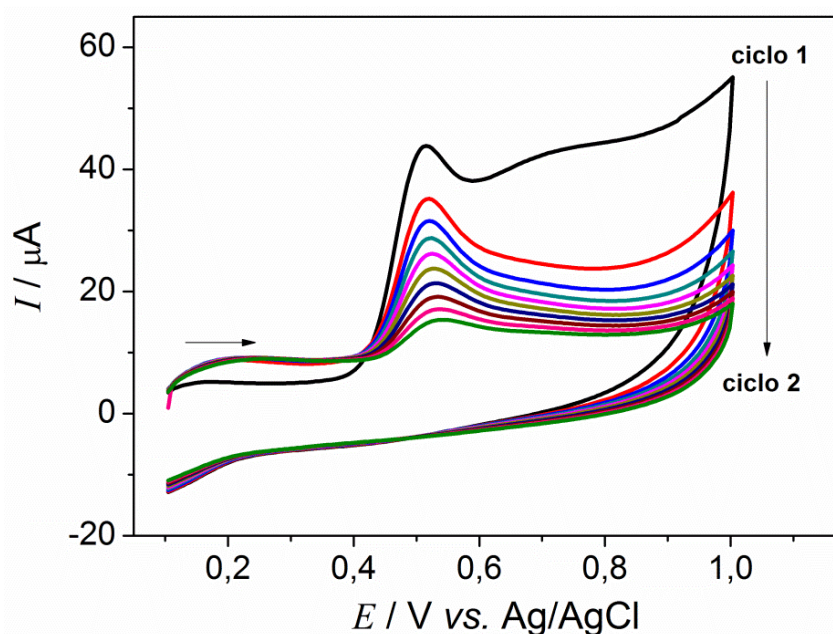


FIGURA 4.7 - Voltamogramas cíclicos sucessivos (10 ciclos) do eletrodo MWCNT2-Sulfo/GCE, em meio de 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ BPA em 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 7,0, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

4.1.2.3 - Estudo da velocidade de varredura e pré-tratamento

O efeito da velocidade de varredura foi avaliado com o objetivo de analisar a natureza de transporte do material eletroativo na superfície do eletrodo. Para isto, o estudo foi feito no intervalo de velocidade de 2,5 a 100 mV s^{-1} em uma solução de PBS 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0 contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de BPA utilizando-se o eletrodo MWCNT2-Sulfo/GCE. Os voltamogramas cíclicos e a relação linear entre os valores de I_{pa} e a velocidade de varredura podem ser observados na Figura 4.8.

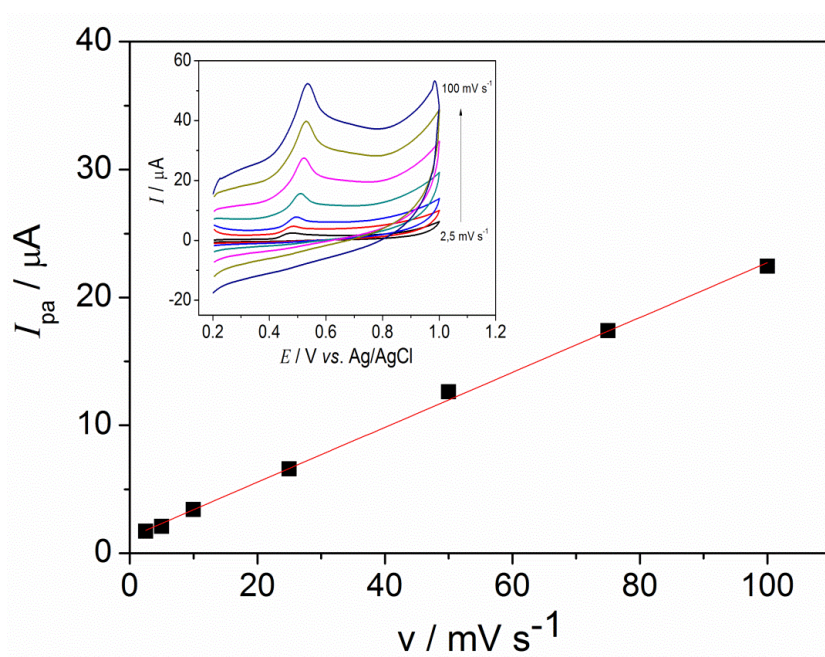


FIGURA 4.8 - I_{pa} vs. velocidade de varredura. Inset: Voltamogramas cíclicos para o sensor MWCNT2-sulfo/GCE em $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de BPA em PBS pH 7,0, variando a velocidade de varredura entre 2,5 e 100 mV s^{-1} .

Com o aumento da velocidade, ocorreu o deslocamento dos potenciais de oxidação do BPA para regiões mais positivas. Além disso, a I_{pa} se mostrou diretamente proporcional à velocidade de varredura, o que sugere a ocorrência de um processo de adsorção sobre a superfície do eletrodo modificado.

Como discutido, o processo de oxidação do BPA é acompanhado por uma etapa de adsorção. Portanto, um envenenamento da superfície do eletrodo pode ocorrer e, conseqüentemente, a redução do sinal analítico. A influência do potencial de pré-tratamento aplicado para renovação da superfície do sensor foi investigada após cada voltamograma. Os potenciais investigados foram: 0,25, 0,0, -0,25, -0,50, -0,75 e -1,0 V. A completa recuperação da resposta original foi obtida utilizando -0,50 V como um potencial de pré-tratamento de limpeza. Em potenciais mais positivos, a I_{pa} começa a diminuir, atingindo apenas 25%. Assim, -0,50 V foi escolhido como o potencial de pré-tratamento de limpeza em estudos posteriores. A influência do tempo de pré-tratamento também foi avaliada, variando de 10 a 90 s. A I_{pa} aumentou até 30 s e não foi observada diferença para valores de tempo maiores, assim 30 s foi o tempo de pré-tratamento escolhido para limpar a superfície do sensor.

4.1.2.4 - Curvas analíticas para o BPA

A técnica de VPD foi utilizada para investigar a resposta eletroquímica como uma função da concentração do BPA. Inicialmente, os parâmetros da técnica como a amplitude de pulso, velocidade de varredura e salto de potencial foram estudados. Foram estudadas amplitudes de pulso de 10 a 100 mV e a melhor resposta foi 50 mV. Velocidades de varredura de 2 a 20 $mV s^{-1}$ foram estudadas e a escolhida foi 10 $mV s^{-1}$ e o salto de potencial foi variado de 1 a 10 mV, sendo 2 mV o escolhido, uma vez que valores superiores promoveram a deformação do pico de oxidação do BPA e a diminuição da corrente de pico.

Após a otimização dos parâmetros de VPD, curvas analíticas foram feitas utilizando os sensores de GCE, MWCNT1-sulfo/GCE e MWCNT2-sulfo/GCE como eletrodos de trabalho e suas respostas analíticas foram comparadas. Soluções padrão de BPA foram utilizadas para construir as curvas analíticas ilustradas na Figura 4.9 com três medidas para cada concentração. O

inset da Figura 4.9 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o sensor MWCNT2-sulfo/GCE.

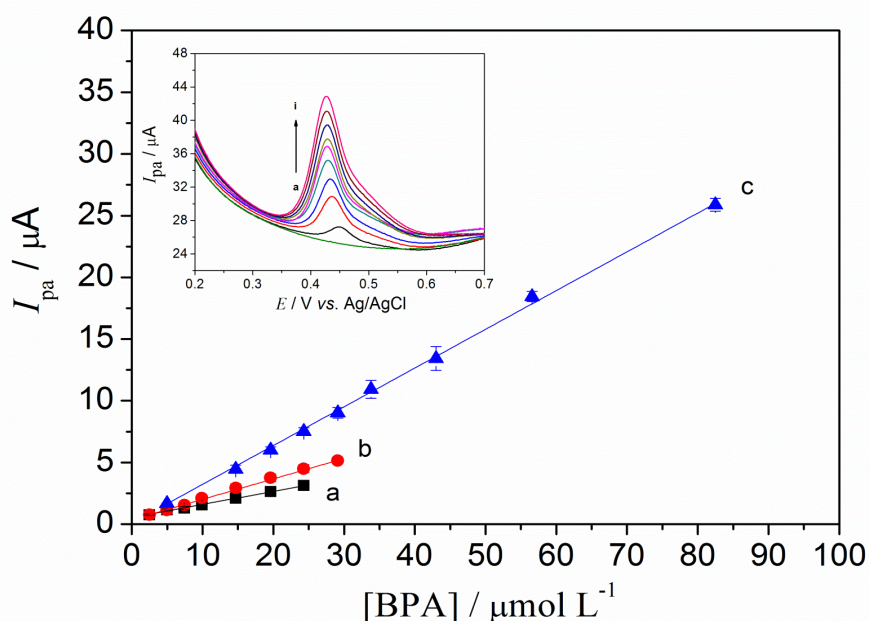


FIGURA 4.9 - I_{pa} vs. a concentração do BPA. (a) GCE, (b) MWCNT1-sulfo/GCE e (c) MWCNT2-sulfo/GCE. Inset: VPDs de diferentes concentrações de BPA utilizando MWCNT2-sulfo/GCE (a) 0,4, (b) 1,4, (c) 1,9, (d) 2,4, (e) 2,9, (f) 3,3, (g) 4,3, (h) de 5,6, e (i), $8,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0.

As curvas analíticas exibiram uma faixa linear de $2,5\text{-}24,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GCE ($r = 0,996$). Para MWCNT1-sulfo/GCE, a faixa linear observada foi de $2,5\text{-}29,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0,997$) e para o MWCNT2-sulfo/GCE de $4,9\text{-}82,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0,998$). O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da relação $3\sigma/\text{coeficiente angular}$, onde σ é o desvio padrão da média aritmética da corrente de dez voltamogramas do branco (solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0), conforme recomendações da IUPAC. Os LDs calculados foram 2,03, 0,61 e $0,084 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os sensores GCE, MWCNT1-sulfo/GCE e MWCNT2-sulfo/GCE, respectivamente. O LD neste trabalho utilizando eletrodos modificados com nanotubos de carbono apresentou um valor maior que o encontrado na literatura^{33,106}. Isso pode estar relacionado à utilização apenas dos nanotubos de carbono, visto que na maioria dos trabalhos que determinam o

BPA na ordem de nmol L^{-1} são utilizados eletrodos modificados com nanotubos de carbono e partículas metálicas e/ou moléculas orgânicas que podem potencializar a atividade catalítica dos eletrodos.

O efeito do diâmetro dos MWCNTs adicionado ao efeito da funcionalização em solução sulfonítrica pode ser avaliado a partir dos valores de sensibilidade analítica, que foram quase duas vezes mais elevadas com MWCNT2-sulfo/GCE ($31,3 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$) comparado ao MWCNT1-sulfo/GCE ($16,5 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$). Em comparação com o GCE sem modificação ($10,2 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$), o sensor modificado com MWCNT2 funcionalizado em solução sulfonítrica apresentou um aumento de 3 vezes na sensibilidade. Neste sentido, o sensor MWCNT2-sulfo/GCE pode ser um ótimo candidato a ser utilizado na determinação do BPA.

4.1.3 - Considerações gerais

Este estudo mostrou que a dimensão e o tipo de tratamento ácido dos nanotubos de carbono influenciam diretamente na determinação do BPA. Os resultados de voltametria cíclica mostraram um aumento do sinal analítico e uma melhoria na taxa de transferência de elétrons na superfície dos sensores de GCE modificados com NTCs com um diâmetro menor e funcionalização ácida. Os melhores resultados foram obtidos para o sensor MWCNT2/GCE quando funcionalizado com uma solução sulfonítrica. Isto pode estar relacionado ao aumento da eficácia na modificação da morfologia dos NTCs, com a incorporação de mais grupos funcionais, e maior perturbação nos planos de borda, em comparação com a funcionalização em solução de HNO_3 . Também é importante destacar que existe uma necessidade de especificar claramente as características e o tipo de tratamento dos nanotubos de carbono quando se utiliza este material como um sensor eletroquímico¹⁰⁷.

4.2 - NiO/MWCNT/GCE

Neste estudo, foram eletrodepositadas nanopartículas de NiO nos filmes de MWCNT de menor diâmetro, funcionalizados em solução sulfonítrica com a finalidade de aumentar a atividade catalítica e a seletividade do sensor. A incorporação das nanopartículas de NiO nos filmes de MWCNT foi estudada em diferentes condições e o sensor NiO/MWCNT/GCE foi aplicado na detecção simultânea de HQ, CC e BPA.

4.2.1 -Estudo da eletrodeposição e caracterização do sensor NiO/MWCNT/GCE

A eletrodeposição de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) sobre MWCNT/CGE foi estudada utilizando diferentes concentrações de solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: 2, 4, 8 e 10 mmol L^{-1} a pH 4,0 mantido pela solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} . A deposição de NiO foi feita por voltametria cíclica, inicialmente ciclando 40 vezes entre os potenciais de 0 a 0,8 V, (Figura 4.10A). Após a eletrodeposição, todos os eletrodos foram ciclados 40 vezes entre 0 e 0,65 V em uma solução recentemente preparada de NaOH 0,1 mol L^{-1} para a eletrodissolução e passivação da camada de óxido de níquel no MWCNT/GCE, (Figura 4.10B).

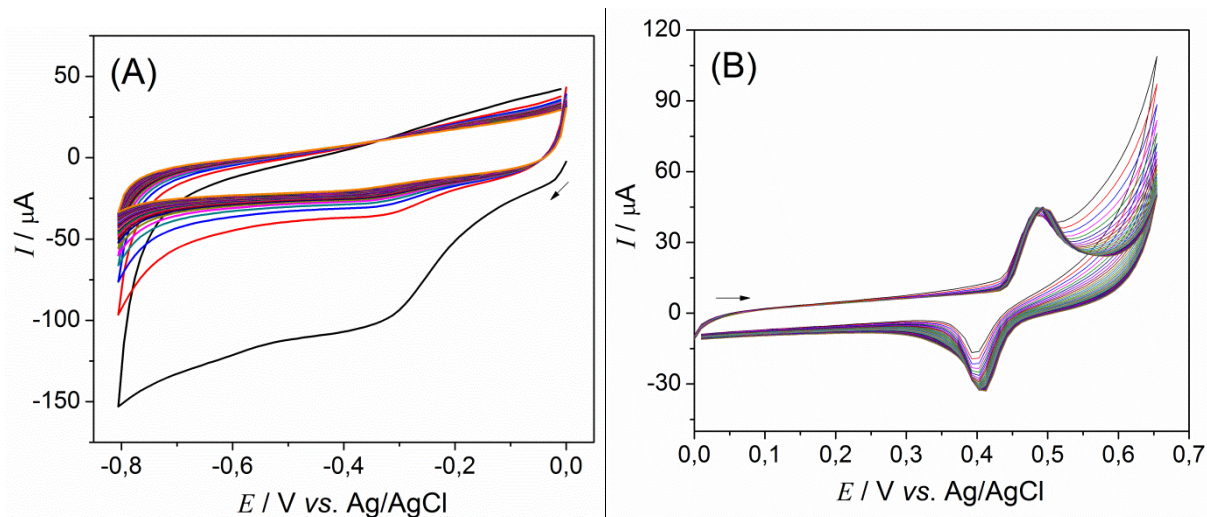


FIGURA 4.10 - (A) Ciclos de deposição de nanopartículas de óxido de níquel em MWCNT/GCE em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 4,0 contendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; (B) voltamogramas cíclicos da etapa de passivação do sensor em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.

A resposta eletroquímica dos diferentes sensores eletrodepositados foi avaliada em uma solução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS, pH 6,0, usando voltametria cíclica, (Figura 4.11).

Os voltamogramas cíclicos apresentaram na varredura anódica um pico de oxidação atribuído ao BPA em aproximadamente 0,6 V. Observou-se que um aumento da concentração da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ promoveu um aumento na I_{pa} do BPA para os sensores que foram depositados em solução a 2, 4 e 8 mmol L^{-1} . No entanto, uma diminuição da I_{pa} do BPA é observada para NiO depositado a partir de 10 mmol L^{-1} , Figura 4.11A. Isso pode estar relacionado a uma maior deposição de NiO e o recobrimento dos nanotubos de carbono, diminuindo a área ativa do sensor e conseqüentemente o sinal analítico. Um maior valor de I_{pa} foi obtido com o sensor NiO/MWCNT/GCE depositado em solução de 8 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

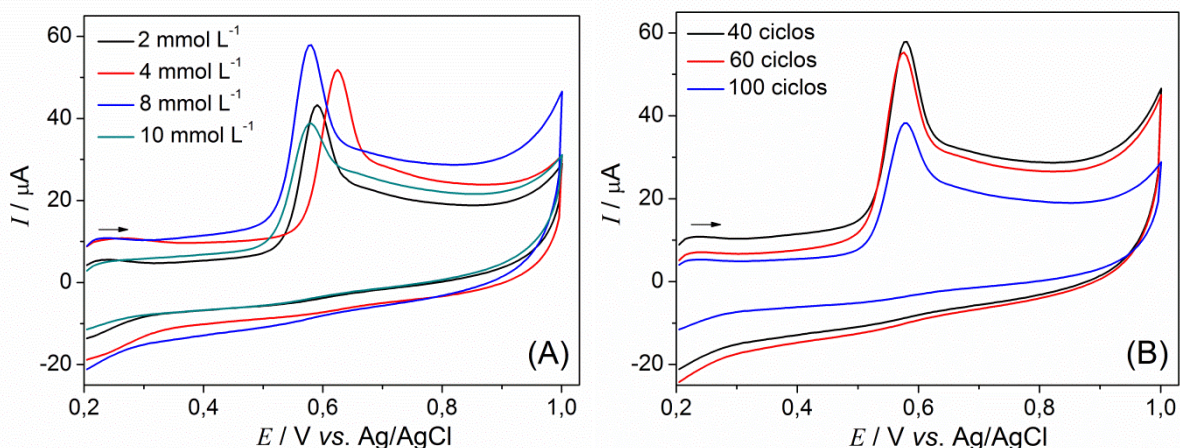


FIGURA 4.11 - Voltamogramas cíclicos obtidos para $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 6,0. (A) Efeito da concentração da solução de Ni(NO₃)₂ na electrodeposição de NiO sobre MWCNT/GCE (2, 4, 8 e 10 mmol L⁻¹); (B) Efeito do número de ciclos na electrodeposição de nanopartículas de NiO sobre MWCNT/GCE, em uma solução de 8 mmol L⁻¹ de Ni(NO₃)₂.

Além do estudo da concentração da solução de Ni(NO₃)₂, foi investigada a influência do número de ciclos na etapa de electrodeposição do NiO, que foram 40, 60 e 100 ciclos. Verificou-se que o aumento do número de ciclos na electrodeposição das nanopartículas de NiO de 40 para 100 ciclos diminui a I_{pa} em 35%, (Figura 4.11B). Como o óxido de níquel é depositado ao longo dos nanotubos de carbono, estes podem ser completamente ou parcialmente recobertos, diminuindo a área da superfície dos eletrodos, assim como em soluções mais concentradas de Ni(NO₃)₂. Portanto, quando uma grande quantidade de nanopartículas de NiO é depositada, uma diminuição da corrente de oxidação do BPA é observada. Assim, o maior valor de I_{pa} foi obtido utilizando 40 ciclos na etapa de deposição e 8 mmol L⁻¹ de solução Ni(NO₃)₂. Nestas condições a I_{pa} é também mais elevada quando comparada com os valores obtidos com os sensores MWCNT/GCE e GCE, (Figura 4.12).

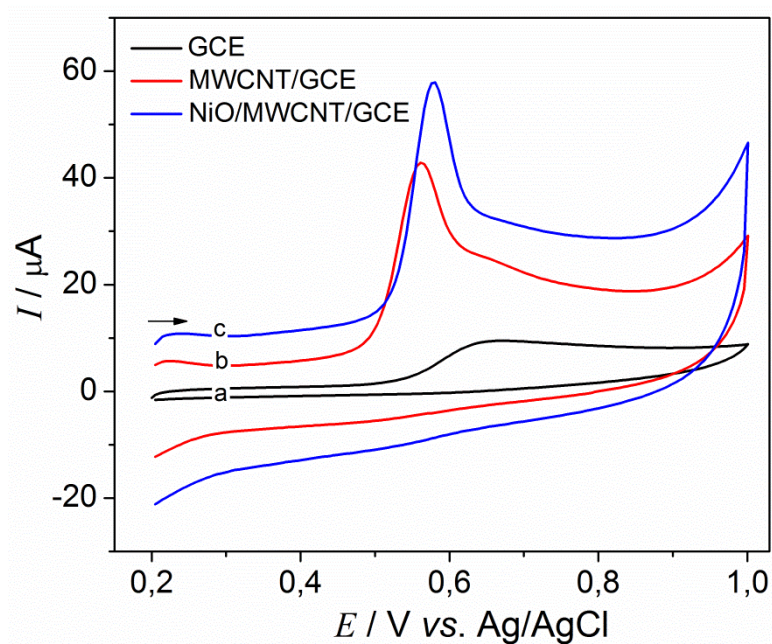


FIGURA 4.12 - Voltamogramas cíclicos obtidos para $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS pH 6,0, com os sensores (a) NiO/MWCNT/GCE, (b) MWCNT/GCE e (c) GCE.

A caracterização morfológica dos filmes de NiO/MWCNT foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Na Figura 4.13 são apresentadas as imagens do filme de MWCNT e NiO/MWCNT eletrodepositado a partir de soluções de 2 e 8 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ com 40 e 100 ciclos de deposição.

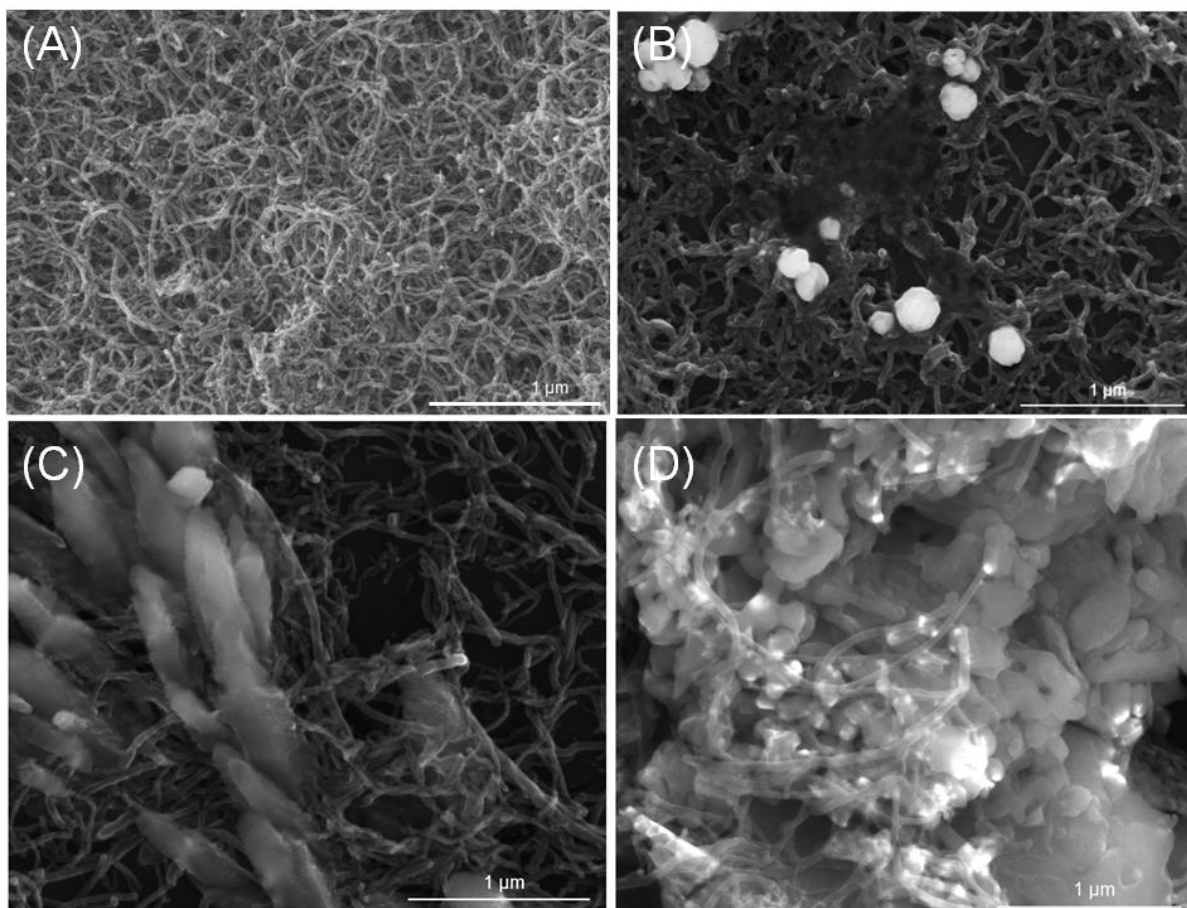


FIGURA 4.13 - Imagens de FEG do MWCNT/GCE (A), NiO/MWCNT/GCE após 40 ciclos em 2 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (B), NiO/MWCNT/GCE depois de 40 ciclos (C) e 100 ciclos (D) com 8 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Observa-se na Figura 4.13A, para o MWCNT/GCE, que os nanotubos de carbono são distribuídos uniformemente sobre a superfície do GCE. Com a eletrodeposição de NiO em solução 2 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ utilizando 40 ciclos, houve a formação de alguns cristais nos nanotubos de carbono, Figura 4.13B. Estes cristais são nanopartículas de óxido de níquel com tamanhos entre 50 e 300 nm. Com o aumento da concentração da solução para 8 mmol L^{-1} e mantendo 40 ciclos, Figura 4.13C, maiores quantidades de NiO foram depositadas e a morfologia foi alterada. Neste caso, nanofolhas de NiO com textura e estrutura bem estabelecidas cresceram de forma perpendicular sobre os NTCs ¹⁰⁸.

Por outro lado, na Figura 4.13D, observa-se que o aumento do número de ciclos para 100 também resulta em alterações morfológicas no filme. Nanocristais aglomerados foram produzidos e a aglomeração de partículas nanocristalinas pode ser atribuída a cristais extremamente pequenos que se formam durante o processo de ciclagem e que juntos parecem formar uma rede¹⁰⁹. Isto mostra que a morfologia e o tamanho das nanopartículas de NiO está diretamente relacionada com a concentração da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e com o número de ciclos usados na etapa de eletrodeposição.

A presença de níquel, oxigênio e de carbono no filme eletrodepositado no MWCNT/GCE foi comprovada pelos picos observados na análise de EDX, (Figura 4.14).

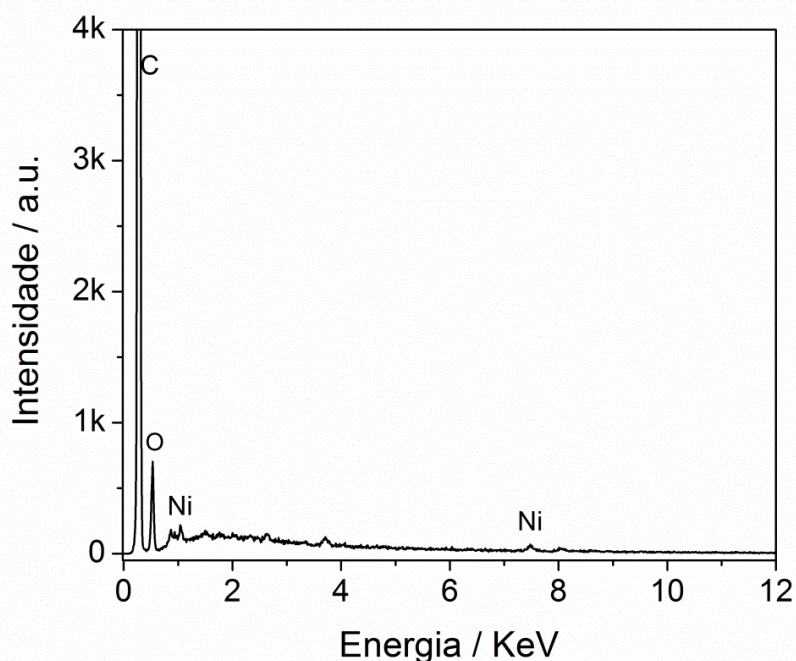


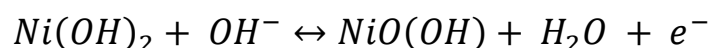
FIGURA 4.14 - Espectro EDX do sensor NiO/MWCNT/GCE.

Os resultados mostraram uma elevada percentagem de carbono (85,0%), o que pode ser atribuído aos nanotubos de carbono e ao substrato de carbono vítreo. As percentagens calculadas foram 13,4% de oxigênio e 1,0% de níquel. Além da eletrodeposição, a presença de oxigênio na amostra de NTC é

também atribuída ao processo de funcionalização anterior, em que os grupos hidroxila e carboxila foram ancorados nas superfícies dos nanotubos¹¹⁰.

A camada de óxido de níquel sobre o sensor de MWCNT/GCE também é confirmada pelo perfil eletroquímico observado nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH.

Os voltamogramas cíclicos de NiO/MWCNT/GCE obtidos a partir de uma solução de 2 e 8 mmol L⁻¹ Ni(NO₃)₂ e 40 ciclos (Figura 4.15A) e também 40 e 100 ciclos de deposição (Figura 4.15B) em 8 mmol L⁻¹ Ni(NO₃)₂, são apresentados. Em todos os voltamogramas da Figura 3.15, os picos de oxidação são observados entre 0,4 e 0,6 V. O pico de oxidação é devido à oxidação da fase Ni(OH)₂ para formar NiO(OH), e o de redução à redução de NiO(OH) para formar Ni(OH)₂ de acordo com a reação seguinte¹¹¹:



A corrente de pico aumenta apenas ligeiramente quando a concentração da solução de Ni(NO₃)₂ aumenta de 2 a 8 mmol L⁻¹, o que indica que, após a deposição de NiO nessas concentrações, a área de superfície do eletrodo praticamente não se altera, (Figura 4.15A). No entanto, com o aumento do número de ciclos de deposição de 40 para 100, ocorre tanto um aumento capacitivo quanto faradaico da corrente nos voltamogramas, Figura 4.15B. Este comportamento pode estar relacionado aos maiores cristais depositados em NiO/MWCNT/GCE, conforme observado nas imagens FEG-SEM. Assim, tanto a corrente relacionada com processos de NiO e quanto a corrente capacitiva aumentam, pois a superfície é aumentada.

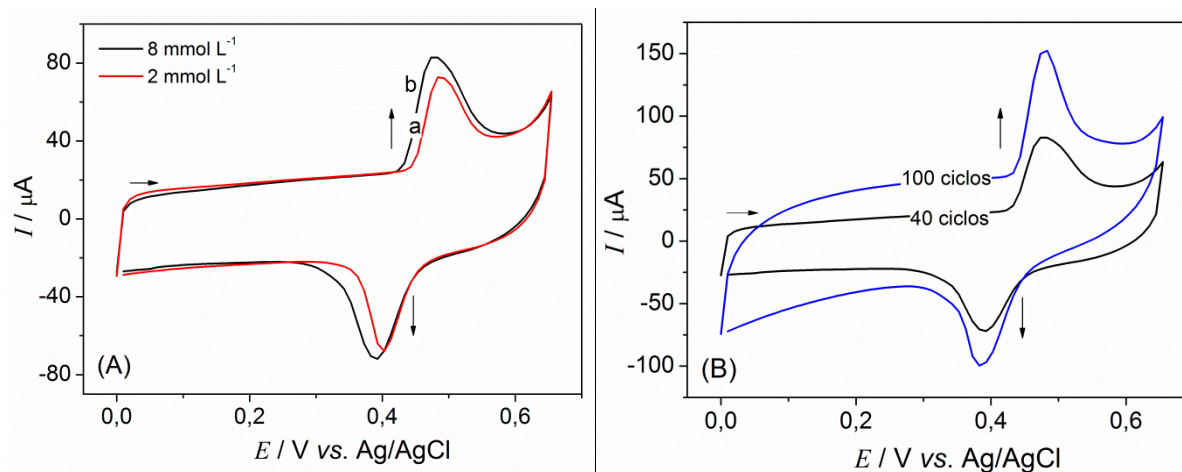


FIGURA 4.15 - Voltamogramas cíclicos do NiO eletrodepositado variando a concentração da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (a) 2 mmol L^{-1} e (b) 8 mmol L^{-1} (A) e o número de ciclos (40 ciclos e 100 ciclos) com sensor NiO/MWCNT/GCE depositado em 8 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (B). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Considerando que a corrente de oxidação do BPA foi maior para o sensor NiO/MWCNT/GCE obtido a partir de 8 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ utilizando 40 ciclos, e considerando os resultados de FEG-SEM e os voltamogramas cíclicos em solução de NaOH, os experimentos subsequentes foram realizados com o sensor obtido nestas condições.

4.2.2 - Caracterização do NiO/MWCNT/GCE por medidas de EIS

Medidas de EIS foram realizadas para estudar as propriedades da interface e investigar a resistência de transferência de carga dos sensores GCE, MWCNT/GCE e NiO/MWCNT/GCE. A interface foi modelada usando um circuito equivalente de Randles. Os espectros de impedância do GCE (a), NiO/MWCNT/GCE (b) e MWCNT/GCE (c) em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS pH 6,0 são apresentados na Figura 4.16.

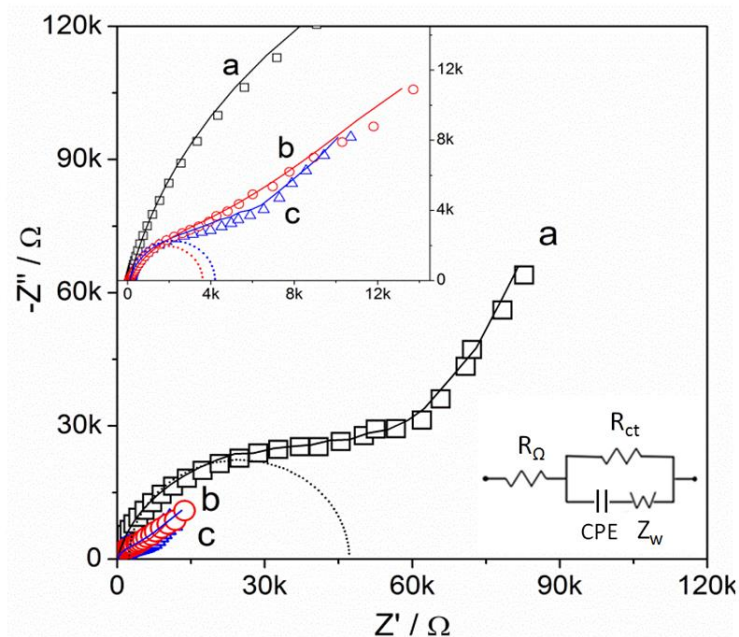


FIGURA 4.16 - Diagrama de Nyquist de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do BPA em 0,1 mol L⁻¹ PBS pH 6,0 dos sensores (a) GCE, (b) NiO/MWCNT/GCE e (c) MWCNT/GCE. Inset: plot de (a), (b) e (c) na região de alta frequência aumentada.

Os diagramas de Nyquist são compostos de uma parte circular de alta frequência correspondendo a processos limitados pela transferência eletrônica e a parte linear a baixas frequências resultante de processos limitados a difusão¹¹². O diâmetro do semicírculo apresenta a R_{ct} para a oxidação do BPA, e os valores são apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Resistência de transferência de carga (R_{ct}) para a oxidação do BPA com diferentes sensores.

Sensores	GCE	MWCNT/GCE	NiO/MWCNT/GCE
R_{ct} (kΩ)	45,8	4,60	3,50

Uma diminuição da R_{ct} pode ser observada seguindo a ordem: GCE > MWCNT/GCE > NiO/MWCNT/GCE. A diminuição no valor de R_{ct} do GCE modificado com MWCNTs pode estar relacionada à elevada área superficial dos nanotubos de carbono e à presença de grupos funcionais incorporados no

eletrodo na etapa de funcionalização, que melhoram as suas propriedades electrocatalíticas. Após a incorporação das nanopartículas de NiO nos nanotubos de carbono uma maior diminuição da R_{ct} é observada, mostrando que este material tem boa condutividade e pode acelerar o processo de transferência eletrônica.

4.2.3 - Comportamento electroquímico do BPA, HQ e CC

Depois de estudar o comportamento electroquímico do BPA e otimizar a etapa de electrodeposição das nanopartículas de NiO, a detecção simultânea de HQ, CC e BPA foi feita usando NiO/MWCNT/GCE. O efeito da deposição de MWCNTs e NiO em GCE foi demonstrada pela comparação dos picos de oxidação e redução de HQ, CC e BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS (pH 6,0) contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de cada molécula. Foi observado que os maiores valores de I_{pa} foram obtidos quando o NiO é depositado sobre os MWCNTs. A Figura 4.17 mostra os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos sensores GCE, MWCNT/GCE e NiO/MWCNT/GCE respectivamente.

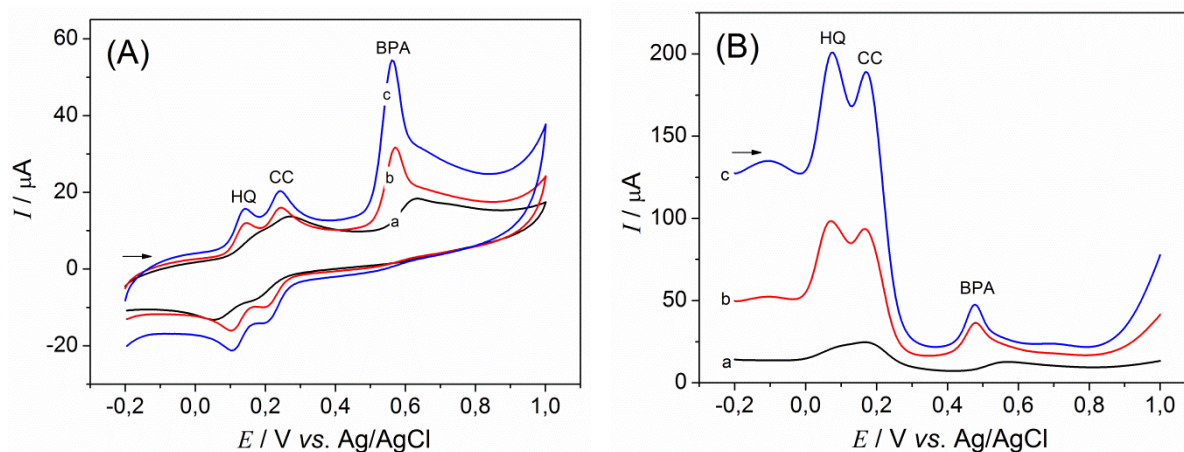


FIGURA 4.17 - (A) VC e (VPD) do (a) GCE, (b) MWCNT/GCE e (c) NiO/MWCNT/GCE em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS (pH 6,0) com $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ, CC e BPA.

Na Figura 4.17A (a) apenas um pico anódico em aproximadamente +0,26 V foi observado no voltamograma cíclico obtido com o sensor GCE, que corresponde aos processos de oxidação de HQ e CC. Na varredura reversa, dois

picos pouco definidos aparecem em torno de +0,05 V e +0,15 V relacionados aos respectivos processos de redução de HQ e CC. O pico de oxidação do BPA em +0,63 V, apesar de estar separado dos outros picos, é de baixa intensidade e resolução. Para o sensor de MWCNT/GCE, três picos de oxidação bem definidos foram observados em +0,14 V, +0,24 V e +0,57 V para HQ, CC e BPA respectivamente. Além disso, dois picos catódicos bem definidos foram observados na varredura reversa em +0,10 V e +0,20 V correspondendo à redução dos produtos de oxidação de HQ e CC. Picos mais definidos e com maiores valores de corrente foram obtidos com o sensor NiO/MWCNT/GCE. Comportamento similar nos processos de oxidação de HQ, CC e BPA foi observado usando VPD, (Figura 4.17B). Os melhores resultados também foram obtidos com o sensor NiO/MWCNT/GCE, (Figura 3.17B (c)).

A partir do estudo do comportamento eletroquímico de HQ, CC e BPA, foi observado que é possível realizar a detecção simultânea e seletiva destas moléculas com o sensor NiO/MWCNT/GCE, já que houve a separação dos processos de oxidação e redução com uma elevada intensidade nas Ipa.

4.2.4 -Determinação simultânea de HQ, CC e BPA

As determinações individual e simultânea de HQ, CC e BPA foram realizadas usando a técnica de VPD e o sensor NiO/MWCNT/GCE. Para a determinação individual, primeiro foi mudada a concentração de uma das espécies e mantida as outras duas constantes. A Figura 4.18A mostra as curvas de VPDs obtidas em diferentes concentrações de HQ em 0,1 mol L⁻¹ de PBS (pH 6,0) e 50 µmol L⁻¹ de HQ e BPA. Os resultados mostraram que a Ipa foi diretamente proporcional a concentração de HQ na faixa de $7,4 \times 10^{-6}$ a $5,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ ($r = 0,995$) com limite de detecção de $3,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (S/N = 3). Quando a concentração de CC foi mudada e as de HQ e BPA mantidas constantes a 50 µmol L⁻¹, a Ipa aumentou linearmente com o aumento da concentração do CC, similarmente ao comportamento da HQ, mostrado nos

voltamogramas da Figura 4.18B. A faixa linear foi de $7,4 \times 10^{-6}$ a $5,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ ($r = 0,998$), e o limite de detecção de $1,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ ($S/N = 3$). Na Figura 4.18C, um crescimento gradual na I_{pa} é observado em função da concentração do BPA enquanto as concentrações de HQ e CC foram mantidas constantes a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A I_{pa} aumentou linearmente com a concentração do BPA num intervalo de $2,4 \times 10^{-6}$ a $4,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ ($r = 0,996$). O LD para o BPA foi $6,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ ($S/N = 3$).

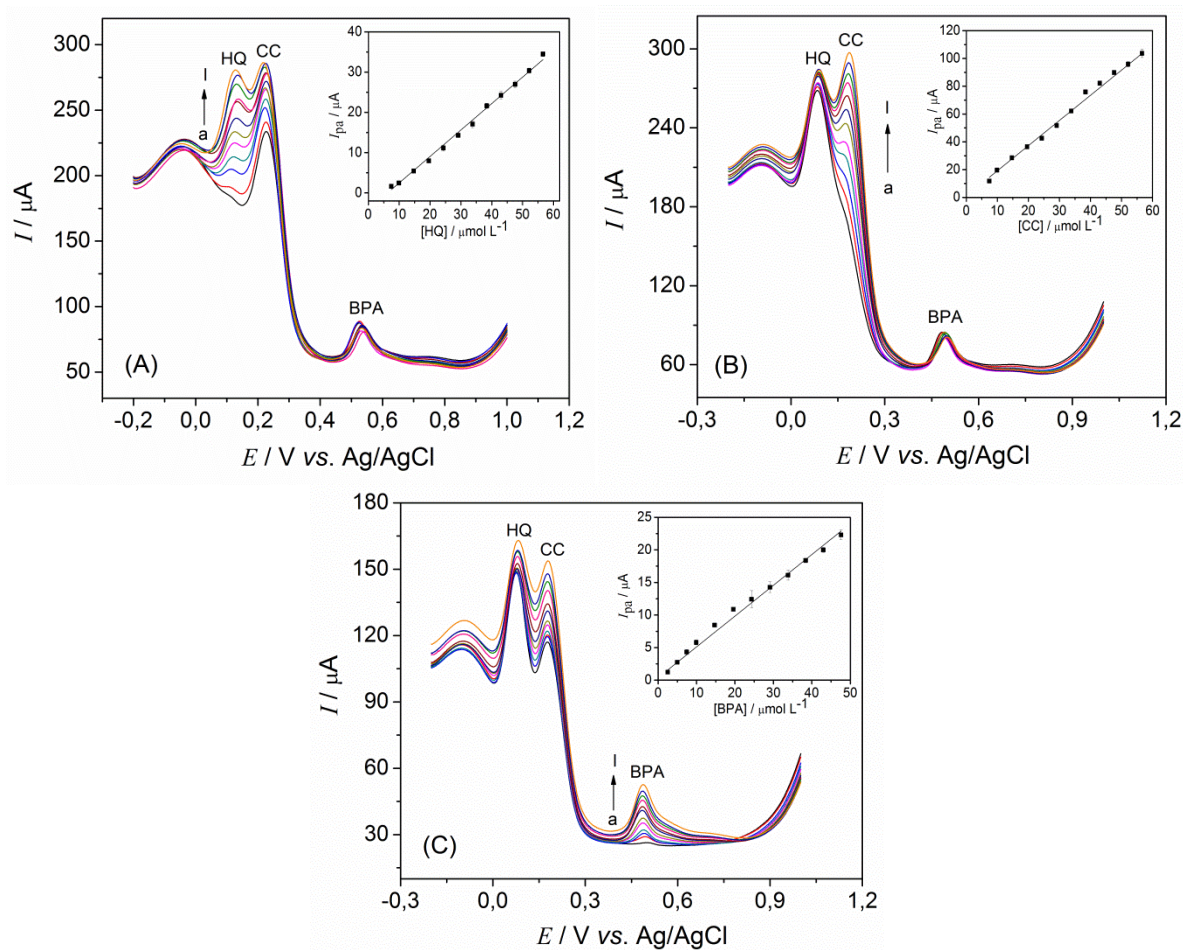


FIGURA 4.18 - (A) VPDs de: (a-1) 7,4 - 56,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ HQ na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CC e BPA. Inset: curva analítica da HQ. (B) VPDs de: (a-1) 7,4 - 56,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CC na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ e BPA. Inset: curva analítica do CC. (C) VPDs de: (a-1) 2,4-47,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de BPA na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ e CC. Inset: curva analítica do BPA

Uma comparação das características dos sensores utilizados neste trabalho para a determinação de HQ, CC e BPA com outros reportados na literatura são apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Comparação do desempenho do sensor proposto para detecção de HQ, CC e BPA com outros sensores.

Sensor	Faixa linear (μM)			LD (μM)			Ref.
	HQ	CC	BPA	HQ	CC	BPA	
MnPc/MWCNT/GCE	1–600	1–600	-	0,041	0,095	-	113
ER(GO–TT–CNT)	0,01–200	0,5–200	-	0,007	0,011	-	114
ECF-CPE	1-200	1-200	-	0,4	0,2	-	115
PASA/MWCNTs/GCE	6,0–100	6,0–180	-	1,0	1,0	-	116
GR/GCE	1,0–50	1,0–50	-	0,015	0,010	-	117
Pd@TiO ₂ –SiC/GCE:	0,01–200	-	0,01–200	0,005	-	0,004	118
PANInan./MWCNTs/PGE	-	-	1,0–400	-	-	0,001	119
PGA/MWCNT-NH ₂ /GCE	-	-	0,1–10	-	-	0,02	120
Thionina-tirosinase CPE	-	0,15–45	0,15–45	-	0,15	0,15	121
NiO/MWCNT/GCE	7,4–56	7,4–56	2,4–46	0,039	0,015	0,068	Este trabalho

Como poder ser observado, o método proposto mostra boa faixa linear, sensibilidade elevada, baixo limite de detecção e os resultados obtidos são melhores que os reportados em alguns trabalhos da literatura^{113,115,116,121}. Também é importante ressaltar que é a primeira vez que a detecção das espécies HQ, CC e BPA foi feita utilizando NiO/MWCNT/GCE.

A detecção simultânea de HQ, CC e BPA foi demonstrada pela mudança das concentrações das espécies simultaneamente. Na Figura 4.19, os

voltamogramas de pulso diferencial exibiram picos de oxidação bem definidos em +0,08 V, +0,17 V e +0,48 V correspondentes a HQ, CC e BPA respectivamente. As correntes de pico de oxidação das três espécies aumentaram linearmente com a concentração numa faixa de $4,9 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,997 para HQ, 0,998 para CC e 0,997 para BPA. Os LDs foram $2,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para HQ, $2,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para CC e $5,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para BPA.

Elevada sensibilidade foi observada na determinação individual e simultânea de HQ, CC e BPA. Os resultados mostraram que os valores de sensibilidade foram $9,4 \times 10^6$ μA L mol⁻¹, $1,0 \times 10^6$ μA L mol⁻¹ e $5,3 \times 10^6$ μA L mol⁻¹ para HQ, CC e BPA, respectivamente nos experimentos de detecção simultânea, e $6,5 \times 10^6$ μA L mol⁻¹, $1,8 \times 10^6$ μA L mol⁻¹ e $4,7 \times 10^6$ μA L mol⁻¹ para HQ, CC e BPA, respectivamente, nos experimentos de detecção individual.

A partir destes resultados, verificou-se que o sensor NiO/MWCNT/GCE pode ser usado na detecção individual e simultânea de HQ, CC e BPA, uma vez que o sensor mostrou alta seletividade e sensibilidade.

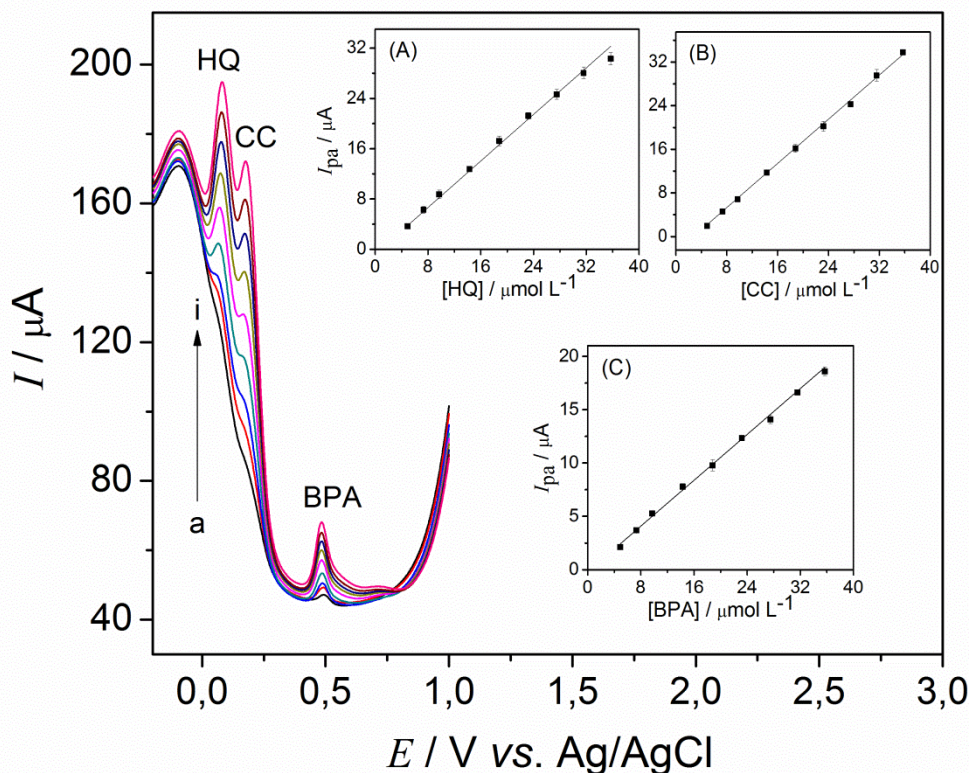


FIGURA 4.19 - Voltamogramas de pulso diferencial para várias concentrações de HQ, CC e BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS pH 6,0: (a) 4,9; (b) 7,3; (c) 9,7; (d) 14,3; (e) 18,8; (f) 23,2; (g) 27,5; (h) 31,6; (i) $35,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Inset: (A) curva analítica para HQ, (B) curva analítica para CC e(C) curva analítica para BPA.

4.2.5 -Estudo da reprodutibilidade e estabilidade do NiO/MWCNT/GCE

A reprodutibilidade do sensor NiO/MWCNT/GCE foi examinada pela detecção de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS (pH 6,0) utilizando três sensores confeccionados em dias diferentes, Figura 4.20. O desvio padrão relativo (RSD) foi de 1,75%, mostrando que o sensor apresenta boa reprodutibilidade.

O estudo de estabilidade do sensor foi realizado ao longo de 4 semanas pelo armazenamento do sensor em dessecador a temperatura ambiente e sem vácuo. Após 4 semanas e sem nenhum pré-tratamento, foi feito voltamograma cíclico e a resposta de corrente foi estável e mantida em 94,6%

do valor original. A alta reprodutibilidade e estabilidade sugerem que o sensor NiO/MWCNT/GCE é promissor a ser utilizado sensor eletroquímico.

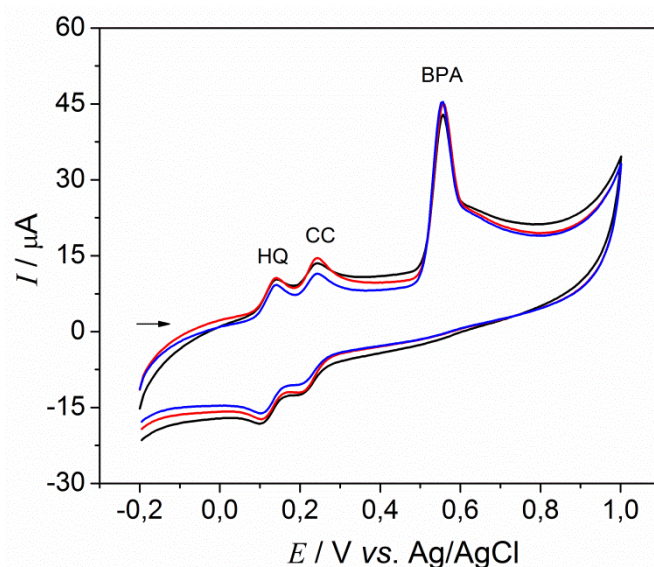


FIGURA 4.20 - Voltamogramas cíclicos do estudo de reprodutibilidade obtidos com sensor NiO/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ HQ, CC e BPA em PBS pH 6,0.

4.2.6 - Considerações gerais

Neste trabalho, um sensor eletroquímico simples e altamente sensível baseado em GCE modificado com um filme de nanotubos de carbono e nanopartículas de NiO foi usado na detecção simultânea e quantitativa de HQ, CC e BPA. Os voltamogramas das moléculas feitos com o sensor NiO/MWCNT/GCE exibiram três picos de oxidação bem definidos com potencial deslocado para valores mais negativos e elevada corrente de pico comparado ao GCE sem modificação. O sensor apresentou faixa linear de concentração de $4,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $3,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, alta estabilidade após 4 semanas de armazenamento e boa reprodutibilidade. Além disso, o sensor detectou com sucesso a HQ, CC e BPA individual e simultaneamente, demonstrando uma ótima sensibilidade. Desta forma, o sensor NiO/MWCNT/GCE é um ótimo candidato a ser utilizado como sensor seletivo das espécies estudadas¹²².

4.3 - AgNPs/MWCNT/GCE

Nanopartículas de prata (AgNPs) foram depositadas no MWCNT/GCE para tentar aumentar a seletividade e sensibilidade do sensor. Após a otimização do processo de deposição e das condições de análise, o sensor de AgNPs/MWCNT/GCE foi utilizado na determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe. A confecção, caracterização e aplicação do sensor AgNPs/MWCNT/GCE será discutido a seguir.

4.3.1 -Deposição das AgNPs em MWCNT/GCE e caracterização morfológica

A deposição das AgNPs nos filmes de nanotubos de carbono foi realizada por voltametria cíclica, varrendo-se 10 vezes o potencial de -0,2 V a 0,4 V a uma velocidade de 100 mV s^{-1} em uma solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo as AgNPs preparadas como descrito na seção 3.1.4.2. Os voltamogramas de deposição são apresentados na Figura 4.21.

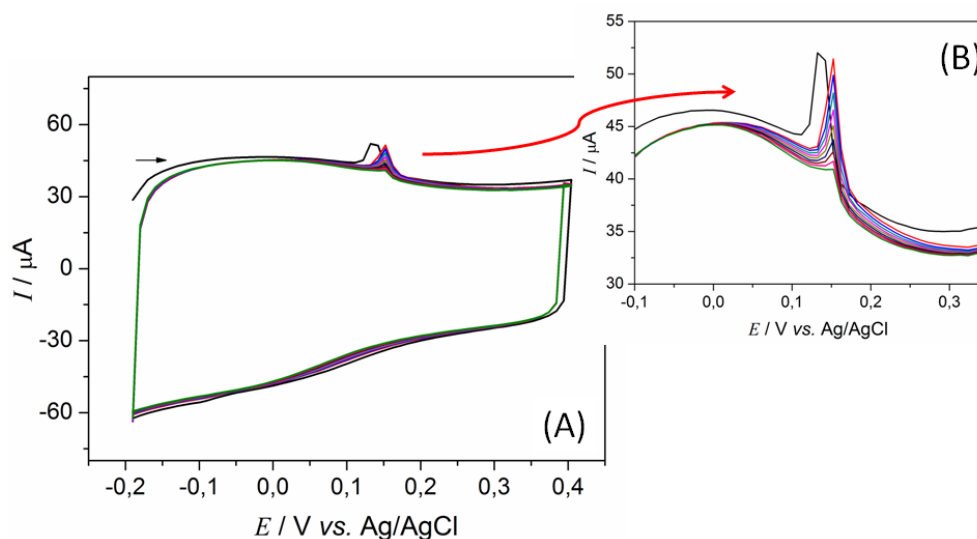


FIGURA 4.21 - (A) 10 ciclos de deposição de AgNPs em MWCNT/GCE em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl contendo AgNPs, (B) visão detalhada dos voltamogramas na região do pico de deposição.

Os voltamogramas cíclicos apresentaram um perfil capacitivo durante a eletrodeposição das nanopartículas e um pico correspondente a oxidação da prata em 0,15 V foi observado. Este pico também é observado nos voltamogramas do branco, em solução de 0,1 mol L⁻¹ de PBS (pH 6,0), após a etapa de deposição comprovando a presença de Ag, Figura 4.22.

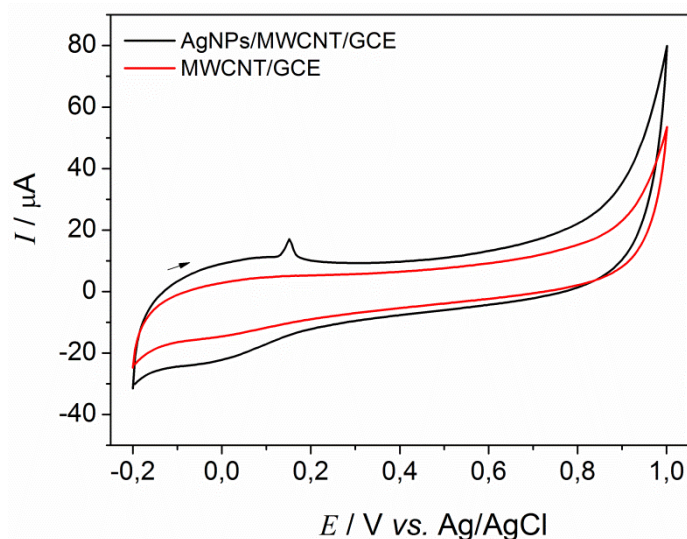


FIGURA 4.22 - Voltamogramas cíclicos dos sensores MWCNT/GCE e AgNPs/MWCNT/GCE em solução 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 6,0.

A caracterização morfológica dos filmes de AgNPs/MWCNT foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Na Figura 4.23 são apresentadas as imagens do filme de MWCNT e AgNPs/MWCNT.

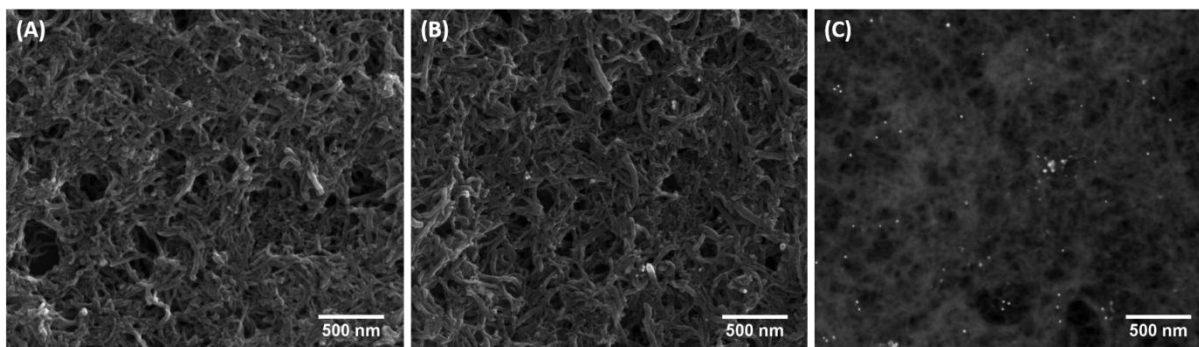


FIGURA 4.23 - Imagens de microscopia (A) MWCNTs, (B) AgNPs/MWCNTs e (C) AgNPs/MWCNTs obtidas por retroespalhamento.

Na Figura 4.23A pode-se observar os nanotubos de carbono dispersos de forma uniforme na superfície do GCE. Com a eletrodeposição de AgNPs, alguns pontos mais claros podem ser observados no filme de MWCNT referente as nanopartículas que foram incorporadas na etapa de deposição, (Figura 4.23B). Por serem nanopartículas muito pequenas, tamanho médio de 32 nm, e por estarem espalhadas na superfície dos nanotubos de carbono, na Figura 4.23C é apresentada uma imagem de FEG do filme AgNPs/MWCNT no modo retroespalhado, onde foi possível observar as nanopartículas com mais nitidez.

Análise por EDX foi feita para identificar a presença e se ter uma estimativa da quantidade de Ag depositada no filme de MWCNT, (Figura 4.24). O valor estimado foi de 87% de carbono, 11% de oxigênio e 0,19% de prata. O valor de Ag está dentro do erro experimental da técnica, então não se pode quantificar o conteúdo de Ag depositada, mas apenas inferir que, como esperado, a quantidade de AgNPs depositada é muito baixa, como mostrado nas imagens de FEG.

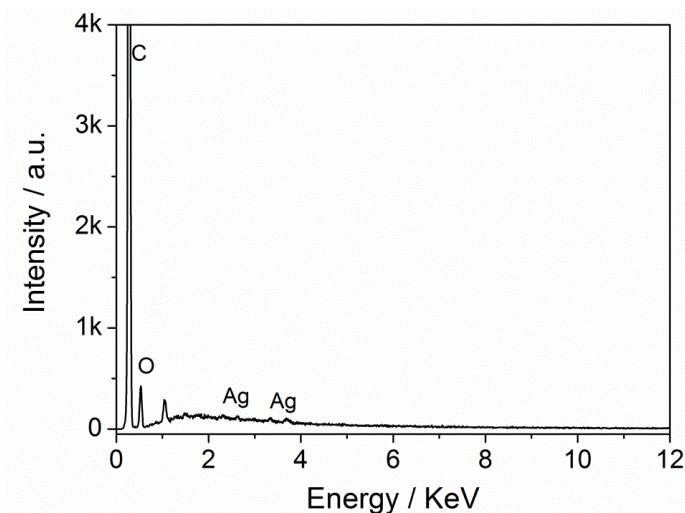


FIGURA 4.24 - Espectro EDX do sensor AgNPs/MWCNT/GCE.

4.3.2 -Caracterização do AgNPs/MWCNT/GCE por medidas de EIS

O efeito eletrocatalítico do sensor AgNPs/MWCNT/GCE foi avaliado por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e voltametria cíclica. A Figura 4.25 apresenta os voltamogramas cíclicos e os diagramas de Nyquist para os sensores GCE, AgNPS/GCE, MWCNT/GCE e AgNPs/MWCNT/GCE na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de ferrocianeto de potássio em 0,1 mol L⁻¹ de KCl. Os voltamogramas mostram um aumento na corrente de pico do par redox Fe²⁺/Fe³⁺ com o MWCNT/GCE e AgNPs/MWCNT/GCE comparado ao GCE e AgNPs/GCE. A incorporação das AgNPs no substrato de GC desfavoreceu o processo de oxi-redução do Fe²⁺/Fe³⁺, entretanto, foi verificado um sinergismo entre os NTCs e as nanopartículas metálicas, uma vez que houve uma melhora no sinal analítico quando as nanopartículas foram incorporadas nos MWCNTs.

Nas medidas de impedância electroquímica, os espectros de impedância foram modelados pelo circuito de Randles e os valores de R_{ct} para a oxidação do Fe²⁺/Fe³⁺ são apresentados na Tabela 4.3.

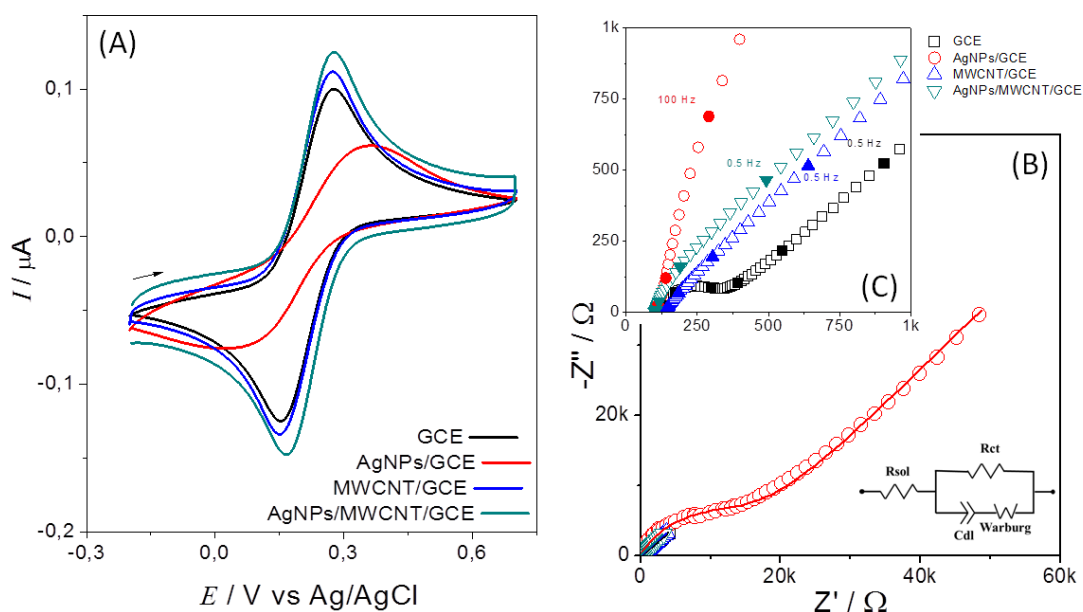


FIGURA 4.25 - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) diagramas de Nyquist e (C) zoom dos diagramas de Nyquist na região de alta frequência dos sensores (□) GCE, (Δ) MWCNT/GCE, (○) AgNPs/GCE e (Δ) AgNPs/MWCNT/GCE (A) em solução de de 5,0 mmol L⁻¹ de ferrocianeto de potássio em 0,1 mol L⁻¹ de KCl.

TABELA 4.3 - Resistência à transferência de carga (R_{ct}) para a oxidação do ferrocianeto de potássio com sensor de GCE sem e com modificação.

Sensores	GCE	AgNPs/GCE	MWCNT/GCE	AgNPs/MWCNT/GCE
R_{ct} (kΩ)	0,85	17,2	0,23	0,11

Na Tabela 4.3 pode ser observada uma notável diminuição no valor de R_{ct} quando o sensor de GCE foi modificado com MWCNTs e AgNPs/MWCNT. A incorporação das AgNPs na superfície do GCE não apresenta um efeito catalítico, no entanto, assim como observado na voltametria cíclica a incorporação das AgNPs nos MWCNTs promoveu um processo rápido de transferência eletrônica para a oxidação do Fe^{2+}/Fe^{3+} . O que mostra que tanto os nanotubos de carbono quanto as AgNPs apresentam boa condutividade e podem acelerar o processo eletrocatalítico.

4.3.3 -Estudo do comportamento eletroquímico de HQ, CC, BPA e Phe com sensor AgNPs/MWCNT/GCE

O estudo do comportamento eletroquímico de HQ, CC, BPA e Phe foi realizado utilizando a voltametria cíclica, num intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V, em uma solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de cada espécie em solução 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 6,0. Na Figura 4.26 são apresentados os voltamogramas cíclicos para os sensores de carbono vítreo (GCE), carbono vítreo modificado com nanopartículas de prata (AgNPs/GCE), carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono (MWCNT/GCE) e carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e nanopartículas de prata (AgNPs/MWCNT/GCE).

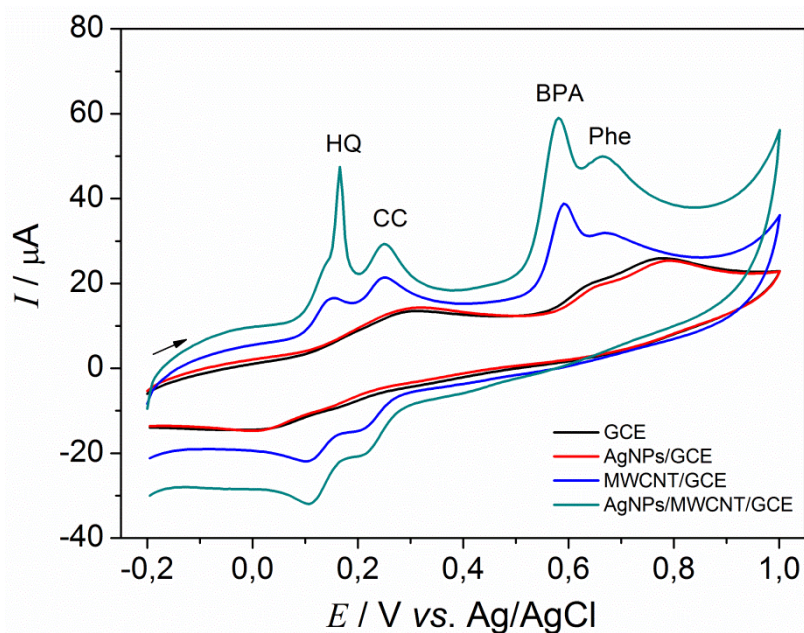


FIGURA 4.26 - Voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe em 0,1 mol L⁻¹ de PBS (pH 6,0), com sensores de GCE, AgNPs/GCE, MWCNT/GCE e AgNPs/MWCNT/GCE, $v = 50$ mV s⁻¹.

Sobre a superfície do GCE não foi possível separar os processos de oxidação e redução das moléculas em estudo, uma vez que o voltamograma apresentou picos sem resolução e de baixa intensidade. Um comportamento semelhante foi observado no voltamograma cíclico obtido com o sensor

AgNPs/GCE. A deposição das nanopartículas na superfície do GCE não promoveu melhora na resolução dos picos. No entanto, a modificação do GCE com MWCNTs promoveu a separação dos picos de oxidação e redução da HQ e CC e dos picos de oxidação do BPA e Phe. Os picos de oxidação apresentaram valores de potencial em torno de +0,15 V, +0,25 V, +0,59 V e +0,67 V para HQ, CC, BPA e Phe e, na varredura reversa, os potenciais de redução foram +0,10 V e +0,20 V para HQ e CC respectivamente. Os mesmos potenciais de oxidação e redução foram observados no voltamograma cíclico obtido com o sensor AgNPs/MWCNT/GCE, no entanto os picos foram mais definidos e intensos. Para o BPA e o Phe, por exemplo, houve um aumento na I_{pa} de 2 e 4 vezes, respectivamente, quando comparado às I_{pas} do sensor MWCNT/GCE. Devido a maior resolução dos picos e o aumento nos valores de I_{pa} , o sensor de AgNPs/MWCNT/GCE foi aplicado na detecção simultânea de HQ, CC, BPA e Phe.

4.3.4 -Efeito do pH

O efeito do pH da solução no comportamento eletroquímico de HQ, CC, BPA e Phe utilizando o sensor AgNPs/MWCNT/GCE foi investigado em um intervalo de valores de pH de 3,0 a 9,0. Os voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de cada espécie em solução de PBS 0,1 mol L⁻¹ com diferentes valores de pH são apresentados na Figura 4.27.

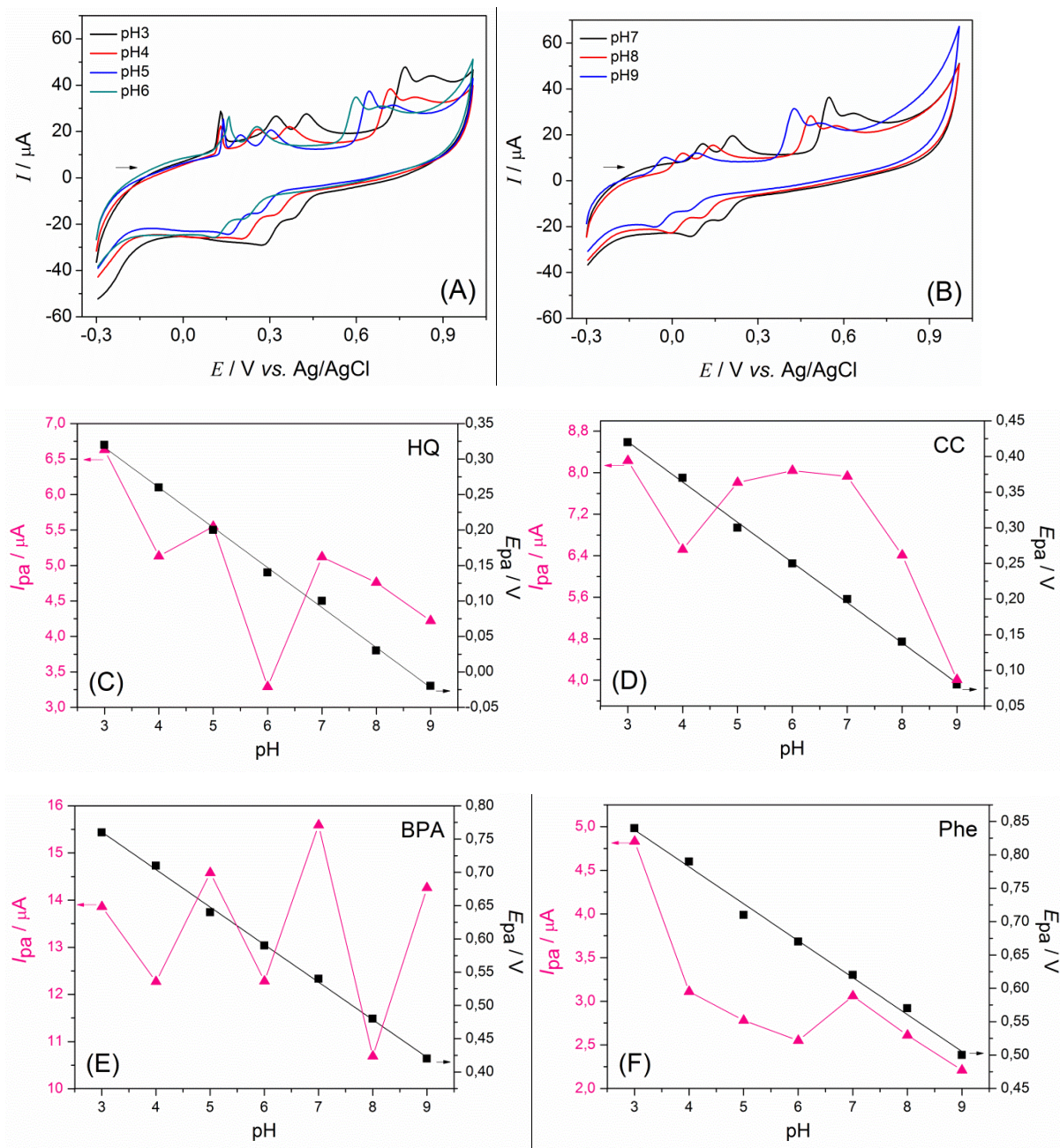


FIGURA 4.27 - Voltamogramas cíclicos do AgNPs/MWCNT/GCE em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS com diferentes pHs contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ, CC, BPA e Phe (A) pH 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0; (B) pH 7,0, 8,0 e 9,0; E_{pa} vs. pH (■) e I_{pa} vs. pH (▲) para (C) HQ, (D) CC, (E) BPA e (F) Phe.

Como pode ser visto na Figura 4.27, ambos os potenciais de oxidação (E_{pa}) e redução (E_{pc}) deslocaram para valores mais negativos proporcionalmente com o aumento nos valores de pH, mostrando que o processo

redox das moléculas é influenciado pela concentração hidrogeniônica do meio. As equações de regressão linear dos E_{pa} e E_{pc} em função do pH são apresentadas na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Equações obtidas a partir do estudo do pH, para HQ, CC, BPA e Phe.

Analito	Equação	r
HQ	$E_{pa}(V) = 0,485 - 0,056pH$	0,998
	$E_{pc}(V) = 0,432 - 0,053pH$	0,998
CC	$E_{pa}(V) = 0,590 - 0,056pH$	0,999
	$E_{pc}(V) = 0,527 - 0,052pH$	0,997
PBA	$E_{pa}(V) = 0,930 - 0,056pH$	0,999
Phe	$E_{pa}(V) = 1,003 - 0,055pH$	0,997

As inclinações de todas as equações são muito próximas de -59 mV e isso sugere que o mesmo número de prótons e elétrons estão envolvidos na reação redox. A intensidade das correntes de pico de HQ, CC, BPA e Phe também variaram com o valor de pH, atingindo um valor máximo em pH 3,0, diminuindo acentuadamente em pHs alcalinos (8-9). Este comportamento pode ser atribuído à participação do próton na reação eletroquímica. Em soluções com pHs mais alcalinos, a reação se torna dificultada devido a escassez de próton, em contrapartida, as espécies estudadas são facilmente convertidas em anions em soluções com valores de pHs altos, e desta forma, pode ocorrer repulsão eletrostática entre as espécies e os NTCs, o que poderia resultar na diminuição da corrente de pico¹²³. Sendo assim, o pH do eletrólito suporte selecionado foi de 3,0 para os experimentos seguintes.

4.3.5 -Efeito da velocidade de varredura

Para identificar se o transporte de massa da reação é controlado por difusão ou adsorção das espécies na superfície do sensor, foi estudado o efeito

da velocidade de varredura. Na Figura 4.28 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos para o sensor AgNPs/MWCNT/GCE, em diferentes velocidades de varredura e a dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura é apresentada na Figura 4.29.

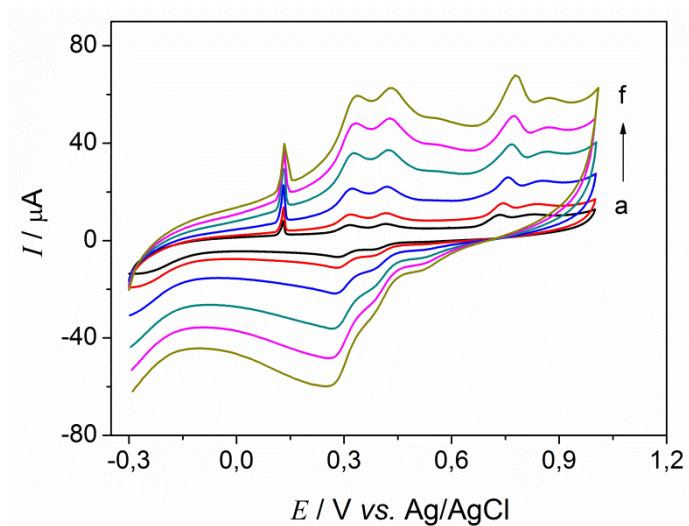


FIGURA 4.28 - Voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ, CC, BPA e Phe em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS pH 3,0 com sensor AgNPs/MWCNT/GCE variando a velocidade de varredura de a-f: 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} .

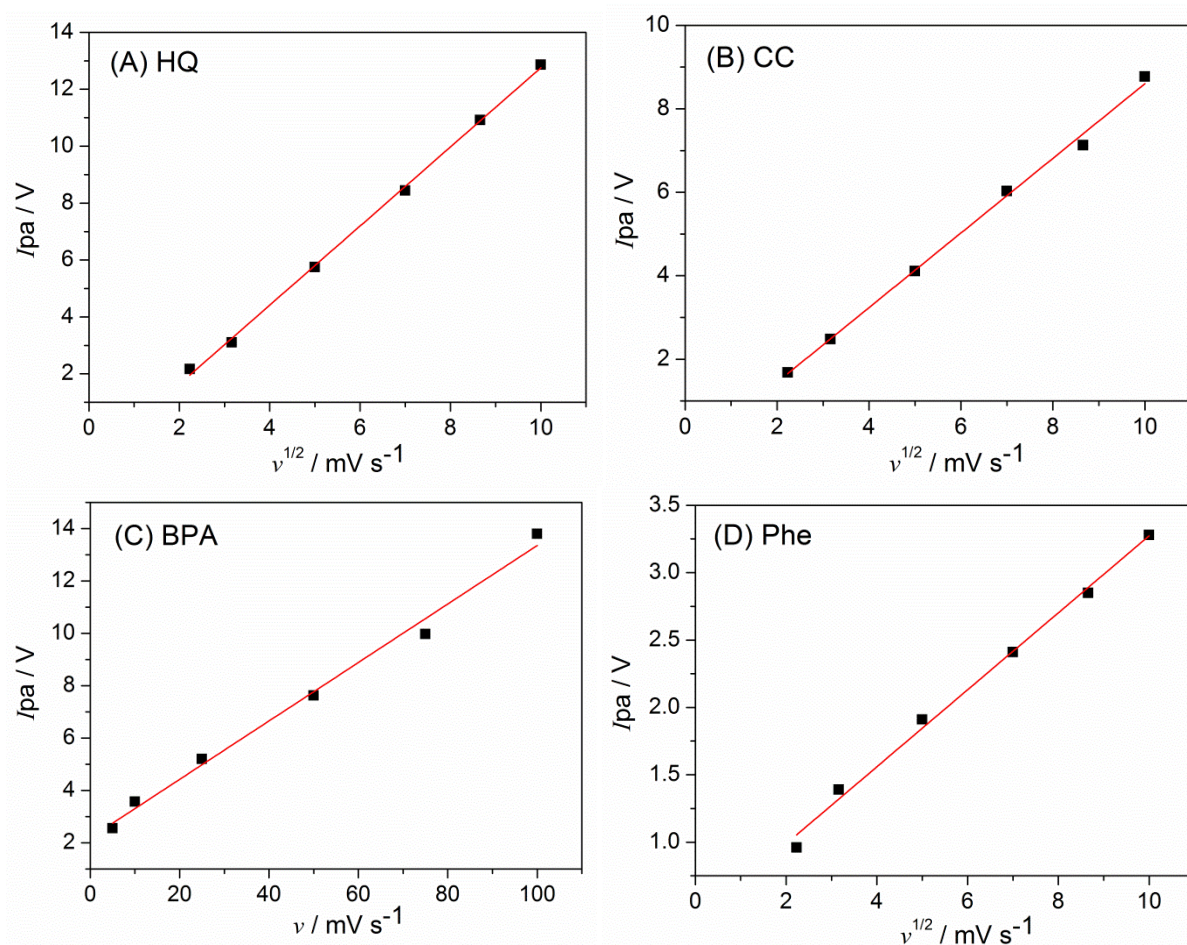


FIGURA 4.29 - I_{pa} em função da velocidade de varredura: (A) para a HQ, (B) para o CC, (C) para o BPA e (D) para o Phe.

Ao analisar os voltamogramas cíclicos, Figura 4.28, observou-se um aumento na corrente de pico das espécies em estudo com o aumento da velocidade de varredura e um deslocamento nos potenciais de oxidação do BPA e Phe para valores de potenciais mais positivos, sendo este comportamento de processos irreversíveis.

Como observado na Figura 4.29, a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura para a HQ ($r = 0,999$), para o CC ($r = 0,998$) e para o Phe ($r = 0,997$). Este comportamento é um indicativo que o transporte de massa é controlado preferencialmente por um

processo de difusão dessas espécies até a superfície eletródica. No entanto, a corrente de pico do BPA variou linearmente com a velocidade de varredura ($r = 0,997$) e não com a raiz quadrada da velocidade de varredura como as outras moléculas, o que é um indicativo de um processo controlado pela adsorção da espécie na superfície do sensor¹²⁴.

4.3.6 -Determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe

O sensor de AgNPs/MWCNT/GCE foi utilizado na determinação individual e simultânea de HQ, CC, BPA e Phe usando a técnica de SWV. Inicialmente, foi feita a determinação individual variando a concentração de uma das espécies e mantendo as outras constantes.

Na Figura 4.30A, B, C e D são apresentados os voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações de HQ, CC, BPA e Phe respectivamente em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS pH 3,0, mantendo a concentração das outras espécies constantes em $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os gráficos inseridos na Figura 4.30 são curvas analíticas das médias dos valores de I_{pa} vs a concentração de cada espécie analisada individualmente.

Nos SWVs são observados os picos de oxidação da HQ, CC, BPA e Phe e a adição de alíquotas de soluções padrão de cada espécie aumentou o valor da I_{pa} a cada varredura. A I_{pa} foi diretamente proporcional à concentração da HQ, CC, BPA e Phe em duas faixas de concentração. As faixas lineares, o coeficiente de correlação (r) e o LDs são apresentados na Tabela 4.5.

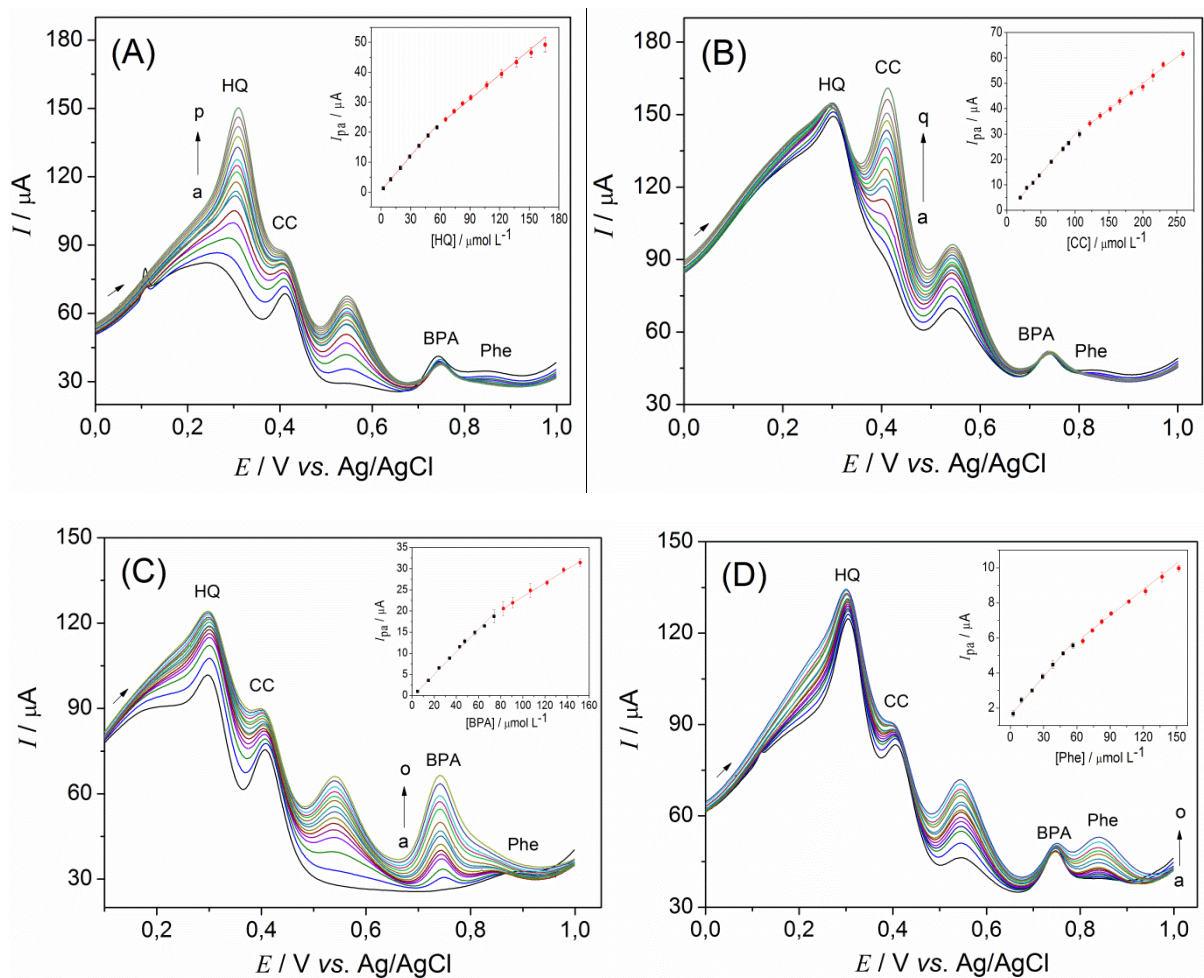


FIGURA 4.30 - (A) SWVs de: (a-p) 2,5 a 166,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ HQ na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CC, BPA e Phe. Inset: curva analítica da HQ. (B) SWVs de: (a-q) 19,0 a 260,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ CC na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, BPA e Phe. Inset: curva analítica do CC. (C) SWVs de: (a-o) 4,9 a 152,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ BPA na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CC e Phe. Inset: curva analítica do BPA. (D) SWVs de: (a-o) 2,5 a 152,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Phe na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CC e BPA. Inset: curva analítica do Phe.

TABELA 4.5 - Parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas da determinação individual de HQ, CC, BPA e Phe.

Analito	Faixa linear (mol L ⁻¹)	r	LD (mol L ⁻¹)
HQ	$2,5 \times 10^{-6}$ a $5,6 \times 10^{-5}$	0,999	$2,3 \times 10^{-6}$
	$6,5 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-4}$	0,997	
CC	$1,9 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4}$	0,997	$4,4 \times 10^{-6}$
	$1,2 \times 10^{-4}$ a $2,6 \times 10^{-4}$	0,997	
BPA	$4,9 \times 10^{-6}$ a $7,4 \times 10^{-5}$	0,999	$2,4 \times 10^{-6}$
	$8,2 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-4}$	0,995	
Phe	$2,6 \times 10^{-6}$ a $5,6 \times 10^{-5}$	0,999	$3,1 \times 10^{-6}$
	$6,5 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-4}$	0,997	

^a (S/N = 3).

A utilização do sensor AgNPs/MWCNT/GCE para a determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe foi demonstrada pela mudança das concentrações das espécies em estudo simultaneamente. Na Figura 4.31, os SWVs apresentam picos de oxidação de HQ, CC, BPA e Phe bem distinguidos em aproximadamente +0,30 V, +0,41 V, +0,74 V e +0,84 V respectivamente. As correntes de pico de oxidação das quatro espécies aumentaram linearmente com o aumento da concentração num amplo intervalo de concentração. A faixa linear da determinação simultânea das espécies e os LDs podem ser observados na Tabela 4.6.

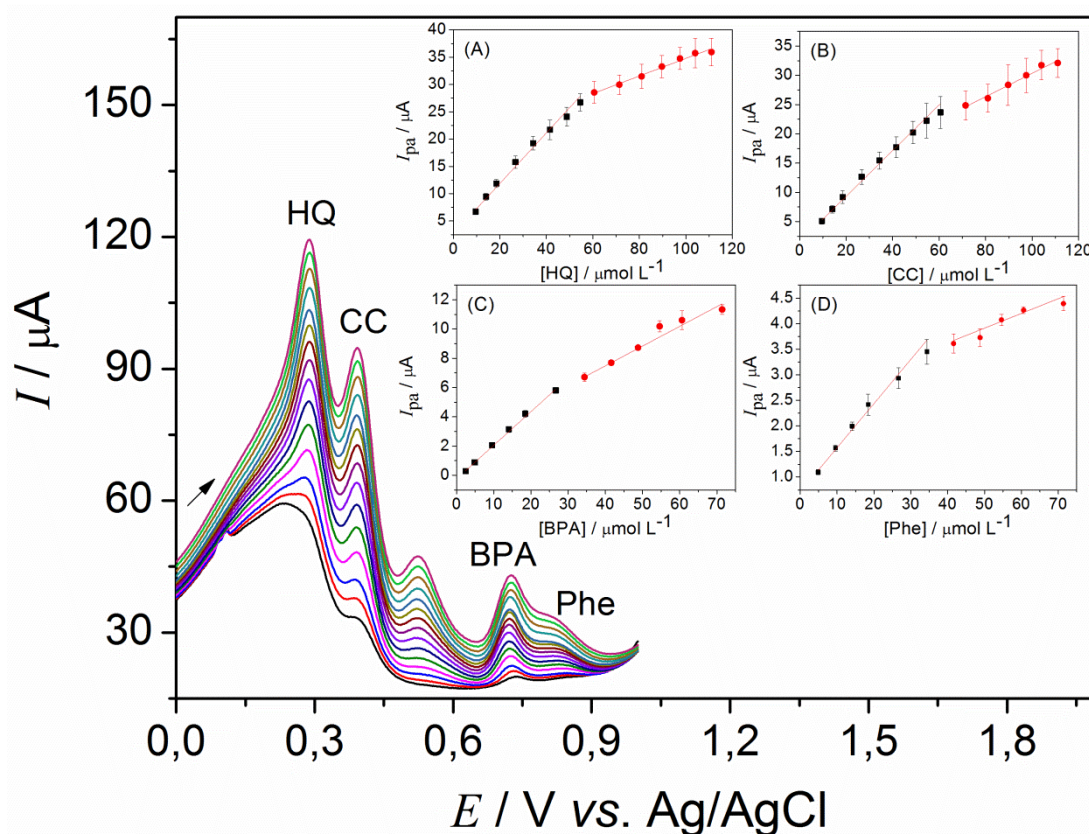


FIGURA 4.31 - SWVs obtidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH3,0) usando AgNPs/MWCNT/GCE na presença de diferentes concentrações de HQ, CC, BPA e Phe. Inset: curva analítica de HQ ($9,6$ a $110,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) (A), curva analítica de CC ($9,6$ a $110,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) (B), curva analítica de BPA ($2,4$ a $71,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) (C) e curva analítica de Phe ($5,0$ a $71,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) (D).

TABELA 4.6 - Parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas da determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe.

Analito	Faixa linear (mol L^{-1})	r	LD (mol L^{-1})
HQ	$9,6 \times 10^{-6}$ a $5,4 \times 10^{-5}$	0,999	$1,3 \times 10^{-6}$
	$6,0 \times 10^{-5}$ a $1,1 \times 10^{-4}$	0,997	
CC	$9,6 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-4}$	0,999	$1,4 \times 10^{-6}$
	$7,1 \times 10^{-4}$ a $1,1 \times 10^{-4}$	0,997	
BPA	$2,4 \times 10^{-6}$ a $2,6 \times 10^{-5}$	0,999	$2,2 \times 10^{-6}$
	$3,4 \times 10^{-5}$ a $7,1 \times 10^{-5}$	0,997	
Phe	$5,0 \times 10^{-6}$ a $3,4 \times 10^{-5}$	0,997	$7,2 \times 10^{-6}$
	$4,1 \times 10^{-5}$ a $7,1 \times 10^{-5}$	0,995	

Boa sensibilidade foi observada na determinação individual e simultânea de HQ, CC, BPA e Phe. Os resultados mostraram que os valores de sensibilidade foram $3,1 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$, $2,9 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$, $1,8 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$ e $5,7 \times 10^5 \mu\text{A L mol}^{-1}$ para HQ, CC, BPA e Phe respectivamente nos experimentos de determinação simultânea, e $3,3 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$, $2,5 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$, $2,1 \times 10^6 \mu\text{A L mol}^{-1}$ e $6,1 \times 10^5 \mu\text{A L mol}^{-1}$ para HQ, CC, BPA e Phe respectivamente, nos experimentos de determinação individual.

Os limites de detecção obtidos neste estudo foram na ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e este valor foi maior do que a maioria dos limites relatados na literatura, que geralmente são 10^{-8} e $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ^{125,126,127}. No entanto, pela primeira vez foi possível determinar simultaneamente e de forma seletiva HQ, CC, BPA e Phe usando um sensor muito simples de AgNPs/MWCNT/GCE.

Durante a construção das curvas analíticas para HQ, CC, BPA e Phe, foi observado nos SWVs a formação de um pico de oxidação em torno de +0,54 V e que pode estar relacionado à oxidação de produtos de oxidação das espécies em estudo. Para investigar qual espécie poderia estar se formando, foram feitos voltamogramas cíclicos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS pH 3,0 contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ, CC, BPA e Phe. As varreduras cíclicas foram realizadas entre -0,2 V a +0,2, +0,3, +0,4, +0,5, +0,6, +0,7, +0,8, +0,9 e +1,0 V conforme Figura 4.32.

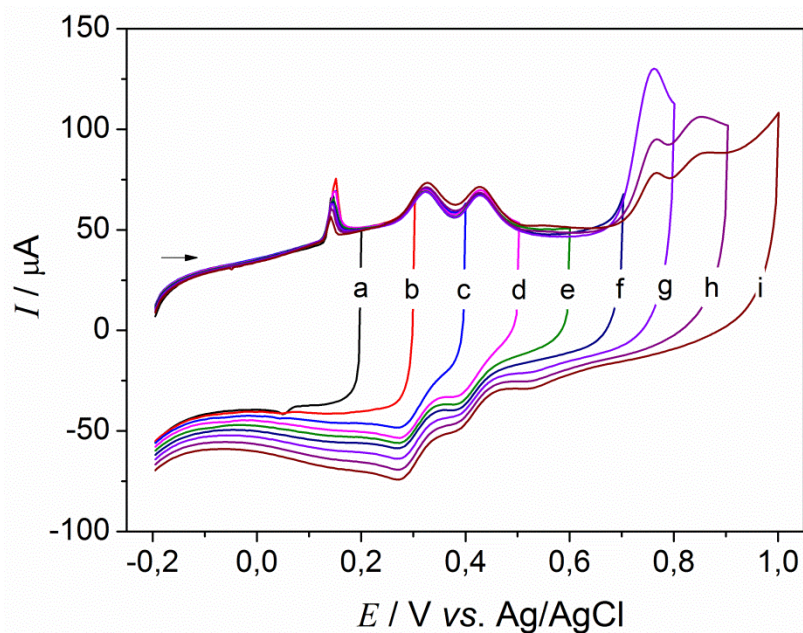


FIGURA 4.32 - VCs do AgNPs/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe em 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 3,0 com diferentes potenciais de inversão de a-i: +0,2, +0,3, +0,4, +0,5, +0,6, +0,7, +0,8, +0,9 e +1,0 V.

Como pode ser observado na Figura 4.32, o pico de oxidação em +0,54V que pode estar relacionado a algum produto de oxidação das espécies estudadas não foi observado nos voltamogramas obtidos com inversão de potencial até +0,7 V. No entanto, a inversão do potencial em +0,8 V que é logo após a oxidação do BPA, promove a formação de um pico de redução na varredura reversa em aproximadamente +0,53 V. Quando a inversão do potencial ocorre em potenciais após o processo de oxidação do BPA e do Phe, em +0,9V e +1,0 V, é observado o aparecimento e o aumento da corrente de pico de oxidação em +0,54 V na varredura direta respectivamente e o aumento da corrente do pico de redução em +0,53 V na varredura reversa. O pico de redução observado neste estudo de inversão de potencial também pode ser referente a algum produto reduzido na superfície do eletrodo logo após o processo redox do BPA e do Phe.

Além do estudo da inversão de potencial, foram feitos 10 voltamogramas cíclicos consecutivos de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe individualmente em solução 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 3,0. Tanto para HQ quanto o CC, Figura 4.33A e 4.33B, apenas os picos de oxidação e redução característicos e o pico de oxidação da prata em +0,1 V são observados nos voltamogramas cíclicos consecutivos.

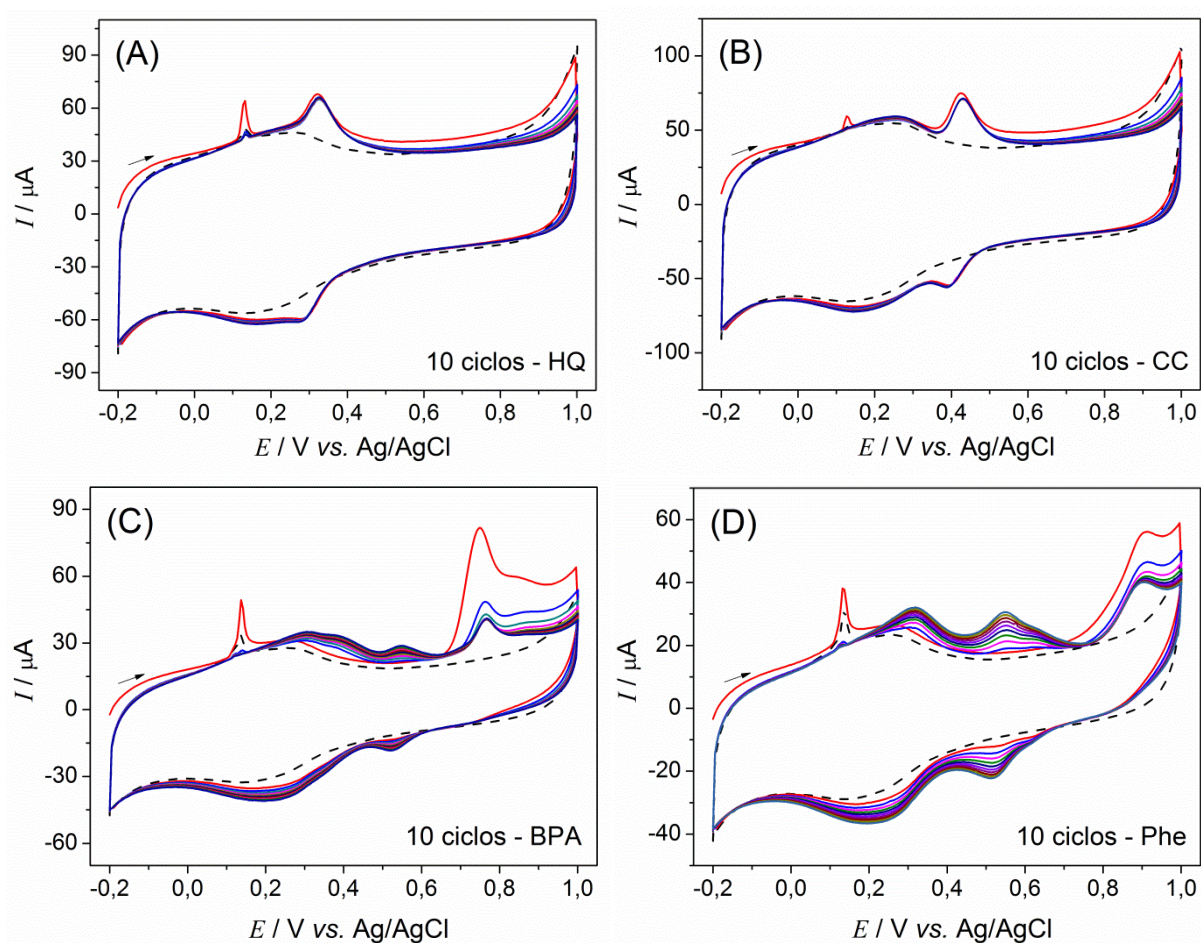


FIGURA 4.33 - 10 VCs do AgNPs/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ (A), CC (B), BPA (C) e Phe (D) em 0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 3,0. O VC em pontilhado é da solução do branco (0,1 mol L⁻¹ de PBS pH 3,0).

No entanto, os voltamogramas cíclicos consecutivos do BPA e o Phe, Figura 4.33C e D, mostraram a formação do pico de oxidação em +0,54 V que foi observado nos VPDs das curvas analíticas e um aumento na corrente do pico a cada varredura. Além dos picos de oxidação característicos do BPA em

+0,74 V e do Phe em +0,84 V, e o pico que já vinha sendo investigado, também foi observado na varredura direta outro pico de oxidação em torno de +0,35 V e dois processos de redução em +0,53 V e +0,22 V. A formação e o aumento das correntes de pico desses outros processos redox a cada varredura, em conjunto com a diminuição das correntes de pico de oxidação característicos do BPA e Phe sugere que estas moléculas são as responsáveis pelo aparecimento do pico de oxidação em +0,54 V observado nos SWVs das curvas analíticas.

Embora nos SWVs das medidas de detecção de HQ, CC, BPA e Phe tenha aparecido outro processo de oxidação com a adição de padrão, a determinação simultânea das espécies utilizando o sensor de AgNPs/MWCNT/GCE foi possível e o sensor mostrou elevada sensibilidade e seletividade.

4.3.7 -Estudo da reprodutibilidade e estabilidade do AgNPs/MWCNT/GCE

A reprodutibilidade do sensor AgNPs/MWCNT/GCE foi examinada pela detecção de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe em solução de 0,1 mol L⁻¹ de PBS (pH 3,0) utilizando cinco sensores confeccionados em dias diferentes, Figura 4.34. O desvio padrão relativo (RSD) foi de 3,78%, 2,63%, 0,84% e 2,27% para HQ, CC, BPA e Phe respectivamente, mostrando que o sensor apresenta boa reprodutibilidade.

A estabilidade do sensor para a detecção de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ, CC, BPA e Phe foi também estudada através de respostas voltamétricas ao longo de 4 semanas de armazenamento do sensor no dessecador à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, na ausência de luz e sob refrigeração em torno de 4 ° C. Após 4 semanas, as correntes de pico foram mantidas (99,7%, 95,4%, 98,3% e 98,7% para HQ, CC, BPA e Phe, respectivamente). Por conseguinte, o sensor AgNPs/MWCNT/GCE mostrou excelente reprodutibilidade e estabilidade.

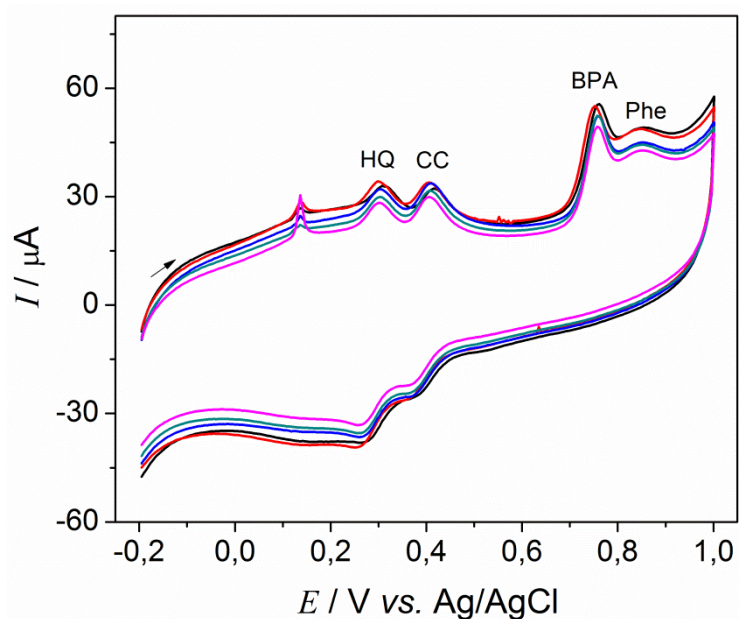


FIGURA 4.34 - Voltamogramas cíclicos do estudo de reprodutibilidade obtidos com sensor AgNPs/MWCNT/GCE em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ HQ,CC,BPA e Phe em PBS 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0.

4.3.8 -Estudo de adição e recuperação

Para investigar o desempenho e aplicabilidade do sensor AgNPs/MWCNT/GCE confeccionado para a determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe em amostras reais, amostras locais de água da torneira foram testadas. Uma vez que os sinais eletroanalíticos de HQ, CC, BPA e Phe não foram observados nas amostras reais, os experimentos de adição e recuperação foram realizados medindo as respostas SWVs de amostras de água com quantidades conhecidas de HQ, CC, BPA e Phe adicionadas. As concentrações de espécies presentes na amostra de água da torneira foram então determinadas através de método de calibração e os resultados foram listados na Tabela 4.7. As recuperações foram 100-101%, 103-104%, 99,1-99,6% e 95,2-101% para HQ, CC, BPA e Phe, respectivamente. Os resultados sugerem que o sensor proposto de AgNPs/MWCNT /GCE pode ser aplicado na determinação simultânea destas espécies em amostras reais de água.

TABELA 4.7 - Resultados da determinação simultânea de HQ, CC, BPA e Phe em água de torneira.

Amostra de água	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)				Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)				Recuperado (%)			
	HQ	CC	BPA	Phe	HQ	CC	BPA	Phe	HQ	CC	BPA	Phe
1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,4	9,96	9,52	100	104	99,6	95,2
2	30,0	30,0	30,0	30,0	30,3	31,0	29,7	30,5	101	103	99,1	101

^a Valores médios de três determinações.

4.3.9 - Considerações gerais

Neste trabalho, um sensor eletroquímico baseado em GCE modificado com um filme de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata foi desenvolvido e aplicado na detecção simultânea de HQ, CC, BPA e Phe usando SWV. Picos bem definidos e intensos foram observados nos voltamogramas cíclicos com o sensor AgNPs/MWCNT/GCE quando comparado ao GCE sem modificação. O sensor apresentou uma extensa faixa linear de concentração para as quatro espécies em estudo de 2,5 a 166,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, uma elevada estabilidade e reprodutibilidade. Além disso, o processo de modificação da superfície do GCE foi simples e fácil comparado a outros previamente descritos na literatura e a determinação individual e simultânea de HQ, CC, BPA e Phe foi realizada com sucesso. O estudo de adição e recuperação mostrou que é possível determinar de forma seletiva esses compostos fenólicos em amostras de água.

Parte 2 – ELETRODOS PARA FOTODEGRADAÇÃO DO BPA

4.4 - Eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$

4.4.1 - Obtenção e caracterização morfológica e estrutural dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$

Os filmes de óxido de tungstênio (WO_3) e óxido de tungstênio dopado com cobre ($\text{WO}_3\text{-Cu}$) foram obtidos pelo método sol-gel, depositados em FTO e tratados termicamente a 500 °C para a confecção dos eletrodos.

Inicialmente, foi variado o número de camadas na confecção dos filmes, onde variou-se de 1, 2, 3 e 4 camadas e verificou-se que as melhores performances foram obtidas com apenas uma camada do filme de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$, sendo estes filmes uniformes e com alta transparência, como observado na Figura 4.35.

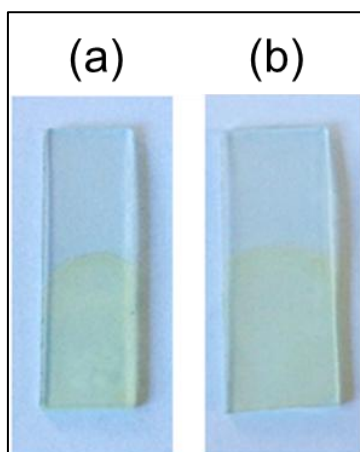


FIGURA 4.35 - Filmes de uma camada de (a) WO_3 e (b) $\text{WO}_3\text{-Cu}$ depositados em FTO, área de $1,0 \text{ cm}^2$.

Além do número de camadas, foram estudadas diferentes dopagens com Cu a fim de melhorar a resposta fotocatalítica. O Cu foi escolhido para dopagem, pois há estudos na literatura que relatam que a dopagem de semicondutores com cobre pode aumentar a atividade catalítica do material, uma vez que o Cu é capaz de reduzir a taxa de recombinação dos elétrons e buracos foto-gerados, aumentando assim, a fotodegradação de poluentes orgânicos^{128,129}. Desta forma, quatro níveis de dopagem foram estudados: 0,5; 1,0, 1,5 e 2,0% de Cu nos filmes de WO_3 .

A morfologia e o tamanho de partícula dos filmes foram investigados por FEG-SEM. Na Figura 4.36 (a-e) pode-se observar as imagens dos filmes de WO_3 e WO_3 dopados com Cu na proporção nominal de 0,5; 1,0, 1,5 e 2,0% respectivamente. As partículas formadas nos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ apresentam morfologia esférica e estão uniformemente distribuídas em toda

a superfície do substrato. A espessura do filme depositado foi avaliada por MEV, Figura 4.36f, e os filmes apresentaram espessura média de $806,2 \pm 55,2$ nm após a deposição de uma camada de suspensão precursora.

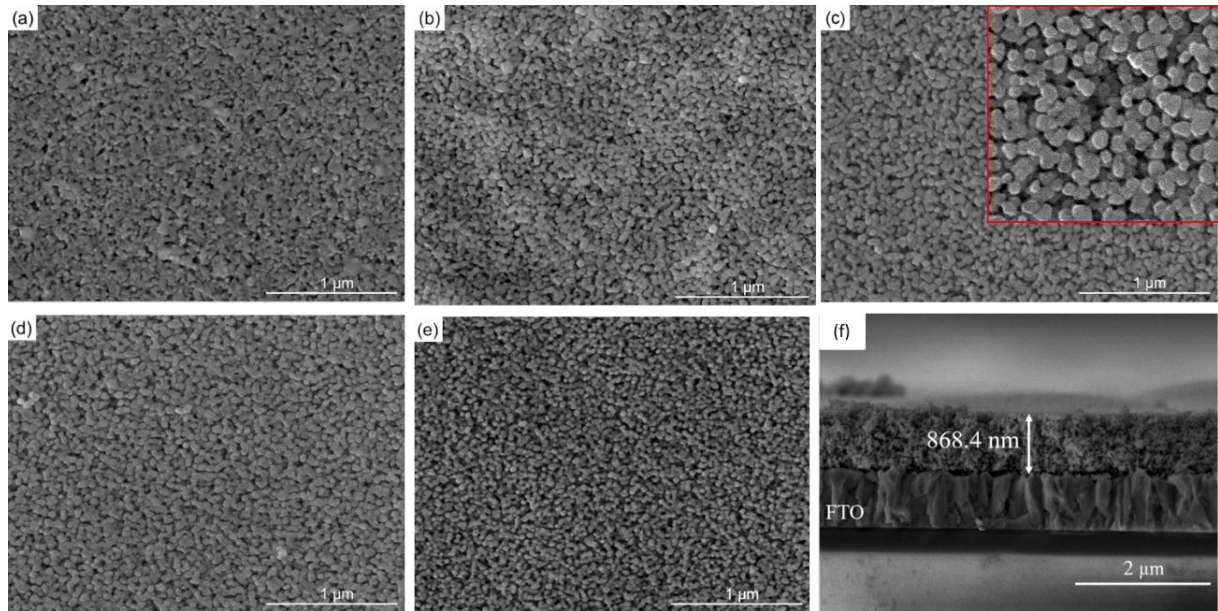


FIGURA 4.36 - Imagens de FEG dos filmes de WO_3 depositados e após calcinação: (a) WO_3 ; (b) $\text{WO}_3\text{-Cu}(0,5)$, (c) $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0)$, (d) $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,5)$, (e) $\text{WO}_3\text{-Cu}(2,0)$ e (f) imagem da secção transversal do eletrodo WO_3 .

O diâmetro das partículas foi estimado pelas imagens do MEV. Na Tabela 4.8 são apresentados os tamanhos médios das partículas e os respectivos desvios padrão ($N = 3$) para cada filme produzido. Os diâmetros variaram de 30 a 60 nm sendo que o WO_3 puro apresentou o menor tamanho de grão quando comparado ao WO_3 dopado com Cu devido a algumas pequenas aglomerações e contornos de grãos de partículas não definidos. A presença de Cu na síntese dos filmes de WO_3 pode estar auxiliando na formação de partículas melhor definidas e por isso observa-se um aumento no tamanho das mesmas.

Uma análise de EDS foi realizada para verificar a presença de Cu nos filmes de $\text{WO}_3\text{-Cu}$ depois do processo de calcinação de acordo com a quantidade de CuSO_4 adicionada (Tabela 4.8). As quantidades adicionadas

variaram de 0,5 a 2% em peso em relação à concentração de tungstato de amônio como o precursor. Verificou-se a presença de Cu após a confecção dos filmes mostrando que o método para a síntese de nanoestruturas de WO₃-Cu foi realizado com êxito. No entanto, a partir de 1,5% de Cu não foi possível mais adicionar dopante no filme de WO₃ e isso pode estar associado ao processo de segregação devido à formação de óxidos de cobre (I e II).

As porcentagens atômicas confirmam que os principais elementos encontrados na amostra foram oxigênio e tungstênio com respectivos três átomos de oxigênio para um de tungstênio em todos os filmes. Este comportamento foi observado em todos os eletrodos com diferentes níveis de dopagem. Assim, o método de síntese utilizado para a confecção dos eletrodos WO₃-Cu em uma etapa foi realizada com sucesso, resultando em filmes homogêneos.

TABELA 4.8 - Propriedades dos filmes de WO₃ e WO₃-Cu.

Quantidade nominal de Cu (% mássica)	Diâmetro de partícula (nm)*	Quantidade de Cu ** (wt %)	Band gap Eg (eV)
0,0	29,2 ± 4,0	-	2,64
0,5	50,5 ± 7,3	0,3	2,61
1,0	36,8 ± 9,1	0,9	2,55
1,5	42,6 ± 5,0	0,8	2,40
2,0	39,0 ± 5,1	1,1	2,56

* análise de SEM ** análise de EDS

O WO₃ apresenta band gap relativamente alto (2,6-3,0 eV) e está confinado a absorção em regiões azul e ultravioleta próximo do espectro solar. Para aumentar o desempenho fotocatalítico, é possível diminuir o gap da banda e, assim, o material pode ser excitado em região mais próxima da região do visível do espectro solar, uma vez que esta região é a mais abundante. Desta forma, para avaliar o band gap dos eletrodos de WO₃ e WO₃-Cu, medidas de reflectância difusa foram realizadas e as energias de banda foram estimadas para cada eletrodo^{130,131}. Os resultados são apresentados na Tabela 4.8. O filme de

WO₃ apresentou band gap de 2,64 eV e este valor está de acordo com o valor esperado para este material na fase monoclinica¹³². O valor de band gap diminui à medida que a porcentagem de Cu aumenta de até 1,5%, atingindo um valor de 2,40 eV. No entanto, com a adição de 2,0% de Cu o valor de band gap aumenta. Estes resultados corroboram com a análise de EDX, uma vez que nas condições estudadas, o limite de dopagem do filme de WO₃ pode ser atingido com concentrações de 1,5% de Cu, e valores maiores que este pode ocorrer à formação de óxidos de Cu levando a um aumento do valor de band gap. Com a diminuição dos valores de gap, os materiais dopados podem apresentar maior atividade fotocatalítica comparada ao WO₃ puro.

Para analisar a estrutura cristalina dos filmes produzidos, difratogramas de raios-X (DRX) dos filmes de WO₃ e WO₃-Cu foram medidos num intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ com uma velocidade de 1 grau por minuto de acordo com os difratogramas apresentados na Figura 4.37.

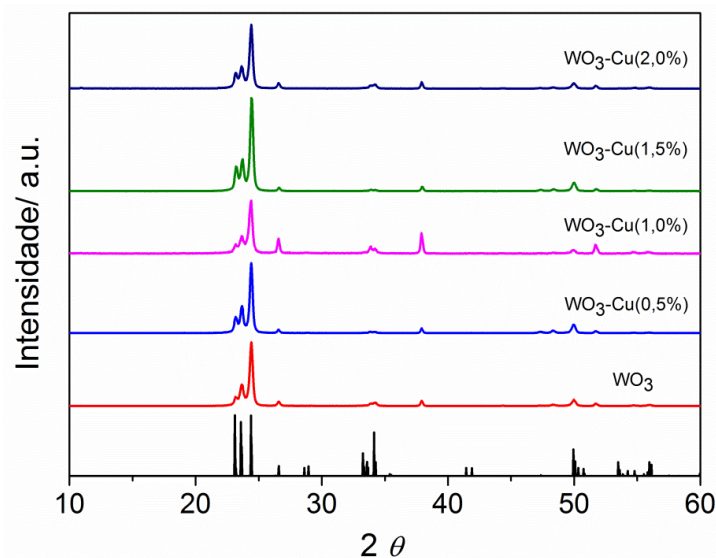


FIGURA 4.37 - DRX dos filmes tratados termicamente a 500 ° C sem Cu (WO₃) e dopados com Cu: 0,5% (WO₃-Cu(0,5%)), 1,0% (WO₃-Cu(1,0%)), 1,5% (WO₃-Cu(1,5%)), e 2,0%(WO₃-Cu(2,0%)).

Os picos principais para WO₃ na fase monoclinica estão presentes em 23,3 °, 23,7 °, e 24,4 °, o que corresponde aos planos (002), (020) e (200),

respectivamente (PDF No.43-1035). Além disso, nos difratogramas outros picos de difração são observados e podem ser associados ao substrato FTO (SnO_2 , PDF No. 88-287). Não foi observada nenhuma alteração significativa nos difratogramas de DRX nos filmes de WO_3 dopados com Cu devido à baixa concentração do metal nos filmes.

4.4.2 -Estudo da atividade fotocatalítica dos eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$

A atividade fotocatalítica dos eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ foi avaliada por medidas eletroquímicas em presença de luz. Os voltamogramas foram realizados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de 0,0 a 1,5 V, e como fonte de irradiação foi utilizado um simulador solar (50-500 W). O comportamento voltamétrico dos eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ com uma camada e diferentes níveis de dopagem pode ser observado na Figura 4.38a.

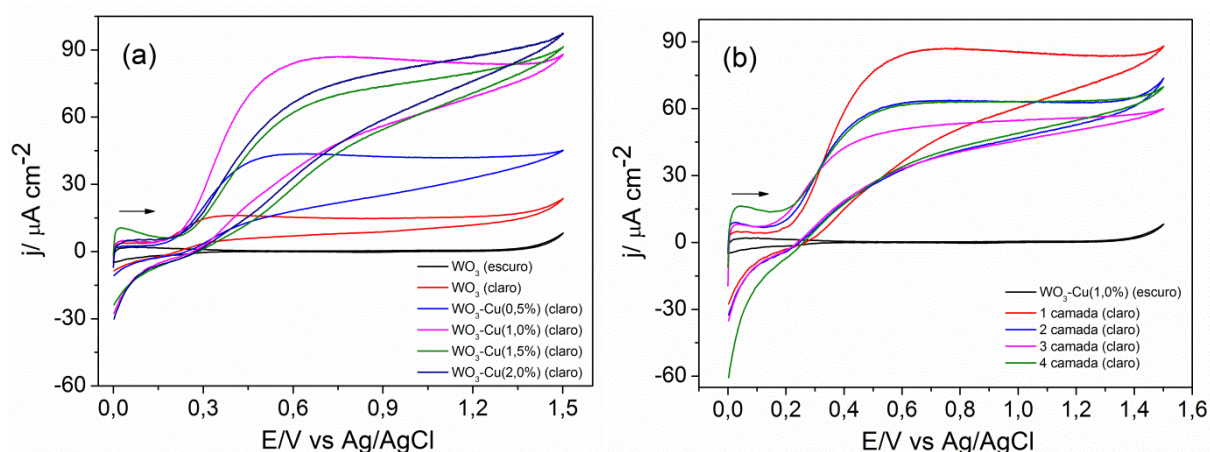


FIGURA 4.38 - (a) Voltamogramas cíclicos de WO_3 (escuro e claro) e $\text{WO}_3\text{-Cu}(0,5\%)$, $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0\%)$, $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,5\%)$ e $\text{WO}_3\text{-Cu}(2,0\%)$ na presença de luz; (b) Voltamogramas cíclicos de $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0\%)$ no escuro e na presença de luz para diferentes camadas de precursor de (1-4 camadas) em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 20 mV s^{-1} .

Maiores valores de fotocorrente foram observados com a presença de Cu nos filmes de WO_3 independente de sua porcentagem quando comparado

ao eletrodo WO_3 puro. A resposta de fotocorrente aumentou três vezes com a incorporação de 0,5 % de Cu no potencial de +0,71 V e pH 5,0, pois esta condição corresponde ao potencial termodinâmico para a oxidação da água.

O eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (1,0%) foi o que apresentou a melhor resposta de fotocorrente, com $87 \mu\text{A cm}^{-1}$, que é seis vezes maior do que observado para o eletrodo WO_3 . Quando o nível de dopagem é ampliado, a resposta de fotocorrente diminui comparado ao valor observado para o eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (1,0%). Estes resultados concordam com os dados obtidos por análise elementar (EDS), que mostram que a partir de 1,0% (em peso) de Cu esta espécie não atua como agente dopante. Outro ponto a ressaltar é que o potencial *onset* é deslocado para valores mais negativos para o eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (1,0%), o que indica uma redução no sobrepotencial para o início do processo de oxidação da água e, desta forma, menos energia é necessária. Portanto, pode-se afirmar que o Cu atua como um fotocatalisador nesta concentração. Além disso, os voltamogramas para os eletrodos de $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (1,5%) e $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (2,0%) apresentaram perfis mais resistivos e não se observa o perfil de saturação da fotocorrente como nos outros voltamogramas.

A resposta fotoeletroquímica dos filmes $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (1,0%) com diferentes número de camadas da suspensão precursora também foi avaliada. Na Figura 4.38b observa-se que o número de camadas afeta diretamente os valores de fotocorrente. Com a deposição de apenas uma camada, maior fotocorrente é alcançada comparada aos outros eletrodos. O mesmo valor de fotocorrente foi observado para os filmes contendo 2 e 4 camadas e o menor valor foi encontrado para o filme contendo 3 camadas de suspensão precursora. Após 4 camadas, não foi possível obter um filme com qualidade, ou seja, homogêneo e com baixa espessura. O ideal é obter filmes finos para eletrodos utilizados em ensaios fotocatalíticos, uma vez que filmes espessos podem levar a uma recombinação mais rápida do par elétron/buraco diminuindo assim a atividade fotocatalítica do

material. Esta rápida recombinação dos elétrons e buracos fotogerados nos filmes espessos, pode ser explicada pelo longo caminho que os elétrons fotogerados têm que percorrer da superfície dos semicondutores até o substrato e o circuito elétrico externo^{133,134}. A micrografia da secção transversal do filme de WO₃ (Figura 4.36f) mostrou que a espessura do filme com uma camada é cerca de 800 nm.

A magnitude da fotocorrente pode ser influenciada por diferentes fatores, tais como intensidade da luz, concentração de aditivos e valor de pH da solução de eletrólito. Neste contexto, foi estudado o efeito do pH de uma solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ nas medidas de fotocorrente. O eletrodo WO₃-Cu(1,0%) com uma camada foi usado como eletrodo de trabalho. Na Figura 4.39 são apresentados os voltamogramas cíclicos e um gráfico dos valores de fotocorrente obtidos em função do pH da solução de Na₂SO₄.

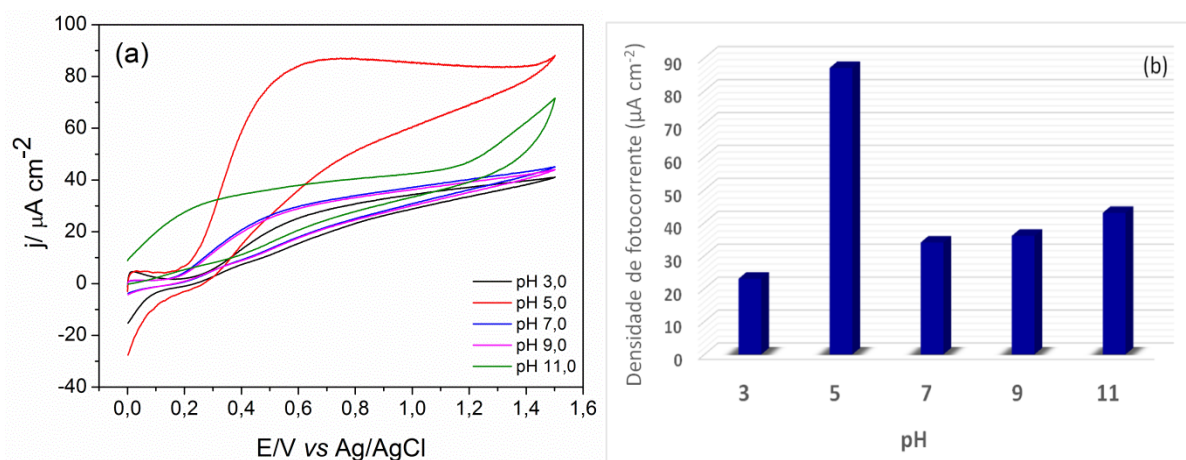


FIGURA 4.39 - (a) voltamogramas cíclicos e (b) valores de fotocorrente em função de diferentes valores de pH de soluções 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ mol L⁻¹. Eletrodo WO₃-Cu(1,0%) (0,71 V), 1 camada.

Como pode ser observado, a magnitude da fotocorrente do eletrodo WO₃-Cu(1,0%) dependeu fortemente do pH do eletrólito, indicando uma correlação entre a cinética de transferência de carga e o pH do eletrólito. Este comportamento também foi observado para outros semicondutores, como

$\text{CuO}_2/\text{TiO}_2$ ¹³⁵. Para $\text{pH} > 7,0$, as fotocorrentes quase foram mantidas constantes. No entanto, para um pH de 3,0, o valor de fotocorrente foi de apenas $23 \mu\text{A cm}^{-2}$ e, para pH 5,0, observou-se o valor máximo de fotocorrente de $87 \mu\text{A cm}^{-2}$. O baixo valor de fotocorrente em soluções mais ácidas pode estar relacionado com a lixiviação do Cu presente no eletrodo de WO_3 , uma vez que o Cu é solúvel em meio ácido de acordo com o diagrama de Pourbaix ¹³⁶. A diminuição dos valores de fotocorrente em soluções básicas pode estar relacionada à formação de uma película de passivação de Cu_2O . A formação de Cu_2O é favorecida num intervalo de pH de 5-12,9 e, a um pH superior a 10 há oxidação para CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ¹³⁷.

O processo de recombinação de carga do eletrodo pode ser estudado por meio da adição de algumas espécies químicas a solução onde se realizam as medidas de fotocorrente. Espécies químicas como o nitrito, sulfito e ácido oxálico são capazes de reagir com os buracos foto gerados sobre a superfície do semiconductor, resultando no aumento da fotocorrente. Desta forma, a presença de oxalato na solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 foi estudada nas medidas de fotocorrente e os resultados são apresentados na Figura 4.40.

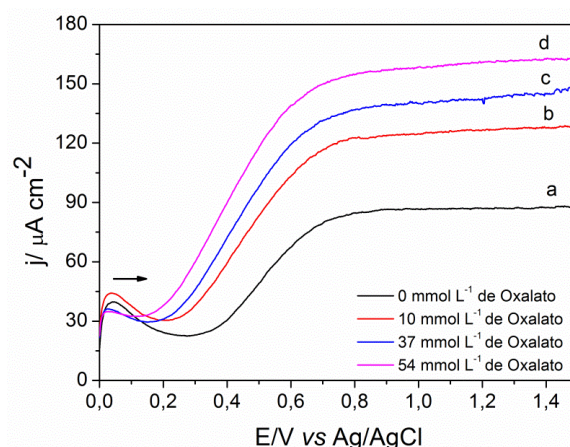


FIGURA 4.40 - Voltamogramas linear do eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}(1,0\%)$ em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência de oxalato (a) e na presença de oxalato (b - d) (concentrações de 10, 37 e 54 mmol L^{-1} , respectivamente).

Sob iluminação foi observado um aumento na fotocorrente após adições de alíquotas de oxalato (concentrações finais de 10, 37 e 54 mmol L⁻¹). Além disso, observou-se uma diminuição no potencial *onset*, que é um sinal característico da presença de um eliminador de buraco. Desta forma, os íons de oxalato promovem a separação de carga, diminuindo a recombinação de elétrons/buraco resultando em maior fotocorrente. As espécies de oxalato atuam como um eliminador eficiente de buraco, porque oxalato é oxidado na banda de valência da superfície do semicondutor produzindo o ânion radical $\bullet\text{CO}_2^-$ e CO_2 . Sabe-se que o oxalato pode dar origem a uma eficiente separação de carga, especialmente em filmes nanocristalinos.

Maiores valores de fotocorrente foram observados com os filmes de WO_3 produzidos neste trabalho quando comparado a alguns trabalhos da literatura. Filmes de WO_3 sintetizados na presença de cério por via hidrotérmica mostraram um máximo de fotocorrente de $5,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ ¹³⁸. Filmes finos de nanopartículas de WO_3 preparados por eletrodeposição em meio ácido (PTA puro) resultou em uma fotocorrente de $60 \mu\text{A cm}^{-2}$. No entanto, o filme depositado a partir de PTA e ácido oxálico apresentou um valor de fotocorrente de $135 \mu\text{A cm}^{-2}$ ¹³⁹. Os resultados obtidos com a dopagem de Cu no filme de WO_3 mostram que o dopante influencia diretamente nas propriedades fotocatalíticas do filme, uma vez que a incorporação de Cu aumentou significativamente a atividade fotocatalítica do material.

4.4.3 -Degradação do BPA com eletrodos de filmes de WO_3 -Cu(1,0%)

A degradação do BPA pode ser significativamente influenciada pelas condições experimentais, tais como concentração inicial de BPA, pH da solução, densidade de corrente ou potencial aplicado, incidência de luz, tempo e concentração de aditivos oxidantes. Desta forma, com a finalidade de melhorar a performance fotocatalítica do eletrodo $\text{WO}_3\text{Cu}(1,0\%)$ nos ensaios de degradação do BPA, alguns destes parâmetros experimentais foram estudados.

Após a caracterização dos eletrodos de $\text{WO}_3\text{Cu}(1,0\%)$ estes foram utilizados na degradação do BPA. A degradação foi realizada em uma célula de vidro convencional com eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado, contra eletrodo de placa de platina e como eletrodo de trabalho $\text{WO}_3\text{Cu}(1,0\%)$ na ausência e na presença de luz aplicando-se diferentes densidades de corrente. Os experimentos foram feitos em uma caixa preta para evitar a presença de outras fontes de radiação. Foi avaliada a incidência de luz, a concentração inicial do BPA, o pH do eletrólito, densidade de corrente aplicada e a concentração de H_2O_2 durante os experimentos de degradação. Os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

4.4.3.1 - Oxidação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica do BPA

Foi avaliada a influência da luz e da corrente aplicada no ânodo $\text{WO}_3\text{Cu}(1,0\%)$ na oxidação do BPA. A eficiência da degradação fotoeletroquímica (irradiação de luz + 5 mA cm^{-2}) em relação a fotoquímica (irradiação de luz) e eletroquímica (5 mA cm^{-2}) foi monitorada durante 30 min de oxidação de 60 mg L^{-1} de BPA em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pela medida do decaimento da absorção em $\lambda = 276 \text{ nm}$, (Figura 4.41). Este tempo foi escolhido porque há o decaimento da banda de absorção de BPA e após este tempo ocorre a formação de produtos intermédios da reação que absorvem na mesma região do BPA, ocorrendo interferência no espectro de absorção.

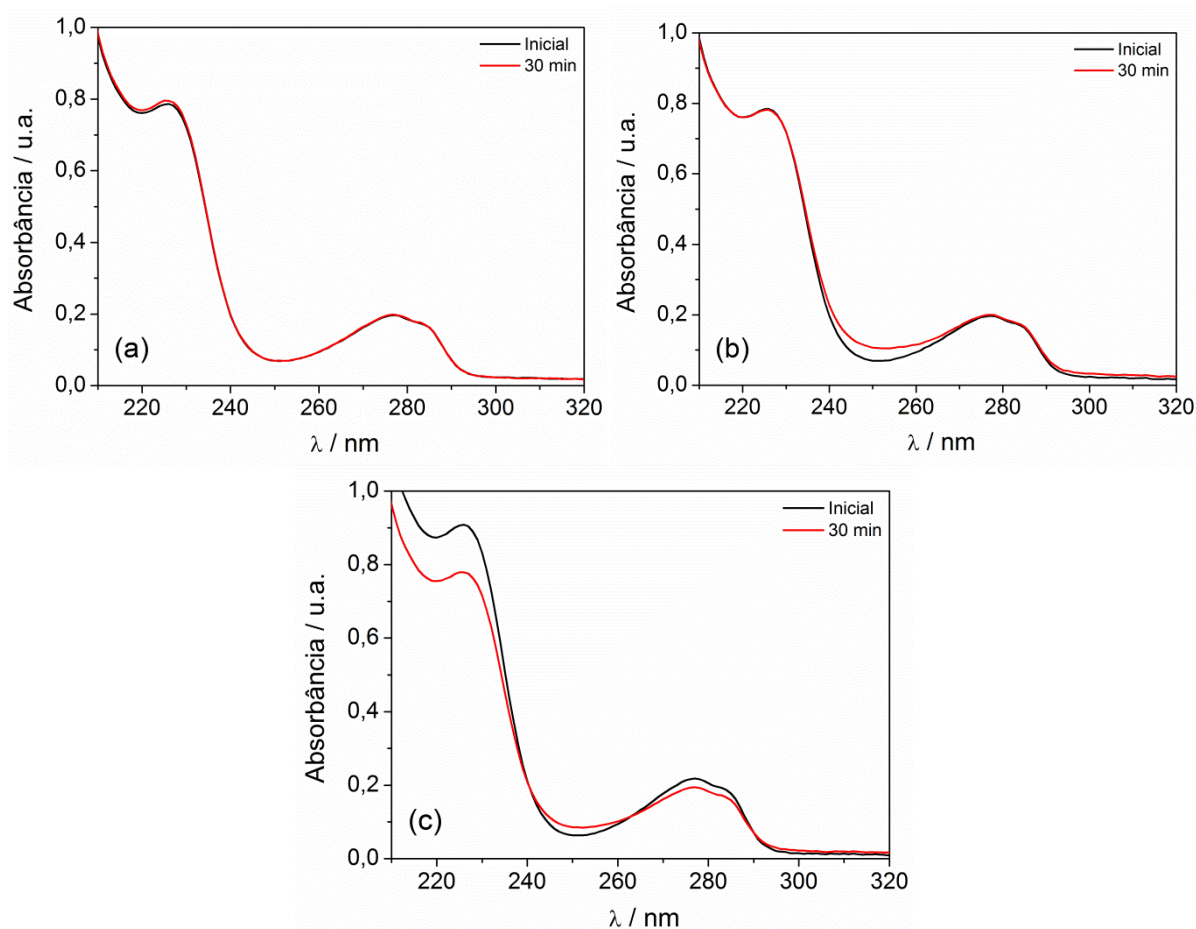


FIGURA 4.41 - Espectros de absorção UV-Vis após 30 min de oxidação em uma solução de 60 mg L^{-1} de BPA em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. (a) fotólise (irradiação de luz), (b) eletrólise (5 mA cm^{-2}), e (c) fotoeletrocatalise (irradiação de luz + 5 mA cm^{-2}). Volume da solução: 70 mL .

Os resultados mostram que não há diminuição na banda de absorção do BPA na fotocatalise e eletrólise, indicando que separadamente estes processos não são eficientes na degradação do BPA. No entanto, a combinação dos dois nos experimentos de fotoeletrolise promoveram a diminuição de 13% da banda de absorção de BPA em apenas 30 min. Desta forma, os ensaios de degradação do BPA foram conduzidos utilizando a fotoeletrocatalise.

4.4.3.2 - Efeito da concentração do BPA

A influência da concentração inicial de BPA nos experimentos de fotoeletrocatalise foi investigada avaliando soluções de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ contendo $10, 20, 30, 60$ e 100 mg L^{-1} de BPA. A eficiência da degradação foi

monitorada aos 30 minutos de oxidação por meio de medidas de absorvância e acompanhamento da banda de absorção do BPA em $\lambda = 276$ nm. Na Figura 4.42, é apresentada a percentagem de queda na intensidade da absorvância do BPA em função da sua concentração.

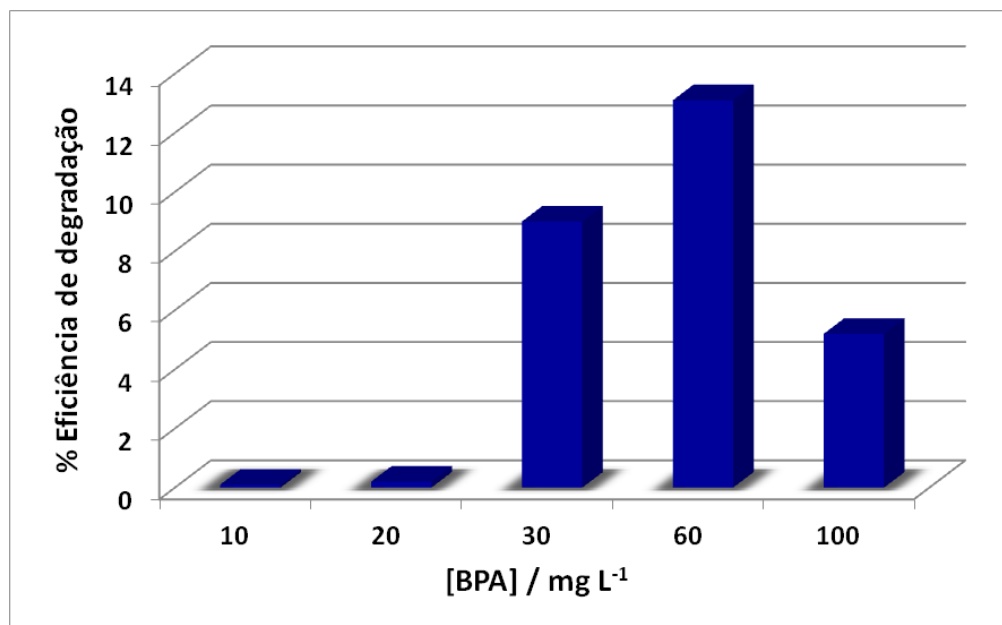


FIGURA 4.42 - Efeito da concentração inicial do BPA nos ensaios de fotoeletrocatalise. Concentração: 10, 20, 30, 60 e 100 mg L⁻¹, solução de 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄, % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorvância inicial e final em $\lambda = 276$ nm.

Para as concentrações de 10 e 20 mg L⁻¹ de BPA a queda na absorvância foi próxima a zero e um aumento da concentração para 30 e 60 mg L⁻¹ resultou em 9% e 14%, respectivamente, em apenas 30 min de fotoeletrolise; e para concentrações mais elevadas houve uma queda na eficiência percentual de degradação do BPA.

Estudos mostram que o desempenho de degradação é ditado pelos sítios catalíticos de um catalisador em relação às moléculas. Desse modo, pode-se inferir que em concentrações baixas de BPA, na faixa de 10 a 30 mg L⁻¹, locais catalíticos no ânodo WO₃Cu(1,0%) estão em excesso e podem acomodar todas as moléculas de BPA. No entanto, em concentrações muito baixas, pouco

analito chega à superfície do eletrodo e os radicais livres formados nos processos fotocatalíticos e que auxiliariam na degradação da espécie, podem se recombinar, diminuindo assim a sua degradação. Entretanto, a diminuição da degradação a elevadas concentrações iniciais de 100 mg L^{-1} , por exemplo, pode ser explicada por (i) aumento dos coeficientes de extinção molar, devido a formação de numerosos produtos intermédios da reação em concentrações elevadas, absorvendo assim uma porção considerável da radiação emitida e (ii) menos sítios ativos são acessíveis em concentrações mais elevadas de BPA, desencadeando assim uma adsorção competitiva sobre a superfície do catalisador, o que desse modo, diminui a formação de radicais livres $\text{OH}\cdot$ e $\text{O}_2\cdot^-$ que atacam BPA e a eficiência de fotodegradação^{21,140}. A concentração de 60 mg L^{-1} de BPA foi a escolhida para os estudos posteriores.

4.4.3.3 - Efeito do pH

O efeito do pH inicial da solução na fotoeletrodegradação do BPA é mostrado na Figura 4.43. A percentagem de eficiência de degradação do BPA aumentou com o aumento do valor de pH inicial. Em 30 min de reação, 1%, 13% e 22% de degradação foi observado em valores de pH inicial de 3, 5 e 8, respectivamente. A fotocatalise foi muito mais rápida em condições alcalinas, em pH 8. No entanto, em soluções muito básicas, a atividade fotocatalítica do eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}(1\%)$ diminuiu. Além disso, a degradação do BPA não foi favorecida.

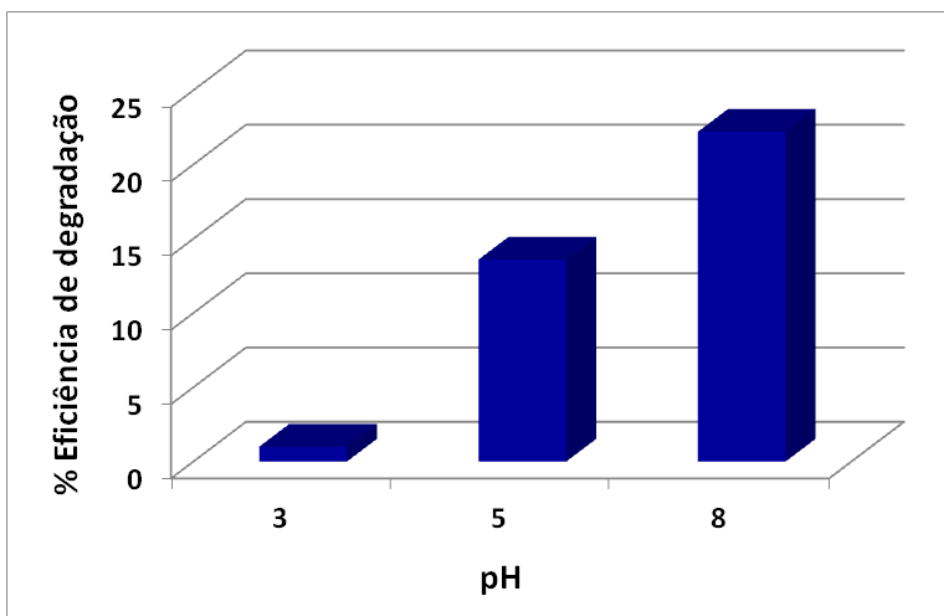


FIGURA 4.43 - Efeito do pH inicial da solução nos ensaios de fotoeletrocatalise do BPA. pH: 3, 5 e 8, solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em $\lambda = 276 \text{ nm}$.

O efeito do pH inicial na fotodegradação do BPA pode ser explicado como uma consequência das interações eletrostáticas da molécula. Em condições altamente ácidas e alcalinas, em valores de pH 3 e 11, por exemplo, as baixas taxas de fotodegradação podem ser atribuídas à capacidade de adsorção do BPA associada às interações eletrostáticas entre o BPA e a superfície carregada do semiconductor. Em valores de pH mais elevados, a repulsão ocorrerá entre o BPA e catalisador porque ambos são carregados negativamente, enquanto que a pHs mais baixo, devido ao fato do BPA não estar carregado, a atração sobre a superfície do catalisador é dificultada¹⁴¹.

Em pHs ligeiramente alcalinos, a molécula de BPA pode ser mais facilmente atacada pelo radical $\bullet\text{OH}$ do que em valores de pH mais baixos. Isso se deve ao fato de que a formação de radicais hidroxila é favorecida em condições alcalinas¹⁴². Por isso, o aumento da eficiência de degradação do BPA em soluções com pH 8 pode em parte ser devido à presença de radicais oxidantes formados em meio básico.

4.4.3.4 - Efeito da densidade de corrente aplicada

O efeito da densidade de corrente (j) na degradação fotoeletroquímica do BPA no intervalo de 1 - 20 mA cm⁻² é mostrado na Figura 4.44. Como pode ser visto, valores baixos de j (1, 2 e 5 mA cm⁻²) resultam em aproximadamente 25% do decaimento da absorbância de BPA e 10 mA cm⁻² promove 28% de degradação após 30 minutos de reação. Aplicando-se 20 mA cm⁻² foi observada uma redução da remoção de BPA, que pode ser atribuída à formação de maior quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo que podem diminuir os sítios catalíticos, além disso, neste valor de j houve remoção parcial dos filmes de WO₃-Cu(1%) da superfície do FTO.

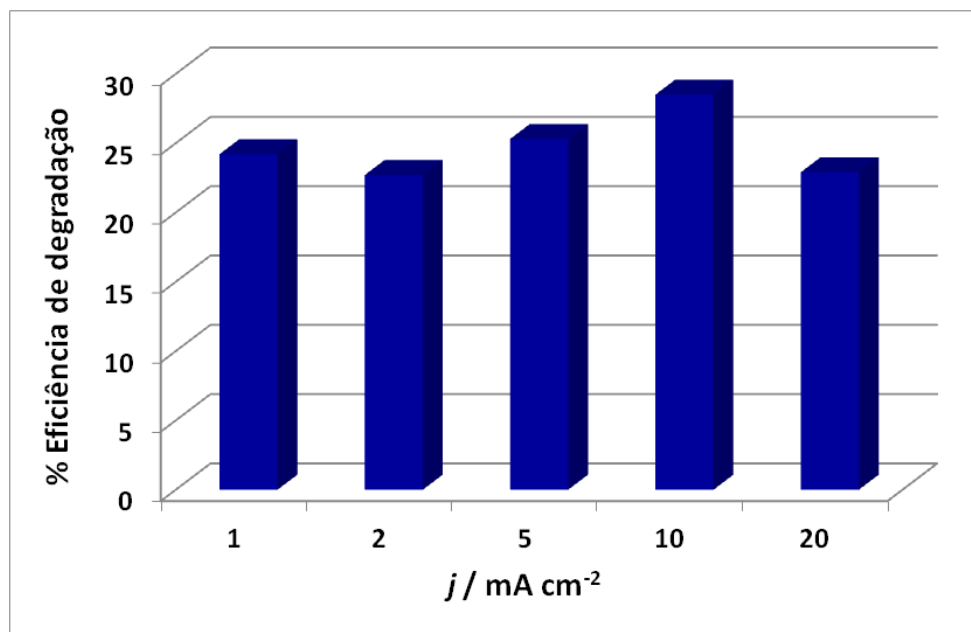


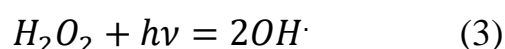
FIGURA 4.44 - Efeito da densidade de corrente aplicada nos ensaios de fotoeletrocatalise do BPA. j : 1, 2, 5, 10 e 20 mA cm⁻², solução de 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄, % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em $\lambda = 276$ nm, $t = 30$ min.

Estes resultados mostram que o valor de 10 mA cm⁻² pode ser utilizado nos ensaios de degradação do BPA, uma vez que 28% do composto foi degradado em apenas 30 minutos. Deste modo, o ânodo desenvolvido é muito promissor para ser utilizado na fotodegradação do BPA, em consequência da sua

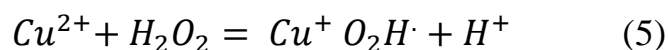
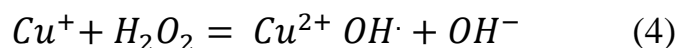
elevada atividade fotocatalítica, principalmente nos primeiros minutos de reação.

4.4.3.5 - Efeito da concentração de H₂O₂

A adição de H₂O₂ melhora significativamente a eficiência fotocatalítica, pois este oxidante pode reagir com os elétrons e os buracos fotogerados durante a incidência de luz no fotocatalisador¹⁴³:



Por outro lado, a oxidação foto-Fenton gera radicais hidroxilas que podem oxidar vários contaminantes, quando se faz o H₂O₂ reagir com o metal de transição como o ferro⁸⁶. Estudos mostram que o Cu também pode apresentar comportamento chamado *Fenton-like* a partir das reações^{144,145}:



Assim, a influência da concentração de H₂O₂ na fotoeletrodegradação do BPA também foi investigada. Os valores da concentração inicial de H₂O₂ foram de 2,0, 5,0 e 10,0 mmol L⁻¹. Como mostra a Figura 4.45, após 30 min de fotoeletrólise houve a diminuição das bandas de absorção do BPA em todas as concentrações de H₂O₂ estudadas. No entanto, em 10 mmol L⁻¹ observou-se a formação de intermediários de reação, uma vez que a outra banda de absorção foi observada em 250 nm. Em 60 min de fotoeletrólise, houve um aumento na banda de absorção dos intermediários e a diminuição da banda de absorção BPA com a adição de 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂.

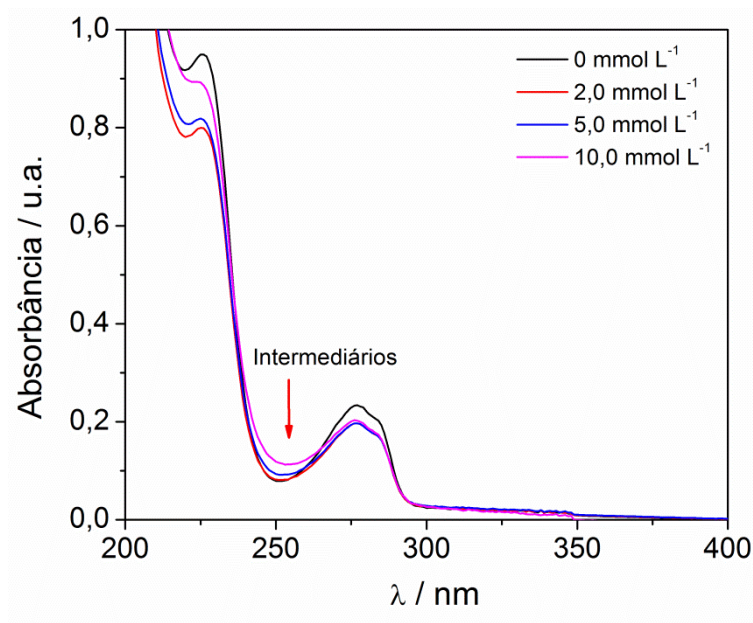


FIGURA 4.45 - Efeito da concentração de H_2O_2 nos ensaios de fotoeletrocatalise do BPA. *j*: 1, 2, 5, 10 e 20 mA cm^{-2} , solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, % eficiência de degradação calculada pela diferença da absorbância inicial e final em $\lambda = 276 \text{ nm}$, $t = 30 \text{ min}$.

Como neste trabalho o objetivo foi a aplicação de materiais na degradação do BPA, além do monitoramento por métodos eletroquímicos da formação de intermediários e do decaimento da concentração do BPA a concentração 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 foi a escolhida para as medidas de fotoeletrolise exaustiva.

4.4.3.6 - Degradação fotoeletrocatalítica do BPA nas condições otimizadas

O acompanhamento da degradação do BPA e a formação de intermediários durante os experimentos de fotoeletrolise foram feitos por espectrometria UV-Vis e medidas eletroquímicas. Os ensaios de degradação foram realizados em condições otimizadas: concentração inicial do BPA de 60 mg L^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de Na_2SO_4 com pH inicial de 8, densidade de corrente aplicada de 10 mA cm^{-2} e adição de 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 durante as análises.

Durante a eletrólise, alíquotas de 0,2 mL foram retiradas e diluídas em 2,0 mL de solução 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ para as medidas de espectrometria e em 0,1 mol L⁻¹ de PBS para as análises eletroquímicas. O acompanhamento da degradação do BPA e a formação de intermediários de reação por medidas eletroquímicas foi realizado por voltametria cíclica utilizando o sensor de NiO/MWCNT/GCE desenvolvido e descrito na sessão 4.2.

A Figura 4.46a mostra os espectros de absorção do BPA durante 8 h de fotoeletrólise. Houve um decaimento gradual das bandas de absorção do BPA e um aumento nas bandas 250 e 300 nm que pode ser atribuído à formação de vários intermediários aromáticos como previamente relatado na literatura. Estes compostos incluem fenol, isopropilfenol, metoxifenol, hidroquinona, benzoquinona, catecol, glicerol, difenildiol, entre outros¹⁴⁶. Avaliando os espectros UV-Vis verificou-se que 43,2% do BPA foi removido após 8 h de fotoeletrólise. No entanto, os intermediários formados durante a eletrólise podem ter influenciado no resultado final. As moléculas aromáticas podem interferir no espectro de absorção do BPA, uma vez que absorvem na mesma região espectral, como pode ser visto na Figura 4.46b, que mostra os espectros de absorção de soluções padrão de diferentes aromáticos (fenol, resorcinol, catecol, hidroquinona) e do BPA. Portanto, na condição estudada, a espectrometria de absorção no UV-Vis não foi a melhor técnica para controlar a degradação BPA. Contudo, melhores resultados foram obtidos utilizando medidas eletroquímicas, uma vez que estas espécies orgânicas podem ser identificadas seletivamente no sensor desenvolvido.

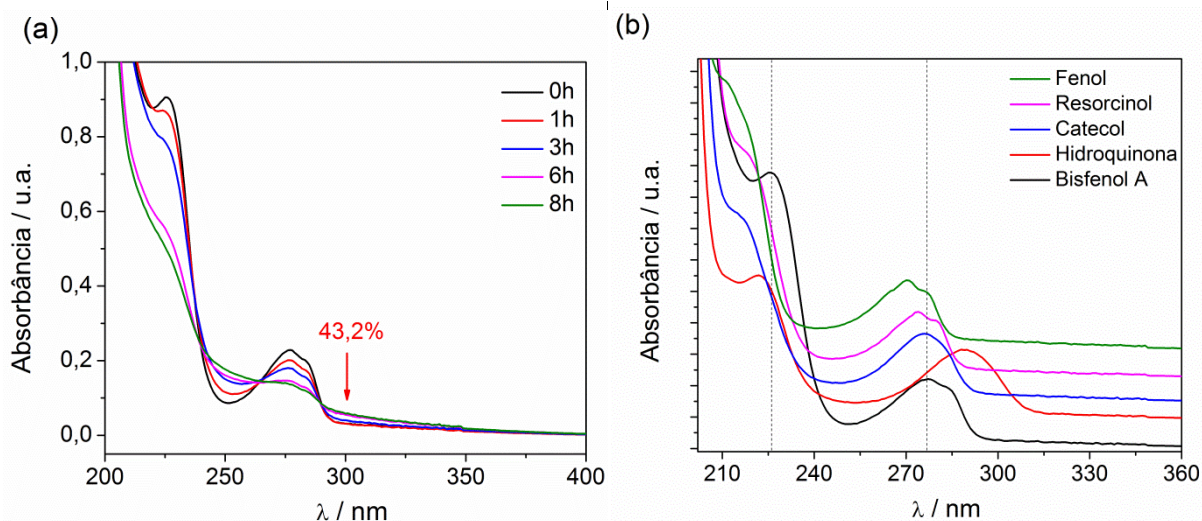


FIGURA 4.46 - (a) espectros de absorção UV-Vis em diferentes tempos de fotoeletrólise e (b) espectros de absorção UV-Vis de soluções padrão com 60mg L^{-1} de fenol (Phe), resorcinol (RE), catecol (CC), hidroquinona (HQ) e bisfenol A (BPA) em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

Uma diminuição na corrente de pico foi observada nos voltamogramas cíclicos em diferentes tempos de oxidação fotocatalítica do BPA no decorrer de 8 h de análise, (Figura 4.47a). Com o aumento da região de potencial onde aparecem os picos de oxidação nos voltamogramas, (Figura 4.47b), pode-se ver claramente a redução da corrente de pico relacionada com a oxidação do BPA em $0,6\text{ V}$ e a formação e aumento do pico de oxidação em torno de $0,2\text{ V}$ correspondente aos intermediários de reação.

Como discutido anteriormente, os intermediários fenólicos como a hidroquinona e o catecol podem ser formados durante a oxidação do BPA. Assim, para confirmar a formação dos intermediários durante as medidas de fotoeletrocatalise, voltamogramas cíclicos de uma solução contendo BPA, HQ e CC foram comparados com o voltamograma obtido em tempo de 8 h de degradação, (Figura 4.47c). Os potenciais de oxidação e redução da HQ e CC na voltametria cíclica da solução padrão são muito semelhantes aos observados no final da fotoeletrólise. Além disso, não houve o aparecimento de outros picos no

mesmo potencial de oxidação do BPA, mostrando a elevada seletividade do método eletroquímico, além de alta sensibilidade para monitorar a concentração do BPA. Em amostras menos diluídas, a Figura 4.47d, os voltamogramas iniciais e finais do BPA mostram claramente uma diminuição de corrente de pico de oxidação em 79,2% e um aumento de 2,8% na corrente de pico de oxidação de intermediários.

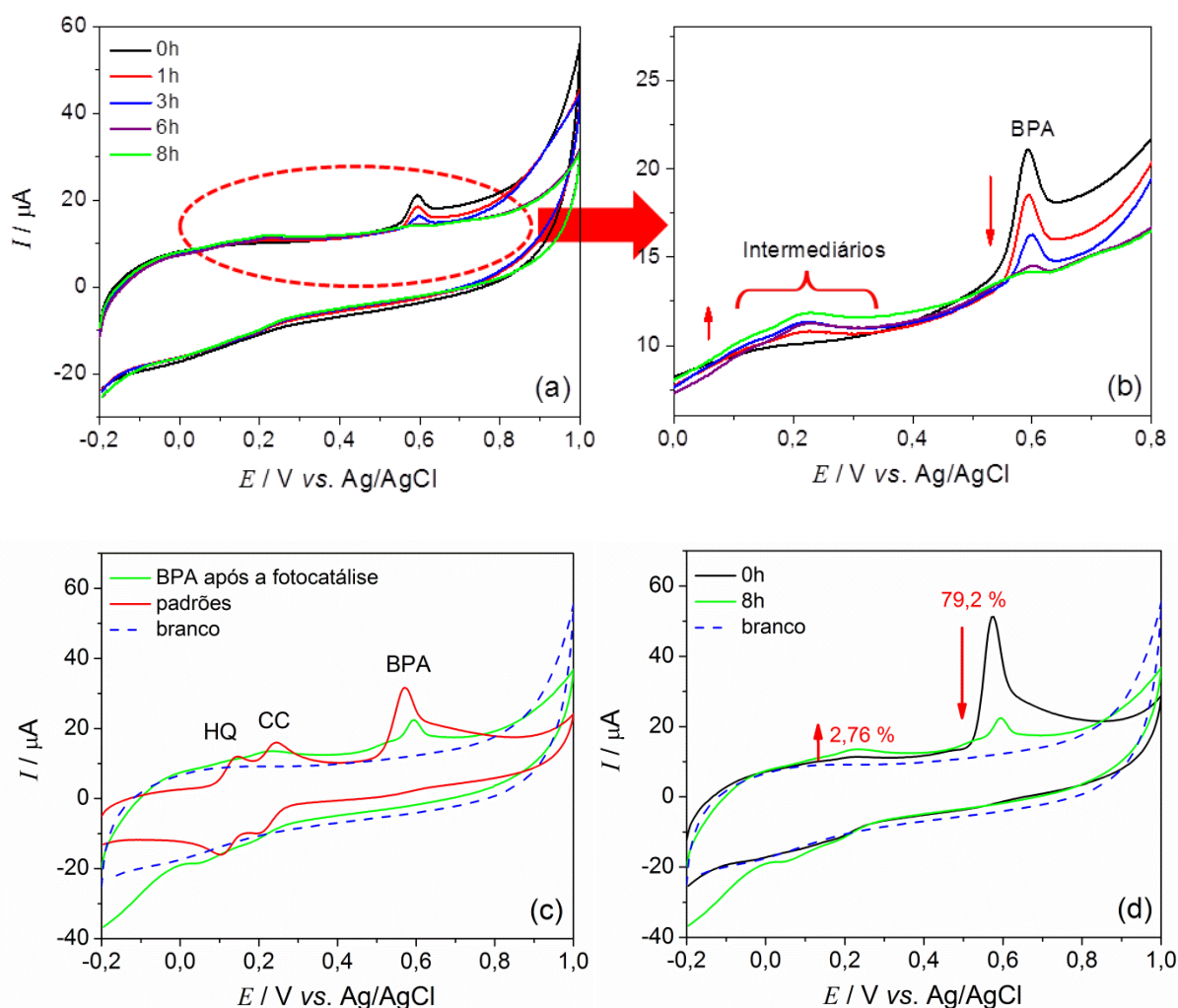


FIGURA 4.47 - VCs do sensor NiO/MWCNT/GCE em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 6,0) (a) e (b) em diferentes tempos de fotoeletrólise do BPA e intervalo de potenciais; (c) VCs de uma solução contendo BPA, HQ e CC e VC obtida no tempo de 8 horas de degradação do BPA; (D) Os voltamogramas iniciais e finais em amostras diluídas menos.

De acordo com os resultados, verificou-se que o monitoramento da degradação do BPA utilizando métodos eletroquímicos é mais eficaz do que utilizando métodos espectroscópicos.

Ao final da fotoeletrocatalise (8h), foi feita a determinação da mineralização da matéria orgânica pela medida de carbono orgânico total (COT), Figura 4.48. Foi observado 75% de mineralização do BPA após os ensaios de degradação, confirmando a boa performance do eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}(1\%)$ na degradação de compostos orgânicos.

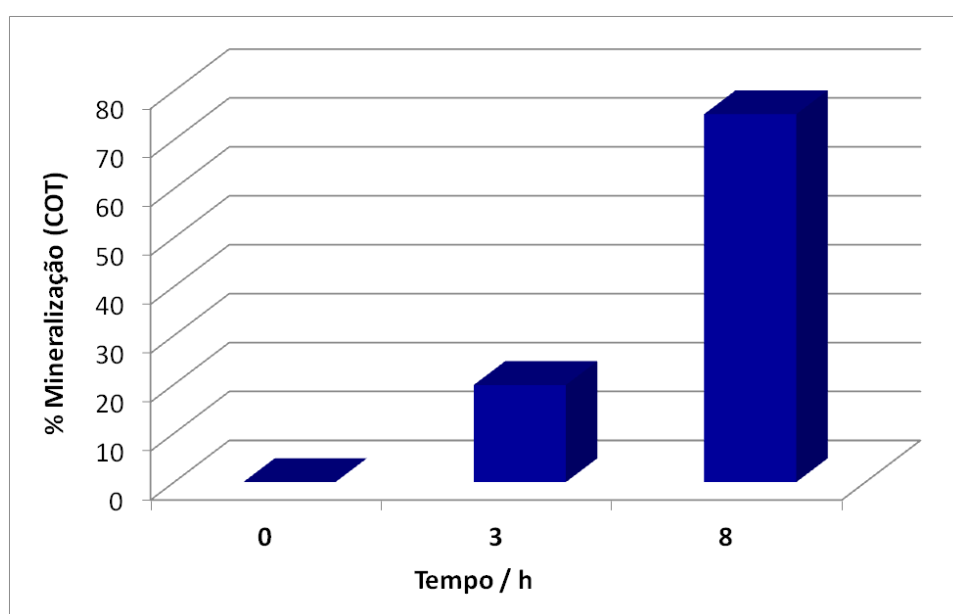


FIGURA 4.48 - Porcentagem de mineralização do BPA em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 8,0) em função do tempo de fotoeletrocatalise com eletrodo de $\text{WO}_3\text{-Cu}(1\%)$ ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 60 mg L^{-1} BPA, $t = 8 \text{ h}$).

4.4.4 - Considerações gerais

Neste estudo, eletrodos WO_3 dopados com Cu foram sintetizados pelo método de sol-gel modificado e foram aplicados na degradação fotocatalítica do BPA. O monitoramento da degradação foi feito por espectrometria no UV-visível e por medidas eletroquímicas usando o sensor NiO/MWCNT/GCE . A presença de 1% de Cu aumentou a densidade de

fotocorrente em seis vezes em comparação com WO_3 puro. As condições experimentais como a concentração inicial de BPA, pH da solução, densidade de corrente e concentração de H_2O_2 afetaram significativamente na fotodegradação do BPA. O monitoramento do decaimento da concentração de BPA durante a eletrólise através de medidas de absorção foi prejudicada pela absorção de intermediários formados na mesma região do espectro que o BPA. No entanto, o controle da concentração do BPA usando sensor eletroquímico foi muito eficaz e não houve interferência dos intermediários de reação. Após 8 h de ensaio, verificou-se a remoção de 80% do BPA nos experimentos eletroquímicos e foi possível monitorar a formação de intermediários pelo aparecimento de picos de oxidação e redução em potenciais característicos de compostos fenólicos tais como hidroquinona e catecol, que são, geralmente, produtos da degradação do BPA.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram claramente que o eletrodo $\text{WO}_3\text{-Cu}$ tem aplicação potencial na fotoeletrocatalise do BPA e o monitoramento eletroquímico da degradação com o sensor NiO/MWCNT/GCE é muito eficaz, pois não é observada interferência de intermediários de reação nos voltamogramas cíclicos.

5 - PRODUÇÃO ACADÊMICA

Esta tese foi realizada no curso de doutorado da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A divulgação dos resultados foi realizada em congressos internacionais (ISE e SPEA) e nacional (SIBEE). Além disso, os resultados foram publicados em revistas internacionais, as quais são apresentadas abaixo:

- GOULART, L. A., MORAES, F. C. de, MASCARO, L. H. “Influence of the different carbon nanotubes on the development of electrochemical sensors for bisphenol A”. *Mat. Scie. and Engin. C*, **58** : 768 (2016).
- GOULART, L. A. & MASCARO, L. H. “GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol”. *Electrochim. Acta*, **196** : 48, 2016.

Como parte da formação acadêmica, estudos em parceria foram realizados com membros do grupo de pesquisa. Um dos estudos foi publicado em revista internacional:

- ALVES, S. A.; SOARES, L. L.; GOULART, L. A. & MASCARO, L. H. “Solvent effects on the photoelectrochemical properties of WO₃ and its application as dopamine sensor”. *J. Solid State Electrochem.*, **21** : 1, 2016.

Outros três trabalhos referentes a esta tese e mais um trabalho em parceria foram submetidos em revistas internacionais e estão em fase de avaliação.

REFERÊNCIAS

1. SUMPTER, J. P. & JOHNSON, A. C. “Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment”. *Environ. Sci. Technol.*, **38** : 4321, 2005.
2. FROMME, H.; KÜCHLER, T.; OTTO, T.; PILZ, K.; MÜLLER, J. & WENZEL, A. “Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment”. *Water Res.*, **36** : 1429, 2002.
3. KANG, J. H.; KONDO, F. & KATAYAMA, Y. “Human exposure to bisphenol A”. *Toxicology*, **226** : 79, 2006.
4. MONICA, M. T.; MARKEY, C. M.; WADIA, P. R.; LUQUE, E. H.; RUBIN, B. S.; SONNENSCHEN, C. & SOTO, A. M. “Perinatal exposure to bisphenol-a alters peripubertal mammary gland development in mice”. *Endocrinology*, **146** : 4138, 2005.
5. PORTE, C.; JANER, G.; LORUSSO, L. C.; ORTIZ-ZARRAGOITIA, M.; CAJARAVILLE, M. P.; FOSSI, M. C. & CANESI, L. “Endocrine disruptors in marine organisms: approaches and perspectives.”. *Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.*, **143** : 303, 2006.
6. HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR., G. A.; CAIRNS, JR. “J. Handbook of Ecotoxicology”, 2nd ed., Lewis Publishers CRC Press LLC:USA, section V, 2003: p. 39.
7. <http://www.planeta.coppe.ufrj.br/artigo.phpartigo=1104>, acesso em julho de 2016.
8. BILA, D. M. & DEZOTTI, M. “Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências”. *Quím. Nova*, **30** : 651, 2007.
9. WALKER, C. H. “Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective”, 2nd ed., 2009: p. 281.
10. WANG, Q.; WANG, Y.; LIU, S.; WANG, L.; GAO, F.; GAO, F. & SUN, W. “Voltammetric detection of bisphenol A by a chitosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode”. *Thin Solid Films*, **520** : 4459, 2012.
11. JIN, X. L.; JIANG, G. B.; HUANG, G. L.; LIU, J. F. & ZHOU, Q. F. “Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring.”. *Chemosphere*, **56** : 1113, 2004.
12. LI, J.; KUANG, D.; FENG, Y.; ZHANG, F. & LIU, M. “Voltammetric determination of bisphenol A in food package by a glassy carbon electrode modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes.”. *Microchim Acta*, **172** : 379, 2011.
13. FAN, H.; LI, Y.; WU, D.; MA, H.; MAO, K.; FAN, D.; BIN, D.; LI, H. & WEI, Q. “Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets”. *Anal. Chim. Acta*, **711** : 24, 2012.
14. GHISELLI, G. & JARDIM, W. F. “Interferentes endócrinos no ambiente”. *Quim. Nova*, **30** : 695, 2007.

-
15. BASHEER, C.; LEE, H. K. & TAN, K. S. "Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore". *Marine Pollut. Bull.*, **48** : 1161, 2004.
 16. OEHLMANN, J.; OETKEN, M. & SCHULTE-OEHLMANN, U. "A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption". *Environ. Research*, **108** : 140, 2008.
 17. TORRES, R. A.; PETRIER, C.; COMBET, E.; CARRIER, M. & PULGARIN, C. "Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A: effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products". *Ultrason. Sonochem.*, **15** : 605, 2008.
 18. SASAKI, M.; TSUCHIDO, T. & MATSUMURA, Y. "Molecular cloning and characterization of cytochrome P450 and ferredoxin genes involved in bisphenol A degradation in *Sphingomonas bisphenolicum* strain AO1.". *J. Appl. Microbiol.*, **105** : 1158, 2008.
 19. ZHAO, J.; LI, Y.; ZHANG, C.; ZENG, Q.; ZHOU, Q. "Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge". *J. Hazard. Mater.*, **155** : 305, 2008.
 20. BOSCOLETTO, A. B.; GOTTARDI, F.; MILAN, L.; PANNOCCHIA, P.; TARTARI, V.; TAVAN, M.; AMADELLI, R.; DE BATTISTI, A.; BARBIERI, A.; PATRACCHINI, D. & BATTAGLIN, G. "Electrochemical treatment of bisphenol-A containing wastewaters". *J. Appl. Electrochem.*, **24** : 1052, 1994.
 21. DASKALAKI, V. M.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D. & KATSAOUNIS, A. "Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on Ti". *Catalysis Today*, **161** : 110, 2011.
 22. LI, J.; KUANG, D.; FENG, Y.; ZHANG, F. & LIU, M. "Voltammetric determination of bisphenol A in food package by a glassy carbon electrode modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes". *Microchim. Acta*, **172** : 379, 2011.
 23. LI, S.; XING, Y. & WANG, G. "A graphene-based electrochemical sensor for sensitive and selective determination of hydroquinone". *Microchim. Acta*, **176** : 173, 2012.
 24. HU, F.; CHEN, S.; WANG, C.; YUAN, R.; YUAN, D. & WANG, C. "Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite". *Analytica Chim. Acta*, **724** : 40, 2012.
 25. HOU, C.; TANG, W.; ZHANG, C.; WANG, Y. & ZHU, N. "A novel and sensitive electrochemical sensor for bisphenol A determination based on carbon black supporting ferroferric oxide nanoparticles". *Electrochim. Acta*, **144** : 324, 2014.
 26. NIU, X.; YANG, W.; WANG, G.; REN, J.; GUO, H. & GAO J. "A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene

nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode”. *Electrochim. Acta*, **98** : 167, 2013.

27. ZHOU, L.; WANG, J.; LI, D. & LI, Y. “An electrochemical aptasensor based on gold nanoparticles dotted graphene modified glassy carbon electrode for label-free detection of bisphenol A in milk samples”. *Food Chem.*, **162** : 34, 2014.

28. ZHANG, Y.; CHENG, Y.; ZHOU, Y.; LI, B.; GU, W.; SHI, X. & XIAN Y. “Electrochemical sensor for bisphenol A based on magnetic nanoparticles decorated reduced graphene oxide”. *Talanta*, **107** : 211, 2013.

29. XIN, X.; SUN, S.; LIA, H.; WANG, M. & JIA, R. “Electrochemical bisphenol A sensor based on core-shell multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanoribbons”. *Sensors and Actuators B*, **209** : 275, 2015.

30. HAN, H. S.; YOU, J.; SEOL, H.; JEONG, H. & JEON, S. “Electrochemical sensor for hydroquinone and catechol based on electrochemically reduced GO-terthiophene-CNT”. *Sensors and Actuators B*, **194** : 460, 2014.

31. WEI, C.; HUANG, Q.; HUA, S.; ZHANG, H.; ZHANG, W.; WANG, Z.; ZHU, M.; DAI, P. & HUANG, L. “Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at nafion/multi-walled carbon nanotubes/carbon dots/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode”. *Electrochim. Acta*, **149** : 237, 2014.

32. YAO, Y.; WEN, Y.; XU, J.; ZHANG, L.; DUAN, X.; LU, L. & XIA, H. “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) composite electrode as sensing platform for the simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers”. *Monatsh Chem.*, **145** : 137, 2014.

33. TU, X.; YAN, L.; LUO, X.; LUO, S. & XIE, Q. “Electroanalysis of bisphenol A at a multiwalled carbon nanotubes-gold nanoparticles modified glassy carbon electrode”. *Electroanalysis*, **21** : 2491, 2009.

34. NARANCHIMEG, O.; KIM, S. K. & JEON, S. “The Modified Electrode by PEDOP with MWCNTs-Palladium Nanoparticles for the Determination of hydroquinone and Catechol”. *Bull. Korean Chem. Soc*, **32** : 2771, 2011.

35. MORAES, F. C.; CESARINO, I.; CESARINO, V.; MASCARO, L. H. & MACHADO, S. A. S. “Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles: A novel material for electrochemical sensing”. *Electrochim. Acta*, **85** : 560, 2012.

36. CANEVARI, T. C.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; LANDERS R. & MACHADO, S. A. S. “Direct synthesis of Ag nanoparticles incorporated on a mesoporous hybrid material as a sensitive sensor for the simultaneous determination of dihydroxybenzenes isomers”. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1** : 5746, 2013.

37. ZHENG, Z.; DU, Y.; WANG, Z.; FENG, Q. & WANG, C. “Pt/graphene-CNTs nanocomposite based electrochemical sensors for the determination of endocrine disruptor bisphenol A in thermal printing papers”. *Analyst*, **138** : 693, 2013,

-
38. WANG, A.; WEI, Y. & WANG, C. "Study on the electrocatalytic oxidation of Bisphenol A on Au nanoparticles/carbon nanotubes composite modified electrode". *J. of Analyt. Chem.*, **70** : 67, 2015.
39. HIRSCH A., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes". *Angew. Chem. Int.*, **41** : 1835, 2002.
40. MORAES. F. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S. & BRETT, C. M. A., "Direct electrochemical determination of glyphosate at copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube film electrodes". *Electroanalysis*, **22** : 1586, 2010.
41. MENG, L.; FU, C. & LU, Q. "Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes". *Progress in Nat. Scie.*, **19** : 801, 2009.
42. BALASUBRAMANIAN, K. & BURGHARD, M. "Chemically functionalized carbon nanotubes". *Small*, **2** : 180, 2005.
43. OLIVEIRA, A. C. & MASCARO L. H., "Evaluation of carbon nanotube paste electrode modified with copper microparticles and its application to determination of quercetin". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6** : 804, 2011.
44. YANG, L.; ZHAO, H.; FAN, S.; LI, B. & LI, C. P. "A highly sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of hydroquinone and bisphenol A based on the ultrafine Pd nanoparticle@TiO₂ functionalized SiC". *Analytica Chim. Acta*, **852** : 28, 2014.
45. NIU, X.; YANG, W.; WANG, G.; REN, J.; GUO, H. & GAO, J. "A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode". *Electrochim. Acta*, **98** : 167, 2013.
46. TASHKHOURIAN, J.; NEZHAD, M. R. H.; KHODAVESI, J. & JAVADI, S. "Silver nanoparticles modified carbon nanotube paste electrode for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid". *J. Electroanal. Chem.*, **633** : 85, 2009.
47. MARRETO, P. D.; TRENCH, A. B., VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; MEDEIROS, R. A.; PEREIRA, E. C. & FATIBELLO-FILHO O. "Square-wave voltammetric determination of nanomolar levels of linuron in environmental water samples using a glassy carbon electrode modified with platinum nanoparticles within a dihexadecylphosphate film". *Australian j. of Chem.*, **68** : 800, 2015.
48. JIANG, L., GU, S. Q.; DING, Y. P.; JIANG, F. & ZHANG, Z. "Facile and novel electrochemical preparation of a graphene-transition metal oxide nanocomposite for ultrasensitive electrochemical sensing of acetaminophen and phenacetin". *Nanoscale*, **6** : 207, 2013.
49. FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; SILVA, T. A.; VICENTINI, F. C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Simultaneous voltammetric determination of dopamine and epinephrine in human body fluid samples using a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles and carbon nanotubes within a dihexadecylphosphate film". *Analyst*, **139** : 2842, 2014.

-
50. REDDY, S.; SWAMY, B. E. K. & JAYADEVAPPA, H. *Electrochim. Acta*, “CuO nanoparticle sensor for the electrochemical determination of dopamine”. **61** : 78, 2012.
51. CESARINO, V.; CESARINO, I.; MORAES, F. C.; MACHADO, S. A. S. & MASCARO, L. H. “Carbon nanotubes modified with SnO₂ rods for levofloxacin detection”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **25** : 502, 2014.
52. CHEN, H.; ZHANG, Z.; CAI, R.; RAO, W. & LONG, F. “Molecularly imprinted electrochemical sensor based on nickel nanoparticles-graphene nanocomposites modified electrode for determination of tetrabromobisphenol A”. *Electrochim. Acta*, **117** : 385, 2014.
53. LUO, L.; LI, F.; ZHU, L.; DING, Y.; ZHANG, Z.; DENG, D. & LU, B. “Nonenzymatic glucose sensor based on nickel(II)oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode”. *Colloids and surfaces B*, **102** : 307, 2013.
54. LIU, B., LUO, L.; DING, Y.; SI, X.; WEI, Y.; OUYANG, X. & XU, D. “Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode”. *Electrochim. Acta*, **142** : 336, 2014.
55. NANTAPHOL, S.; CHAILAPAKUL, O. & SIANGPROH, W. “Sensitive and selective electrochemical sensor using silver nanoparticles modified glassy carbon electrode for determination of cholesterol in bovine serum”. *Sensors Actuators B Chem.*, **207** : 193, 2015.
56. QUINN, B. M.; DEKKER, C. & LEMAY, S. G. “Electrodeposition of noble metal nanoparticles on carbon nanotubes”. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 6146, 2005.
57. AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R. & HASHIB, M. A. “Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments”. *Desalination*, **261** : 3, 2010.
58. LIKODIMOS, V.; DIONYSIOU, D. & FALARAS, P. “Clean water: water detoxification using innovative photocatalysis”. *Rev Environ Sci Biotechnol.*, **9** : 87, 2010.
59. CHEN, G. H., “Electrochemical technologies in waste water treatment”. *Sep. Purif. Technol.*, **38** : 11, 2004.
60. FENG, J. R.; HOUK, L. L.; JOHNSON, D. C.; LOWERY, S. N. & CAREY, J. J. “Electroanalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone”. *J. Electrochem. Soc.*, **142** : 3626, 1995.
61. HUANG, R.; SHEN, Y.; ZHAO, L.; YAN, M. “Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO₃ powder”. *Adv. Powder Technol.* **23** : 211, 2012.
62. BAMWENDA, G. R. & ARAKAWA, H. “The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders”. *Appl. Catal. A*, **210** : 181, 2001.
63. CHENG, X. F.; LENG, W. H.; LIU, D. P.; ZHANG, J. Q. & CAO, C. N. “Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO(3)

-
- photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light”. *Chemosphere*, **68** : 1976, 2007.
64. LI, W. J. & FU, Z.W. “Nanostructured WO₃ thin film as a new anode material for lithium-ion batteries”. *Appl. Surf. Sci.*, **256** : 2447, 2010.
65. M. SHIBUYA & M. MIYAUCHI, “Site-selective deposition of metal nanoparticles on aligned WO₃ nanotrees for super-hydrophilic thin films”. *Adv. Mater.*, **21** : 1373, 2009.
66. THIND, S. S.; TIAN, M. & CHEN, A. “Direct growth and photo-electrochemical study of WO₃ nanostructured materials”. *Electrochem. Commun.*, **43** : 13, 2014.
67. HERNANDEZ-URESTI, D. B.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ-DELACRUZ, A.; SEPÚLVEDA-GUZMÁNA, S. & TORRES-MARTÍNEZ, L. M. “Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO₃ prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis”. *Ceramics Internat.*, **40** : 4767, 2014.
68. SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; GOMEZ-SOLIS, C. & TORRES-MARTINEZ L. M. “CTAB-assisted ultrasonic synthesis, characterization and photocatalytic properties of WO₃” *Mater. Resear. Bulletin*, **61** : 165, 2015.
69. ABE, R.; TAKAMI, H.; MURAKAMI, N. & OHTANI, B. “Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide.”. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** : 7780, 2008.
70. QAMAR, M.; GONDAL, M. A. & YAMANI, Z. H. “Removal of Rhodamine 6G induced by laser and catalyzed by Pt/WO₃ nanocomposite”. *Catal. Commun.*, **11** : 768, 2010.
71. ZHAO, Z. G. & MIYAUCHI, M. “Nanoporous-walled tungsten oxide nanotubes as highly active visible-light-driven photocatalysts.”. *Angew. Chem. Int.*, **47** : 7051, 2008.
72. ARAI, T.; YANAGIDA, M.; KONISHI, Y.; IWASAKI, Y.; SUGIHARA, H. & SAYAMA, K. “Efficient complete oxidation of acetaldehyde into CO₂ over CuBi₂O₄/WO₃ composite photocatalyst under visible and UV light irradiation”. *J. Phys. Chem. C*, **111** : 7574, 2007.
73. LEGHARI, S. A. K.; SAJJAD, S.; CHEN, F. & ZHANG, J. “WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst”. *Chem. Eng. J.*, **166** : 906, 2011.
74. ARAI, T.; YANAGIDA, M.; KONISHI, Y.; IWASAKI, Y.; SUGIHARA, H. & SAYAMA, K. “Promotion effect of CuO co-catalyst on WO₃-catalyzed photodegradation of organic substances”. *Catal. Commun.*, **9** : 1254, 2008.
75. ARAI, T.; YANAGIDA, M.; KONISHI, Y.; IKURA, A.; IWASAKI, Y.; SUGIHARA, H. & SAYAMA, K. “The enhancement of WO₃-catalyzed photodegradation of organic substances utilizing the redox cycle of copper ions”. *Applied Catal. B: Environm.*, **84** : 42, 2008.

-
76. KIM, C.; SHIN, J.; CHO, Y.; JANG, H.; BYUN, H. & KIM, T. "Synthesis and characterization of Cu/N-doped mesoporous TiO₂ visible light photocatalysts". *Applied Catal. A: General*, **455** : 211, 2013.
77. WIDIYANDARI, H.; PURWANTO, A.; BALGIS, R.; OGI, T. & OKUYAMA, K. "CuO/WO₃ and Pt/WO₃ nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation". *Chemical Engin. J.*, **180** : 323, 2012.
78. WAN, L.; SHENG, J.; CHEN, H. & XU, Y. "Different recycle behavior of Cu²⁺ and Fe³⁺ ions for phenol photodegradation over TiO₂ and WO₃". *J. of Hazardous Mater.*, **262** : 114, 2013.
79. THEERTHAGIRI, J.; SENTHIL, R. A.; MALATHI, A.; SELVI, A.; MADHAVAN, J. & ASHOKKUMARC, M. "Synthesis and characterization of a CuS–WO₃ composite photocatalyst for enhanced visible light photocatalytic activity". *RSC Adv.*, **5** : 52718, 2015.
80. DASKALAKIA, V. M.; FULGIONE, I.; FRONTISTISA, Z.; RIZZOB, L. & MANTZAVINOSA, D. "Solar light-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO₂/ITO film anode and BDD cathode". *Catalysis Today*, **209** : 74, 2013.
81. PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chem. Eng. J.*, **198** : 282, 2012.
82. GOVINDRAJ, M.; RATHINAM, R.; SUKUMAR, C.; UTHAYASANKAR, M. & PATTABHI, S. "Electrochemical oxidation of bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes". *Environm. Technol.*, **34** : 503, 2013.
83. CHIANG, L. & DOONG, R. "Cu–TiO₂ nanorods with enhanced ultraviolet- and visible-light photoactivity for bisphenol A degradation". *J. of Hazard. Mater.*, **277** : 84, 2014.
84. KAPLAN, R., ERJAVEC, B. & PINTAR, A. Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO₂ polymorphs". *Applied Catalysis A: General*, **489** : 51, 2015.
85. BRUGNERA, M. F.; RAJESHWAR, K.; CARDOSO, J. C. & ZANONI, M. V. B. "Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes". *Chemosphere*, **78** : 569, 2010.
86. CLEVELAND, V.; BINGHAM, J. & KAN, E. "Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄". *Separat. and Purif. Technol.*, **133** : 388, 2014.
87. KONDRAKOV, A. O.; IGNATEV, A. N.; FRIMMEL, F. H.; BRÄSE, S.; HORN, H. & REVELSKY, A. I. "Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study". *Applied Catal. B: Environm.*, **160** : 106, 2014.
88. KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T. & OHTA, K. "Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction". *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **162** : 297, 2004.

-
89. INOUE, M., MASUDA, Y.; OKADA, F.; SAKURAI, A.; TAKAHASHI, I. & SAKAKIBARA, M. "Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions". *Water research*, **42** : 13 79, 2008.
90. JU, P.; FAN, H.; GUO, D.; MENG, X.; XU, M. & AI, S. "Electrocatalytic degradation of bisphenol A in water on a Ti-based PbO₂-ionic liquids (ILs) electrode". *Chem. Engin. J.*, **179** : 99, 2012.
91. ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J. & MERCIER, G. "Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology". *J. Appl. Electrochem.*, **42** : 95, 2012.
92. LIN, T. M.; LEE, S. S.; LAI, C. S. & LIN, S. D. "Phenol burn". *Burns*, **32** : 517, 2006.
93. JOVAL, E.; KROEGER, P. & TOWERS, N. "Hydroquinone: the toxic compound of agaricus hondensis". *Planta Med.*, **62** : 185, 1996
94. IRONS, R. D. "Quinones as toxic metabolites of benzene". *J. Toxicol. Environ. Health.*, **16** : 673, 1985.
95. MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C. & ZUCOLOTTI, V. "Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging". *J. of Food Engin.*, **109** :520, 2012.
96. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. "Recomendations for the definition, estimation and use of the detection limit". *Analyst*, **112** : 199, 1987.
97. PARK, H. J.; PARK, M.; CHANG, J. Y. & LEE, H. "The effect of pre-treatment methods on morphology and size distribution of multi-walled carbon nanotubos". *Nanotechnology*, **19** : 3357, 2008.
98. POERSCHMANN, J.; TROMMLER, U. & GÓRECKI, T. "Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of bisphenol A by homogeneous sub-stoichiometric Fenton reaction". *Chemosphere*, **79** : 975, 2010.
99. PARTHASARATHY, R.; LIN, X. & JAEGER, H. M. "Electronic transport in metal nanocrystal arrays: the effect of structural disorder on scaling behavior". *Phys. Rev. Lett.*, **87**: 807, 2001.
100. QIU, Y.; FAN, H.; LIU, X.; AI, S.; TANG, T. & HAN, R. "Electrochemical detection of DNA damage induced by *in situ* generated bisphenol A radicals through electro-oxidation". *Microchim. Acta*, **171** : 363, 2010.
101. MARTÍNEZ, N. A.; PEREIRA, S. V.; BERTOLINO, F. A.; SCHNEIDER, R. J.; MESSINA, G. A. & RABA, J. "Electrochemical detection of a powerful estrogenic endocrine disruptor: ethinylestradiol in water samples through bioseparation procedure". *Anal. Chim. Acta*, **723** : 27, 2012.
102. MORAES, F. C.; SILVA, T. A.; CESARINO, I. & MACHADO, S. A. S. "Effect of the surface organization with carbon nanotubes on the electrochemical detection of bisphenol A". *Sensors Actuators B*, **177** : 14, 2013.

-
103. PAULIUKAITE, R.; GHICA, M. E.; FATIBELLO-FILHO, O. & BRETT, C. M. A. "Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors". *Electrochim. Acta*, **55** : 6239, 2010.
104. GAO, Y.; CAO, Y.; YANG, D.; LUO, X.; TANG, Y. & LI, H. "Sensitivity and selectivity determination of bisphenol A using SWCNT-CD conjugate modified glassy carbon electrode". *J. of Hazard. Mat.*, **199** : 111, 2012.
105. BOHDZIEWICZ, J. & KAMIŃSKA, G. "Kinetics and equilibrium of the sorption of bisphenol A by carbon nanotubes from wastewater". *Water Sci. Technol.*, **68** : 1306, 2013.
106. LI, Y.; GAO, Y.; CAO, Y. & LI, H. "Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE". *Sensors and Actuators B*, **171** : 726, 2012.
107. GOULART, L. A., MORAES, F. C. de, MASCARO, L. H. "Influence of the different carbon nanotubes on the development of electrochemical sensors for bisphenol A". *Mat. Scie. and Engin. C*, **58** : 768 (2016).
108. LONG, H.; SHI, T.; HU, H.; JIANG, S.; XI, S. & TANG, Z. "Growth of hierarchal mesoporous NiO nanosheets on carbon cloth as binder-free anodes for high-performance flexible lithium-ion batteries". *Scient. Reports*, **7413** : 1, 2014.
109. LEE, J. Y.; LIANG, K.; AN, K. H. & LEE, Y. "Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance". *Synth. Metals*, **150** : 153, 2005.
110. MORAES, F. C.; CABRAL, M. F.; MASCARO, L. H. & MACHADO, S. A. S. "The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development". *Surf. Science*, **605** : 435, 2011.
111. ROUSHANI, M.; SHAMSIPUR, M. & POURMORTAZAVI, S. M. "Amperometric detection of Glycine, l-Serine, and l-Alanine using glassy carbon electrode modified by NiO nanoparticles". *J. Appl. Electrochem.*, **42** : 1005, 2012.
112. LIU, B.; LUO, L.; DING, Y.; SI, X.; WEI, Y.; OUYANG, X. & XU, D. "Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode". *Electrochim. Acta*, **142** : 336, 2014.
113. SILVA, S. M.; OLIVEIRA, F. M.; JUSTINO, D. D.; KUBOTA, L. T.; TANAKA, A. A.; DAMOS, F. S. & LUZ, R. C. S. "A Novel Sensor Based on Manganese azo-Macrocycle/Carbon Nanotubes to Perform the Oxidation and Reduction Processes of Two Diphenol Isomers". *Electroanalysis*, **26** : 602, 2014.
114. HAN, H. S.; YOU, J.; SEOL, H.; JEONG, H. & JEON, S. "Electrochemical sensor for hydroquinone and catechol based on electrochemically reduced GO-terthiophene-CNT". *Sensors and Actuators B*, **194** : 460, 2014.

-
115. GUO, Q.; HUANG, J.; CHEN, P.; LIU, Y.; HOU, H. & YOU, T. "Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode". *Sensors and Actuators B*, **163** : 179, 2012.
116. ZHAO, D.; ZHANG, X.; FENG, L.; JIA, L. & WANG, S. "Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode". *Colloids and Surf. B: Biointerf.*, **74** : 317, 2009.
117. DU, H.; YE, J.; ZHANG, J.; HUANG, X. & YU, C. "A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone". *J. of Electroanal. Chemistry*, **650** : 209, 2011.
118. WANG, A.; WEI, Y. & WANG, C. "Study on the electrocatalytic oxidation of Bisphenol A on Au nanoparticles/carbon nanotubes composite modified electrode". *J. of Analyt. Chem.*, **70** : 67, 2015.
119. POORAHONG, S.; THAMMAKHET, C.; THAVARUNGKUL, P.; LIMBUT, W.; NUMNUAM, A. & KANATHARANA, P. "Amperometric sensor for detection of bisphenol A using a pencil graphite electrode modified with polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes". *Microchim. Acta*, **176** : 91, 2012.
120. LIN, Y.; LIU, K.; LIU, C.; YIN, L.; KANG, Q.; LI, L. & LI, B. "Electrochemical sensing of bisphenol A based on polyglutamic acid/amino-functionalised carbon nanotubes nanocomposite". *Electrochim. Acta*, **133** : 492, 2014.
121. PORTACCIO, M.; DI TUORO D.; ARDUINI, F.; LEPORE, M.; MITA, D. G.; DIANO, N.; MITA, L. & MOSCONE, D. "A thionine-modified carbon paste amperometric biosensor for catechol and bisphenol A determination". *Biosens. and Bioelect.*, **25** : 2003, 2010.
122. GOULART, L. A. & MASCARO, L. H. "GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol". *Electrochim. Acta*, **196** : 48, 2016.
123. DU, H.; YE, J.; ZHANG, J.; HUANG, X. & YU, C. "A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone". *J. of Electroanal. Chem.*, **650** : 209, 2011.
124. YIN, H.; ZHOU, Y.; AI, S.; HAN, R.; TANG, T. & ZHU, L. "Electrochemical behavior of bisphenol A at glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles, silk fibroin, and PAMAM dendrimers". *Microchim. Acta*, **170** : 99, 2010.
125. BUSSY, U.; BOISSEAU, R.; THOBIE-GAUTIER, C. & BOUJTITA, M. "Electrochemistry-mass spectrometry to study reactive drug metabolites and CYP450 simulations". *TrAC Trends Anal. Chem.*, **70** : 67, 2015.
126. WANG, A.; WEI, Y. & WANG, C. "Study on the electrocatalytic oxidation of bisphenol A on Au nanoparticles/carbon nanotubes composite modified electrode". *J. Anal. Chem.*, **70** : 67, 2015.

-
127. SONG, D.; XIA, J.; ZHANG, F.; BI, S.; XIANG, W.; WANG, Z.; XIA, L.; XIA, Y.; LI, Y. & XIA, L. "Multiwall carbon nanotubes-poly(diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone". *Sensors Actuators B Chem.*, **206** : 111, 2015.
128. DOONG, R.; TSAI, C. & LIAO, C. "Coupled removal of bisphenol A and copper ion by titanate nanotubes fabricated at different calcination temperatures". *Separat. and Purific. Techn.*, **91** : 81, 2012.
129. IRIE, H.; MIURA, S.; KAMIYA, K. & HASHIMOTO, K. "Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO₂ and WO₃ photocatalysts". *Chem. Phys. Lett.*, **457** : 202, 2008.
130. ALVES, S. A.; SOARES, L. L.; GOULART, L. A. & MASCARO, L. H. "Solvent effects on the photoelectrochemical properties of WO₃ and its application as dopamine sensor". *J. Solid State Electrochem.*, **21** : 1, 2016.
131. YANG, H.; SHANG, F.; GAO, L. & HAN, H. "Structure, electrochromic and optical properties of WO₃ film prepared by dip coating-pyrolysis". *Applied Surf. Scie.*, **253** : 5553. (2007).
132. HERNANDEZ-URESTI, D. B.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; MARTINEZ-DE LA CRUZ, A.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S. & TORRES-MARTÍNEZ L. M. "Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO₃ prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis". *Ceram. Int.*, **40** : 4767, 2014.
133. CHEN, H. M.; CHEN, C. K.; LIU, R.; ZHANG, L.; ZHANG, J. & WILKINSON, D. P. "Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes". *Chem. Soc. Rev.*, **41** : 5654, 2012.
134. KIM, Y. O.; YU, S.; AHN, K.; LEE, S. K. & KANG, S. H. "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO₃ film: structure and thickness effect". *J. of Electroanal. Chem.*, **752** : 25, 2015.
135. SIRIPALA, W.; IVANOVSKAYA, A.; JARAMILLO, T. F.; BAECK, S. & MCFARLAND, E. W. "A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis". *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **77** : 229, 2003.
136. TROMANS, D. & SUN, R. H., "Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions". *J. Electrochem. Soc.*, **138** : 3235, 1991.
137. MODESTOV, A. D.; ZHOU, G.; GE, H. & LOO, B. H. "A study by voltammetry and the photocurrent response method of copper electrode behavior in acidic and alkaline solutions containing chloride ions". *J. of Electroanal. Chem.*, **380** : 63, 1995.
138. HO, G. W.; CHUA, K. J. & SIOW, D. R. "Metal loaded WO₃ particles for comparative studies of photocatalysis and electrolysis solar hydrogen production". *Chem. Engin. J.*, **181** : 661, 2012.

-
139. KWONG, W. L.; NAKARUK, A.; KOSHY, P. & SORRELL, C. C. "Photoelectrochemical properties of WO_3 nanoparticulate thin films prepared by carboxylic acid-assisted electrodeposition". *Thin Solid Films*, **544** : 191, 2013.
140. JAIN, R. & SHRIVASTAVA, M. "Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide". *J. Hazard. Mater.*, **152** : 216, 2008.
141. DASKALAKI, V. M.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D. & KATSAOUNIS, A. "Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO_2 immobilized on Ti". *Catal. Today*, **161** : 110, 2011.
142. KANECO, S.; RAHMAN, M. A.; SUZUKI, T.; KATSUMATA, H. & OHTA, K. "Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **163** : 419, 2004.
143. ARAÑA, J.; RODRÍGUEZ, C. F.; DÍAZ, O. G.; MELIÁN, J. A. H. & PEÑA, J. P. "Role of Cu in the Cu-TiO_2 photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes". *Catal. Today*, **101** : 261, 2005.
144. ZHANG, X.; DING, Y.; TANG, H.; HAN, X.; ZHU, L. & WANG, N. "Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO_2 microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism". *Chem. Eng. J.*, **236** : 251, 2014.
145. BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; CAMPS, S.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A. & RODRIGUEZ, R. M., "Catalytic effect of Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode". *New J. Chem.*, **28** : 314, 2004.
146. KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T. & OHTA, K. "Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **162** : 297, 2004.