



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE
MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA



MARINA PAZ HYPPÓLITO

ELETRODOS DE NANOTUBOS DE Ti/TiO₂ MODIFICADOS POR ZrO₂,
POLIDOPAMINA E ELETRODO DE CARBONO APLICADOS NA DEGRADAÇÃO,
DETERMINAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA E ELETROQUIMILUMINESCENTE DE
MICROPOLUENTES EM ÁGUAS

ARARAQUARA

2022

Marina Paz Hyppólito

ELETRODOS DE NANOTUBOS DE Ti/TiO₂ MODIFICADOS POR ZrO₂,
POLIDOPAMINA E ELETRODO DE CARBONO APLICADOS NA
DEGRADAÇÃO, DETERMINAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA E
ELETROQUILUMINESCENTE DE MICROPOLUENTES EM ÁGUAS

Tese apresentada ao Instituto de Química de
Araraquara como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a Dra Maria Valnice
Boldrin

Araraquara

2022

H998e Hyppólito, Marina Paz
Eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificados por ZrO₂,
polidopamina e eletrodo de carbono aplicados na degradação,
determinação fotoeletroquímica e eletroquimiluminescente de
micropoluentes em águas / Marina Paz Hyppólito. -- Araraquara, 2022
149 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto
de Química, Araraquara
Orientadora: Maria Valnice Boldrin

1. Fotodegradação. 2. Fotoeletroquímica. 3. Monitoramento
ambiental. 4. Poluentes. 5. Semicondutores. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 modificados por ZrO_2 , polidopamina e eletrodo de carbono aplicados na degradação, determinação fotoeletroquímica e eletroquimiluminescente de micropoluentes em águas"

AUTORA: MARINA PAZ HYPPÓLITO

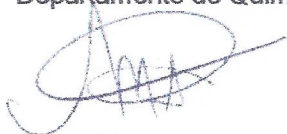
ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela
Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a MARIA VALNICE BOLDRIN (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. MAGNO APARECIDO GONÇALVES TRINDADE (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD – Dourados



Prof.^a Dr.^a JULIANA FERREIRA DE BRITO (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos



Prof.^a Dr.^a MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.^a Dr.^a SIMONE STULP (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES - Lajeado

Araraquara, 18 de abril de 2022

DADOS CURRICULARES

Nome: Marina Paz Hyppólito

Nome em citações bibliográficas: Hyppólito, M.P.

Nascimento: 22 de março de 1989

Filiação: Helton Tavares Hyppólito

Marli Elias da Paz Hyppólito

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Uberlândia –MG

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2017 – Atual

Doutorado em Química

Departamento de Química Analítica

Instituto de Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP

Araraquara, São Paulo, Brasil.

Título: Eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificados por ZrO₂, polidopamina e eletrodo de carbono aplicados na degradação, determinação fotoeletroquímica e eletroquimiluminescente de micropoluentes em águas.

Orientadora: Prof^a Dra Maria Valnice Boldrin

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

2012 – 2014

Mestrado em Química

Instituto de Química

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Título: *Efeitos da Quitosana na Inativação Fotodinâmica de Escherichia coli*

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto de Oliveira

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

2007 – 2012

Graduação em Química Industrial.

Instituto de Química

Universidade Federal de Uberlândia - UFU,

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Título: Síntese e Caracterização de Compósitos de Polipirrol/HDL's

Orientadora: Prof^a Dra Sheila Cristina Canobre

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq
PIBIC.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2014 – 2014

Curso de curta duração em Intensive Communication English Programme.

Carga horária: 224h

Auckland English Academy, AEA, Nova Zelândia

2011 – 2011

Curso de curta duração em Introdução à difração de raios-x e aplicações.

Carga horária: 6h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2011 – 2011

Curso de curta duração em Explorando a escala nanométrica com espectroscopia.

Carga horária: 6h

Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil

2011 – 2011

Curso de curta duração em Contaminantes emergentes.

Carga horária: 4h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2010 – 2010

Curso de curta duração em Dispositivos de Armazenamento de Energia.

Carga horária: 20h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2010 – 2010

Curso de curta duração em A Teoria Quântica na Formação do Professor.

Carga horária: 4h

Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil

2009 – 2009

Curso de curta duração em Bio-Adsorventes: nova proposta para química verde.

Carga horária: 4h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2009 – 2009

Curso de curta duração em Introdução a Validação de Métodos de Ensaio Químicos

Carga horária: 21h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2008 – 2008

Curso de curta duração em Química Forense.

Carga horária: 3h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2008 – 2008

Curso de curta duração em O Universo da Química.

Carga horária: 3h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2007 – 2007

Curso de curta duração em Composição Química e Análise Bromatológica de Alimentos

Carga horária: 20h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

2007 – 2007

Curso de curta duração em Introdução a Química Teórica Computacional.

Carga horária: 4h

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Exata Clean Distribuidora Ltda - EXATA CLEAN

2014 - Atual

Vínculo: Contrato autônomo

Enquadramento funcional: Responsável Técnica

Regime: Parcial

2. Imunova - Análises Biológicas - IMUNOVA

2015 - 2016

Vínculo: Bolsista

Enquadramento funcional: Pesquisadora Trainee

Regime: Dedicação exclusiva

3. DELIVER Química Indústria e Comércio Ltda - DQIC

2012 - 2013

Vínculo: Colaborador

Enquadramento funcional: Responsável Técnica e Gestora de Qualidade

Carga horária: 20

Regime: Parcial

2008 - 2008

Vínculo: Estagiário

Enquadramento funcional: Estagiário Qualidade

Carga horária: 20

Regime: Parcial

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Artigos publicados em revista:

HYPPÓLITO, M.P.; PERINI, J.A.L.; SILVA, B.F.; JORGE, S.M.A.; ZANONI, M.V.B. Modification of Ti/TiO₂NT with ZrO₂ nanoparticles to enhance photoelectrocatalytic performance in removal of dibutyl phthalate. Environmental Science and Pollution Research. Disponível online. DOI: 10.1007/s11356-022-20296-w.

2. Trabalhos publicados em anais de eventos:

HYPPÓLITO, M.P.; PERINI, J.A.L.; SILVA, B.F.; BOLDRIN, M.V.

Avaliação da potencialidade e mecanismo de degradação de eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com ZrO₂ na fotoeletrocatalise de dibutilftalato. Em: XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019. Ribeirão Preto-SP.

HYPPÓLITO, M.P.; PERINI, J.A.L.; BOLDRIN, M.V.

Degradação fotoeletrocatalítica de dibutilftalato usando fotoeletrodo de nanotubos de

TiO₂ decorado com ZrO₂. Em: 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2018. Ribeirão Preto-SP.

HYPPÓLITO, M. P.; FRANCA, E. G.; OLIVEIRA, C. A.

Influência do pH e concentração da quitosana em solução aquosa na agregação de nanopartículas de ouro. Em: XII Encontro da SBPMat / XII Brazilian MRS Meeting, 2013, Campos do Jordão- SP.

HYPPÓLITO, M. P.; FRANCA, E. G.; OLIVEIRA, C. A.

Inibição do crescimento de Escherichia coli por quitosana e nanopartículas de ouro. Em: XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2013, São João del Rei-MG.

GARCES, B. P.; HYPPÓLITO, M. P.

Concepção de alunos de ensino médio sobre museus. Em: 53º Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro-RJ.

HYPPÓLITO, M. P.; FONSECA, A. C. F.; GARCES, B. P.; FRANCA, E. G.; OLIVEIRA, C. A.

Testes de viabilidade celular utilizando Quitosana em solução aquosa a diferentes pHs. Em: X Encontro Mineiro de Biomedicina, 2013, Uberaba-MG.

COSTA, N. J. S.; FONSECA, A. C. F.; SILVA, G. H. F.; ROSSANESSE, D. F.; HYPPÓLITO, M. P.; GARCES, B. P.; FRANCA, E. G.; OLIVEIRA, C. A.

Utilização do ouro coloidal na identificação de proteínas aglutinantes presentes em extrato bruto de Moringa oleífera. Em: IV Simpósio de Plantas Medicinais e Fitoterapia e XIV Encontro da Rede Fitocerrado, 2013, Uberlândia-MG.

HYPPÓLITO, M. P.; OLIVEIRA, C. A.

Estudo do pH ideal para testes de viabilidade celular utilizando a quitosana como agente microbiano. Em: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto-MG.

HYPPÓLITO, M. P.; RODRIGUES, Y. C.; FREITAS, L. L.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.

Síntese e Caracterização de HDLs [Co e Al] e [Ni e Al] pelo método da hidrólise da uréia. Em: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP.

HYPPÓLITO, M. P.; FREITAS, L. L.; CANOBRE, S. C.

Avaliação da Influência do PDMcT nas propriedades eletroquímicas de compósitos de HDL/Ppi Em: XX Congresso da Sociedade IberoAmericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza- CE.

FREITAS, L. L.; HYPPÓLITO, M. P.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.

Síntese e Caracterização eletroquímica do compósito ternário de HDL/PDMcT/Pani. Em: XX Congresso da Sociedade Ibero Americana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza- CE.

RODRIGUES, M. M.; FERREIRA, M. N.; HYPPÓLITO, M. P.; CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.

A Tabela Periódica nos livros didáticos de Química do PNLD2012. Em: 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011, São Luis- MA.

PRADO, R. A.; NASCIMENTO, N. D.; HYPPÓLITO, M. P.; CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.

Imagens no ensino de equilíbrio químico nos livros didáticos de química do PNLD2012. Em: 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011, São Luis- MA.

CARMO, S. N.; DAMASIO, F. Q.; HYPPÓLITO, M. P.; CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.

Imagens no ensino de modelos atômicos nos livros didáticos de Química do PNL2012. Em: 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011, São Luis- MA.

BARROS, T. T.; HYPPÓLITO, M. P.; CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.; PRADO, N. S. Movimentações Financeiras e Equilíbrio Químico. Em: 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011, São Luis- MA.

HYPPÓLITO, M. P.; FREITAS, L. L.; CANOBRE, S. C.

Influência do método de síntese do HDL na síntese eletroquímica de compósitos de HDL/Ppi. Em: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves.

FREITAS, L. L.; HYPPÓLITO, M. P.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.

Síntese Eletroquímica e caracterização de compósitos de HDL/Ppi. Em: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves-RS.

CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.; HYPPÓLITO, M. P.; FRANCA, E. G.

Aproximando a Química da Quântica: Uma nova metodologia de Ensino de Teoria Quântica na Formação do Químico. Em: XXIX Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2011, Curitiba-PR.

HYPPÓLITO, M. P.; GARCES, B. P.; CUNHA, R. A.

Contextualização no Ensino de Radioatividade: Um Tema Gerador que deu Certo. Em: XXIX Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2011, Curitiba-PR.

HYPPÓLITO, M. P.; FREITAS, L. L.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.

Influência do método de síntese do HDL nas propriedades do compósito de HDL/Ppi. Em: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

FREITAS, L. L.; HYPPÓLITO, M. P.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.

Síntese e caracterização de HDL CoAl-Cl visando aplicação como adsorventes de tensoativos. Em: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.; HYPPÓLITO, M. P.

Bafômetro: Um tema transversal para o ensino de nox e conscientização sobre o alcoolismo no ensino médio em escolas públicas de Uberlândia MG. Em: 50º Congresso Brasileiro de Química, 2010, Cuiabá-MT.

GARCES, B. P.; CUNHA, R. A.; HYPPÓLITO, M. P.

Comparação entre a metodologia de ensino de química para o Ensino Regular, Educação de Jovens e Adultos e Cursos de Educação Popular em Uberlândia. Em: 50º Congresso Brasileiro de Química, 2010, Cuiabá- MT.

HYPPÓLITO, M. P.; FREITAS, L. L.; CANOBRE, S. C.

Synthesis and Characterization of LDH/Ppy composite with layered double hydroxides obtained by urea hydrolysis method. Em: X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado-RS.

GARCES, B. P.; CUNHA, R. A.; HYPPÓLITO, M. P.; GARCÊS, A. A. P.

Objetivos de alunos do 1o ano do ensino médio da educação de jovens e adultos(EJA) em uma escola pública de Uberlândia. Em: IV ENESCPOP, 2010, Uberlândia-MG.

GARCES, B. P.; CUNHA, R. A.; HYPPÓLITO, M. P.

A diferença de abordagem entre os Conteúdos Básicos Comuns (CBC) de Química em Minas Gerais e os conteúdos cobrados em vestibulares In: XV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2010, Brasília-DF.

HYPPÓLITO, M. P.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.

Caracterização e Síntese template surfactante de Ppi/PDMcT/HDL. Em: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa-MG.

HYPPÓLITO, M. P.; GARCES, B. P.; CUNHA, R. A.

Estudo da Radioatividade no ensino médio tomando como partida a história e pesquisa da física Marie Curie. Em: XV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2010, Brasília.

GARCES, B. P.; CUNHA, R. A.; HYPPÓLITO, M. P.

Polivitamínicos: Uma proposta de ensino para os três anos do ensino médio. Em: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa-MG.

CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.; HYPPÓLITO, M. P.

Uma nova analogia no ensino de equilíbrio químico no ensino médio em escola pública e em um curso pré vestibular popular. Em: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa.

HYPPÓLITO, M. P.; CUNHA, R. A.; GARCES, B. P.

Uso da rota analítica para a gestão de resíduos e conscientização ambiental na Universidade Federal de Uberlândia. Em: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa-MG.

ALBUQUERQUE, Y. D. T.; HYPPÓLITO, M. P.; SOUZA NETO, J. A.; CARRIJO, R. M. C.

Investigação de Método de Tratamento de resíduos de Cr(VI) gerados em experimentos de Química Analítica Qualitativa. Em: 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 3o. Congresso Iberoamericano de Química Analítica (CIAQA), 2009, Salvador-BA.

IDIOMAS

Inglês: Compreende bem, Lê bem, Fala bem e Escreve bem.

Espanhol: Compreende bem, Lê bem, Fala bem, Escreve bem.

Dedico este trabalho ao meu marido, João Henrique, mesmo com tantos sacrifícios, sempre ao meu lado, incentivando e acreditando em mim. Dedico também aos meus pais, Marli e Helton por todo esforço e dedicação na minha formação como pessoa e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para concluir esse trabalho, se não fosse pela graça e misericórdia dEle, jamais teria chegado onde cheguei.

Agradeço a minha família por sempre estar ao meu lado me dando todo apoio e incentivo. Ao meu marido, João Henrique, por toda paciência e compreensão, por ter feito tantos sacrifícios para que eu pudesse concluir meu doutoramento.

Aos meus pais, Marli e Helton, que sempre fizeram o possível e o impossível para que eu tivesse o melhor estudo e as melhores oportunidades. Ao meu irmão, Helton Junior, obrigada por me incentivar e ser exemplo de caráter e profissional.

Às minhas cunhadas, Patrícia e Rafaela, e cunhado, Luiz Felipe, muito obrigada por sempre se lembrarem de mim com carinho e torcerem pelo meu sucesso.

Aos meus avós, Maria das Neves e Antônio, e Maria de Lourdes e tia Yara por sempre acreditarem em mim, mesmo quando eu mesma não acreditava.

Às minhas sogras, Guaraci e Miriam, e meu sogro, João Batista, por sempre terem sido tão bons e sempre apoiarem nossas decisões. Aos meus tios e tias, primos e primas por terem fé no meu potencial.

À Korinha, Iorek, Tarta, Zohan e Bob por serem anjos na Terra que nos inspiram a ser pessoas melhores. Temos tanto o que aprender com vocês, obrigada por toda companhia, amor incondicional e carinho!

Aos meus amigos de Uberlândia e região, que sempre fazem tanta falta: Elen, Naiara, Marielle Diks, e a todos da graduação que estão espalhados pelo Brasil! Obrigada por serem pessoas tão queridas e especiais, sempre se fazendo presente na minha vida!

Em especial, à tia Lourdes, que me acolheu em seu lar em Araraquara, e foi minha família por 2,5 anos de estudos. Obrigada por ter feito sempre o possível para que eu pudesse me dedicar aos estudos. Também agradeço à Tânia, Cícero, Lívia, Gabriel e Laura por sempre me tratarem muito bem, pelas inúmeras orações intercedendo pelos meus estudos e por me acolherem como família.

Às colegas que fiz em Araraquara do grupo de costura, minha professora Lizandra e minhas colegas pelas orações constantes para que eu tivesse mais alívio no fardo.

Aos colegas que fiz em São Carlos por torcerem por mim e pelas várias mensagens de incentivo! Muito obrigada por mesmo me conhecerem a tão pouco tempo me tratarem com tanto carinho e tão bem!

Às amigas que fiz recentemente, Elines, Laís e Tayná, embora nunca as tenha visto pessoalmente, foram fundamentais nos últimos meses para que eu conseguisse enfrentar momentos difíceis. Obrigada por todo apoio, e por sempre estarem dispostas a me ajudar. Sinto que nosso encontro não foi ao acaso, era pra ser.

Aos colegas de laboratório GEAr por compartilharmos o dia-a-dia de bancada, as dificuldades e as conquistas. Obrigada pelos momentos de conversas aleatórias nos almoços e pelas discussões científicas sobre os experimentos.

Agradeço, em especial, à Dra Carolina Uliana pela ajuda nos experimentos de ECL, me orientando e ainda mais, pelas conversas e experiências trocadas, por sempre se lembrar de mim trazendo uma palavra de fé e conforto.

Ao Dr João Angelo Perini pela ajuda com os experimentos de degradação, pelas discussões e revisão dos trabalhos que desenvolvemos. Obrigada!

Ao Caio, por tantas discussões sobre os sensores fotoeletroquímicos, troca de experiências e conhecimento, por sempre ter sido solícito e ter um espírito de ajuda e união.

À Bianca Silva, pela ajuda com as análises no CLAE-EM/EM, auxílio com as discussões e elucidação do mecanismo proposto. Seu conhecimento e gentileza foram fundamentais para que eu compreendesse melhor a técnica e a proposta do mecanismo de degradação.

A todos os técnicos que me auxiliaram em medidas e análises dos resultados do preparo dos meus materiais, em especial meus agradecimentos para o Albertinho, Diego (MEV) e Mônica (MET). A todos os funcionários do Instituto de Química que trabalham para que nós pudéssemos fazer nosso melhor, aos porteiros representados aqui pelo Sr. Eliaben, sempre muito gentil e sorridente, às secretárias da seção Técnica de Pós graduação, representadas aqui pela Wênnia, às tias da limpeza que sempre foram muito gentis nos auxiliando na manutenção da organização e limpeza do laboratório. E a tantos

outros que sempre estiveram contribuindo de alguma forma para alcançarmos nossos objetivos.

Aos Professores do IQ, por terem passado tanto conhecimento e sabedoria durante as aulas. Em especial à Profª Hideko e Prof Nelson, obrigada por terem contribuído com conhecimento e por terem sido sempre muito gentis comigo.

À Profª Maria Valnice pela orientação e por não ter desistido de mim. Aprendi muito com a senhora, foram lições que vou levar por toda a vida e em todos os âmbitos, vida pessoal e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento #88882.330065/2019-1, ao CNPq e aos Institutos Nacionais de Tecnologia (INCT), especial o INCT-DATREM (#465571/2014-0) e à FAPESP (#2014/50945-1) pelo financiamento da minha pesquisa.

Neste fim de ciclo, só tenho a agradecer por tudo que passei, pois fez parte do meu crescimento me trouxe muito mais força do que eu jamais imaginei. Sinto que estou preparada para novos capítulos da minha vida... e o doutorado foi só mais um.

Obrigada!!

“Para tudo há uma ocasião certa,
há um tempo certo para cada propósito debaixo do céu:
Tempo de nascer e tempo de morrer, tempo de plantar
e tempo de colher,
tempo de matar e tempo de curar, tempo de derrubar e tempo de construir,
tempo de chorar e tempo de rir, tempo de prantear e tempo de dançar,
tempo de amar e tempo de odiar, tempo de lutar e tempo de viver em paz.”
Eclesiastes 3: 1-4 e 8.

[...] I decided long ago
Never to walk in anyone's shadows
If I fail, if I succeed
At least I'll live as I believe
No matter what they take from me
They can't take away my dignity [...].

Trecho da música *Greatest love of all* da cantora Whitney Houston

RESUMO

Os contaminantes emergentes são uma classe de poluentes que apesar de serem encontrados em baixíssimas concentrações, podem causar efeitos adversos no ecossistema e na saúde humana. Alguns desses compostos são conhecidos por seus efeitos na disfunção dos sistemas hormonais, endócrino e reprodutor. O dibutilftalato (DBF é um plastificante usado em resinas) e a desetilatrastina (DEA é um herbicida e um dos principais metabólitos da atrastina) são contaminantes desreguladores endócrinos estudados neste trabalho. A fotoeletrocatalise (FEC) é uma técnica baseada na fotoexcitação de um semicondutor aliada à aplicação de potencial para geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e assim aumentar a eficiência do processo de degradação de contaminantes. Já a fotoeletroquímica (FEQ) e eletroquimiluminescência (ECL) são técnicas que podem ser utilizadas como sensores e que se destacam por serem simples, rápidas e sensíveis. Este trabalho teve como principais objetivos o estudo e desenvolvimento de eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ aplicados para degradação de DBF e $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-PDA}$ aplicados como sensores fotoeletroquímicos de DEA, e também o estudo de sensores eletroquimiluminescentes para DBF. Os eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentaram 100% de degradação e mineralização após 60 minutos e condições experimentais otimizadas (potencial de polarização aplicado de 1,5 V, irradiação UV-Vis, concentração do analito em 6 mg L^{-1} e $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,10\text{ mol L}^{-1}$ a pH 6 como eletrólito de suporte). Os fotoânodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentaram resultados superiores na degradação de DBF pois os defeitos estruturais do ZrO_2 atuam como armadilhas de e^- houve um aumento na geração de radicais hidroxila e assim, aumento da eficiência de degradação do DBF. O método também foi comparado com fotocatalise e fotólise. Além disso, os intermediários de reação foram estudados em 10 minutos de degradação por CLAE-MS-MS. Também foi feito o estudo do monitoramento de DEA utilizando eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-PDA}$ e após condições otimizadas de polimerização da dopamina (tempo de 4 horas e agitação branda) e experimentais (sistema de irradiação LED UV comercial, potencial aplicado 0,25 V, estabilidade do sinal de medida e eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,10\text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,5). A curva analítica foi construída a partir da variação de concentração de DEA ($0,75\text{ nmol L}^{-1}$ a $7,75\text{ nmol L}^{-1}$) com relação à inibição de sinal de fotocorrente e foram obtidos limites de detecção e quantificação de 0,89 e $2,98\text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente. Em estudos com possíveis interferentes, não houve interferência significativa na determinação de DEA. Estudos de recuperação foram realizados em matrizes aquosas de água de tratada de torneira e água de rio da cidade de Araraquara-SP por adição de padrão e foram encontrados os valores de 71,0 e 100,6%, respectivamente. Ainda, foi investigado de modo preliminar a aplicação de um sistema eletroquimiluminescente (ECL) para monitoramento de DBF. O sistema apresentou boa sensibilidade com limites de detecção e quantificação baixos, de 0,26 e $0,89\text{ nmol L}^{-1}$ para uma faixa linear de 10 nmol L^{-1} a $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Também foram testados compostos interferentes presentes em formulação de esmaltes e que não apresentaram interferência na determinação de DBF. Diante dos resultados encontrados, o método proposto para degradação de DBF utilizando fotoânodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi eficaz e alcançou os resultados esperados, além de ser sido uma abordagem superior à fotocatalise e fotólise. A metodologia utilizando eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-PDA}$ como sensores fotoeletroquímicos no monitoramento de DEA foi estudada e os resultados obtidos mostraram que o sensor foi sensível e seletivo para DEA, além de ser aplicado em amostras de efluentes. E além disso, os sensores eletroquimiluminescentes apresentaram resultados prévios com grande potencial na aplicação e monitoramento de contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Degradação fotoeletrocatalítica, Sensores fotoeletroquímicos, sensores eletroquimiluminescentes, contaminantes emergente, desreguladores endócrinos, dibutilftalato, desetilatrastina, eletrodos de TiO_2NT modificados.

ABSTRACT

Emerging contaminants are a class of pollutants that, despite being found in very low concentrations, can cause adverse effects on the ecosystem and human health. Some of these compounds are known for their effects on the dysfunction of the hormonal, endocrine, and reproductive systems. Dibutyl phthalate (DBP is a plasticizer used in resins) and deethylatrazine (DEA is a herbicide and a major metabolite of atrazine) are endocrine disrupting contaminants studied in this work. Photoelectrocatalysis (FEC) is a technique based on the photoexcitation of a semiconductor coupled with the application of potential to generate hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and thus increase the efficiency of the contaminant degradation process. The photoelectrochemistry (FEC_h) and electrochemiluminescence (ECL) are techniques that can be used as sensors and that stand out for being simple, fast and sensitive. This work had as main objectives the study and development of $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ electrodes applied for DBP degradation and $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-PDA}$ applied as DEA photoelectrochemical sensors, and also the study of electrochemiluminescent sensors for DBP. The $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ electrodes showed 100% degradation and mineralization after 60 minutes and optimized experimental conditions (applied bias potential of 1.5 V, UV-Vis irradiation, analyte concentration at 6 mg L^{-1} and Na_2SO_4 0.10 mol L^{-1} at pH 6 as supporting electrolyte). $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ photoanodes showed superior results in DBP degradation because the structural defects of ZrO_2 act as e^- traps there was an increase in hydroxyl radical generation and thus increased DBP degradation efficiency. The method was also compared with photocatalysis and photolysis. Furthermore, the reaction intermediates were studied in 10 minutes of degradation by HPLC-MS-MS. DEA monitoring study was also performed using $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-PDA}$ electrodes and after optimized dopamine polymerization (4 hours time and mild stirring) and experimental conditions (commercial UV LED irradiation system, applied potential 0.25 V, stability of measurement signal and Na_2SO_4 0.10 mol L^{-1} support electrolyte at pH 6.5). The analytical curve was constructed from the variation of DEA concentration (0.75 nmol L^{-1} to 7.75 nmol L^{-1}) with respect to photocurrent signal inhibition and detection and quantification limits of 0.89 and 2.98 nmol L^{-1} , respectively, were obtained. In studies with possible interferents, there was no significant interference with DEA determination. Recovery studies were performed in aqueous matrices of treated water and river water from the city of Araraquara-SP by addition of standard and found values of 71.0 and 100.6%, respectively. The application of an electrochemiluminescent system (ECL) for DBP monitoring was also preliminarily investigated. The system showed good sensitivity with low detection and quantification limits of 0.26 and 0.89 nmol L^{-1} in a linear range from 10 nmol L^{-1} to $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Interfering compounds present in nail polish formulations were also tested and showed no interference in the determination of DBP. Given the results found, the proposed method for DBP degradation using $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ photoanodes was effective and achieved the expected results, and was a superior approach to photocatalysis and photolysis. The methodology using $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-PDA}$ electrodes as photoelectrochemical sensors in DEA monitoring was studied and the results obtained showed that the sensor was sensitive and selective for DEA, and could be applied to effluent samples. And furthermore, the electrochemiluminescent sensors showed previous results with great potential in the application and monitoring of emerging contaminants.

Keywords: photoelectrocatalytic degradation, photoelectrochemical sensors, electrochemiluminescent sensors, emerging contaminants, endocrine disruptors, dibutylphthalate, deethylatrazine, modified TiO_2NT electrodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do plastificante dibutilftalato (DBF).	32
Figura 2 -	Processo de geração do par e^-/h^+ e a degradação fotoeletrocatalítica de DBF utilizando eletrodo de Ti/TiO ₂ -ZrO ₂ .	34
Figura 3 -	(A) Esquema representativo de uma célula fotoeletrocatalítica operando com eletrodo do tipo n como material semiconductor sob irradiação UV; (B) Curvas de fotocorrente vs potencial para semicondutores de Ti/TiO ₂ no escuro e sob irradiação UV em Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ como eletrólito.	37
Figura 4 -	Exemplo de fotocorrente gerada por medidas cronoamperométricas quando o eletrodo de Ti/TiO ₂ é irradiado com luz ultravioleta, exemplificando o modo on (luz) e off (escuro).	39
Figura 5 -	Estrutura química da dopamina e o produto da reação de polimerização, a polidopamina.	42
Figura 6 -	Estrutura química da desetilatrastina.	46
Figura 7 -	Estrutura química do Luminol.	48
Figura 8 -	Ilustração do reator tubular composto por 3 eletrodos, e lâmpada imersa sob agitação constante e sistema de resfriamento, onde os experimentos de degradação foram realizados.	55
Figura 9 -	Ilustração do reator utilizado nos experimentos de sensor composto por três eletrodos, e irradiação incidida de fora do sistema através de uma janela de quartzo.	61
Figura 10 -	(A)Imagens de MEV dos Ti/TiO ₂ NT em vista superior e Imagem inserida: vista lateral dos Ti/TiO ₂ NT. (B) Relação entre a contagem de nanotubos e o diâmetro medido para 170 nanotubos.	66
Figura 11 -	Espectroscopia por dispersão em energia de raios X de uma amostra de Ti/TiO ₂ NT.	67
Figura 12 -	Difratograma de raios-x do eletrodo Ti/TiO ₂ NT parado por anodização em eletrólito aquoso e calcinado a 450 °C. A representa a fase anatase, T representa o titânio metálico e R a fase rutilo.	68
Figura 13 -	Difratograma de raios-x do eletrodo Ti/TiO ₂ NT parado por anodização em eletrólito aquoso e calcinado a 450 °C. A representa a fase anatase, T representa o titânio metálico e R a fase rutilo.	69
Figura 14 -	A) Espectro de Reflectância Difusa Normalizada e B) Gráfico de Tauc para determinação da banda proibida de TiO ₂ NT.	70
Figura 15 -	A) Imagens de microscopia MEV-FEG e B) Imagens MET de alta resolução do eletrodo TiO ₂ NT-ZrO ₂ .	71

Figura 16 -	A) Espectroscopia por dispersão em energia de raios X e B) Difrátograma de raio-x de uma amostra de TiO ₂ NT-ZrO ₂ .	72
Figura 17 -	A) Espectro de Reflectância Difusa Normalizada e B) Gráfico de Tauc para determinação da banda proibida de TiO ₂ NT-ZrO ₂ .	72
Figura 18 -	Voltamogramas de varredura linear obtidos para os eletrodos TiO ₂ NT (a) e TiO ₂ NT-ZrO ₂ (b) em Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ em pH 6, sob velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ em reator com lâmpada de Hg de 125 W emitindo na região do UV-Vis.	73
Figura 19 -	Cromatograma de CLAE-DAD obtido para 12,5 mg L ⁻¹ de DBF em 0,10 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ sob condições otimizadas. Fase móvel 60:40 acetronitrila/água, vazão de 1,0 mL min ⁻¹ , e detecção em $\lambda = 225$ nm.	74
Figura 20 -	Remoção de 12,5 mg L ⁻¹ de DBF durante os 10 primeiros minutos de tratamento FEC conduzidos com fotoânodos de a) TiO ₂ NT e b) TiO ₂ NT-ZrO ₂ . E _{app} = 1.5 V e irradiação UV-Vis.	75
Figura 21 -	Efeito do potencial aplicado nas porcentagens de remoção de DBF e COT durante degradação FEC de 12,5 mg L ⁻¹ DBF, após 0, 10, 30, e 60 minutos, utilizando o eletrodo de TiO ₂ NT-ZrO ₂ sob irradiação UV-Vis.	76
Figura 22 -	Efeito do pH inicial nas porcentagens de remoção de DBF e COT durante a degradação FEC de 12,5 mg L ⁻¹ DBF, após 0, 10, 30 e 60 minutos de reação, usando eletrodo de TiO ₂ NT-ZrO ₂ sob irradiação UV-Vis.	78
Figura 23 -	Curvas de mobilidade eletroforética para TiO ₂ P25 (I), ZrO ₂ (II), e TiO ₂ NT-ZrO ₂ (III) em suspensão em 0,10 M Na ₂ SO ₄ , em função do pH, sem DBF (preto) e com DBF (vermelho).	79
Figura 24 -	Porcentagens de remoção de COT após 30 (preto) e 60 minutos (vermelho) para tratamento fotoeletrocatalítico de DBF a 6,0 e 12,5 mg L ⁻¹ em 0,10 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , usando eletrodo de TiO ₂ NT-ZrO ₂ .	81
Figura 25 -	Porcentagens de Remoção de DBF e COT sob mesmas condições, usando FEC (E _{app} =1,5V), FC (semicondutor + luz) e FT (apenas luz).	83
Figura 26 -	Estrutura dos fragmentos de íons obtidos durante a reação de degradação do DBF após 10 minutos de reação e que estão relacionados na Tabela 1.	86
Figura 27 -	Esquema de mecanismo e estruturas químicas dos principais intermediários detectados durante o estágio inicial da degradação de DBF por tratamento fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de TiO ₂ NT-ZrO ₂ .	87
Figura 28 -	Voltamogramas de varredura linear obtidos para os eletrodos TiO ₂ NT (a) e TiO ₂ NT-ZrO ₂ (b) em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em pH 6, sob velocidade de varredura	88

- de 10 mV s^{-1} . Em **A)** reator sob irradiação de luz LED UV 375 nm, e em **B)** reator com lâmpada de Hg de 125 W emitindo na região do UV-Vis.
- Figura 29 -** Voltamogramas de varredura linear para o monitoramento de DBF sobre o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ sob irradiação de luz LED 375 nm em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sendo a) escuro sem analito, b) claro sem analito, c) $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, d) $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, f) $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, g) $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e h) $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, as concentrações de DBF. 89
- Figura 30 -** Voltamogramas de varredura linear do eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sob irradiação de luz UV-Vis (lâmpada de Hg de 125 W) em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ no a) escuro sem analito, b) claro sem analito, e com DBF nas concentrações de: c) $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, f) $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. 90
- Figura 31 -** Gráfico de I_{ph} vs concentração de DBF no intervalo de $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ obtido no monitoramento de DBF sobre o eletrodo de TiO_2NT sob irradiação de luz LED 375 nm em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. 92
- Figura 32 -** **A)** Voltamogramas de varredura linear para o monitoramento de DBF sobre o eletrodo de Ti/TiO_2 sob irradiação de luz UV-Vis (lâmpada de Hg de 125 W) em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sendo a) escuro sem analito, b) claro sem analito, e sob presença de DBF em concentração de: c) $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, d) $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, f) $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; **B)** Gráfico de fotocorrente vs concentração de DBF. 93
- Figura 33 -** Fotos do processo de polimerização da dopamina em eletrodos imersos de nanotubos de TiO_2 , em **A)** 1 minuto de reação sob agitação constante e **B)** após 30 minutos de reação sob agitação constante. 95
- Figura 34 -** Fotos dos eletrodos de TiO_2 após polimerização e tempos de 2 a 8 h sob níveis de agitação branda ou intensa. **A)** Eletrodos de nanotubos de TiO_2 revestidos com polidopamina nos tempos de 2h, 4h, 6h e 8h sob agitação branda, e **B)** sob agitação intensa. 96
- Figura 35 -** Representação esquemática da reação de oxidação e polimerização da dopamina em polidopamina e possível estrutura final. 96
- Figura 36 -** Representação esquemática da reação de oxidação e polimerização da dopamina em polidopamina e possível estrutura final. 97
- Figura 37 -** Imagens de MEV-FEG dos TiO_2NT (**A)** em vários tempos de revestimento com PDA, **B)** 2, **C)** 4, **D)** 6 e **E)** 8 horas. 98
- Figura 38 -** Imagem de MEV-FEG de corte transversal dos TiO_2NT (**A)** e com revestimento de PDA por 8 horas (**B**). 99

Figura 39 -	Difratogramas de Raios-X das amostras TiO ₂ NT (preto) e TiO ₂ NT/PDA (verde).	100
Figura 40 -	Espectros de Infravermelho obtidos para as amostras TiO ₂ NT (preto) e TiO ₂ NT/PDA (verde).	101
Figura 41 -	Espectros Raman das amostras a) TiO ₂ NT, b) PDA e c) TiO ₂ NT/PDA. Imagem inserida: Aproximação da região onde PDA apresenta picos Raman.	102
Figura 42 -	A) Espectros de Absorção obtidos por Reflectância Difusa e B) Gráfico de Tauc usando a aproximação de Kubelka-Munk para as amostras a) TiO ₂ NT e b) TiO ₂ NT/PDA. Inserção: representação esquemática do efeito da mudança da banda proibida em filmes de polidopamina sobre o eletrodo de Ti/TiO ₂ sob irradiação.	103
Figura 43 -	Gráfico de Nyquist mostrando os espectros de impedância eletroquímica para a) TiO ₂ NT, b) TiO ₂ NT/PDA 2h, c) TiO ₂ NT/PDA 4h, d) TiO ₂ NT/PDA 6h e e)TiO ₂ NT/PDA 8h, em (A) no escuro e em (B) sob irradiação da Luz UV da lanterna de LED. Faixa de Frequência: 10 kHz a 0,10 Hz, Amplitude: 0,01 Vrms e eletrólito 5 mmol L ⁻¹ Ferri/Ferro em 0,10 mol L ⁻¹ KCl.	104
Figura 44 -	Curvas de Voltametria Linear para obtenção de Fotocorrente vs Potencial utilizando I) Lâmpada Xe 300W e II) LED UV para: a)TiO ₂ NT escuro, b)TiO ₂ NT irradiado, c) TiO ₂ NT/PDA escuro e d) TiO ₂ NT/PDA irradiado em Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ .	107
Figura 45 -	Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de a) TiO ₂ NT no escuro, b) TiO ₂ NT irradiado, c)TiO ₂ NT/PDA no escuro e d) TiO ₂ NT/PDA irradiado com LED UV (lanterna) em 0,10 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , em faixa de potencial de -1,0 a +1,0 V, com início em 0,0 V v= 50 mV s ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura.	108
Figura 46 -	Reação redox reversível envolvendo os grupos hidroxila a cetonas presentes nos filmes de polidopamina sobre o eletrodo de Ti/TiO ₂ fotoativado.	109
Figura 47 -	Cronoamperogramas no modo on (irradiado) e off (escuro) registrando fotocorrente gerada sob potencial fixo de +0.25V no intervalo de tempo de 20 s com irradiação e 20 s no escuro. Registro sucessivo de 3 ciclos no intervalo de tempo 120s para. c) TiO ₂ NT (linha preta) e d) TiO ₂ NT/PDA (linha verde) irradiado com luz de LED UV em Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ .	109
Figura 48 -	Efeito do tempo de polimerização para formação do filme de polidopamina em relação à fotocorrente gerada para o eletrodo produzido em Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ irradiado por LED UV.	111

- Figura 49 -** Cronoamperogramas registrados para medidas de fotocorrente entre eletrodos de TiO_2/PDA preparados em níveis de agitação diferentes durante o processo de polimerização da dopamina, a) uma agitação mais intensa com formação de vórtex (linha preta) e b) uma agitação mais branda sem formação de vórtex (linha vermelha). 112
- Figura 50 -** Cronoamperograma de fotocorrente vs tempo sob potencial de 0,25V, 0,40V e 0,50 V em ciclos consecutivos de on e off. Eletrodos de a) TiO_2NT e b) $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$ irradiado com luz LED UV em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . 113
- Figura 51 -** Cronoamperogramas relacionando do tempo de medida e a fotocorrente gerada. Em a) TiO_2NT , e os seguintes são os testes com o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$: b) após primeiro uso; aplicando potencial de redução de -0,2V por 300 segundos c) sem irradiação e d) com irradiação; aplicando potencial de redução de -0,4V 300 segundos e) sem irradiação e f) com irradiação; aplicando potencial de redução -0,4 V e de oxidação de 0,25 V por 200 s (100 s para cada potencial) g) sem irradiação e h) com irradiação, antes de cada medida, em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} e utilizando irradiação da luz LED UV. 114
- Figura 52 -** Cronoamperogramas com diferentes sistemas de irradiação: **A)** Lâmpada Xe 300 W, **B)** Lâmp. Xe com filtro AM 1.5 Simulador Solar e **C)** Lâmp Xe com filtro para visível, onde a) TiO_2NT e b) $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$. $E_{\text{app}} = 0,25\text{V}$ em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . 116
- Figura 53 -** Cronoamperogramas com sistemas de irradiação diferentes: LED 375 nm Thorlabs a) TiO_2NT e b) $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$; e LED UV lanterna comercial c) TiO_2NT e d) $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$. $E_{\text{app}} = +0,25\text{V}$ em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . 117
- Figura 54 -** Espectro de emissão nas condições experimentais dos sistemas de irradiação LED UV: **A)** LED UV 375 nm (Thorlabs) e da **B)** lanterna de LED UV comercial. 118
- Figura 55 -** Cronoamperogramas mostrando o efeito do eletrólito sobre a fotocorrente gerada pelo eletrodo $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$ em ciclos *on/off*, nos eletrólitos de suporte: a) Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} (linha preta) e b) Tampão fosfato salino (PBS) 0,10 mol L^{-1} , (linha vermelha). 120
- Figura 56 -** Cronoamperograma ciclo *on/off* para o eletrodo de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{PDA}$ antes (a) e após (b) adição do pesticida em concentração de 7,75 nmol L^{-1} de DEA em 0,10 mol L^{-1} Na_2SO_4 . 121
- Figura 57 -** **(A)** Cronoamperogramas em ciclos *on/off* para o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$ em 0,10 mol L^{-1} Na_2SO_4 e potencial de +0.25 V, antes (curva preta) e após adição do herbicida em concentração entre 0,75 a 7,75 nmol L^{-1} DEA. **(B)** Curva 122

analítica obtido para inibição de fotocorrente (%) do sensor fotoeletroquímico para as mesmas concentrações de DEA em (A).

- Figura 58 -** Curva de adição de padrão relacionando a inibição de I_{ph} (%) e a concentração do Log [DEA] nmol L⁻¹ em solução Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ preparado com amostra de água de torneira (pH 7,0) e sucessivas adições de padrão DEA nas concentrações de 10,0, 20,0 e 35,0 nmol L⁻¹. 124
- Figura 59 -** Inibição do sinal de fotocorrente obtida para o sensor cronoamperométrico em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ contendo concentrações de 0,10 μmol L⁻¹ dos compostos de DBF, BPA, Metomil e DEA sob irradiação de LED UV comercial. 125
- Figura 60 -** Curva de adição de padrão relacionando a inibição de I_{ph} (%) e a concentração do Log [DEA nmol L⁻¹] em solução Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ preparado com amostra de água do Rio d'Ouro (pH 7,0) e sucessivas adições de padrão DEA nas concentrações de 10, 20, 35 nmol L⁻¹. 127
- Figura 61 -** Intensidade de ECL e Voltamograma Cíclico do Luminol sob eletrodo de carbono impresso. Modo de varredura: Voltametria Cíclica, velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹, eletrólito de suporte: NaOH 0,01 mol L⁻¹, Luminol: 1x10⁻³ mol L⁻¹. 128
- Figura 62 -** Mecanismo de ECL do Luminol em solução alcalina com H₂O₂ como co-reagente. 129
- Figura 63 -** Intensidade do sinal de ECL vs Potencial aplicado para: a) Luminol a 1x10⁻⁷ mol L⁻¹ em meio alcalino de NaOH 0,01 mol L⁻¹ e b) DBF 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ em eletrodo impresso de carbono. Modo de varredura: Voltametria Linear, velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹, faixa de potencial aplicado: 0,0 a 1,1 V. 130
- Figura 64 -** Intensidade do sinal de ECL do Luminol a 1x10⁻⁷ mol L⁻¹ em meio alcalino de NaOH 0,01 mol L⁻¹, inibido pela variação da concentração de DBF: a) 0, b) 1,0x10⁻⁸, c) 5,0x10⁻⁸, d) 1,0x10⁻⁷, e) 1,0x10⁻⁶ e f) 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ em eletrodo impresso de carbono. Modo de varredura: Voltametria Varredura Linear, velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹, faixa de potencial aplicado: 0,0 a 1,4 V. 131
- Figura 65 -** Curva analítica de calibração. Relação entre o logaritmo da concentração de DBF e a porcentagem de inibição do sinal de ECL. 132
- Figura 66 -** Voltamogramas cíclicos e ECL vs Potencial dos experimentos: **A)** DBF + NaOH, **B)** DBF + H₂O₂ e **C)** DBF + Luminol. Sendo que: DBF 1x10⁻⁵ mol L⁻¹, Luminol 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, H₂O₂ 1x10⁻² mol L⁻¹ e NaOH 1x10⁻² mol L⁻¹ no Intervalo de Potencial: 0,0V a 1,4V à velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em eletrodo de carbono impresso. 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Estruturas moleculares e parâmetros do DBF e seus intermediários de reação detectados por CLAE-EM/EM, após 10 minutos de degradação fotoeletrocatalítica usando eletrodo de TiO ₂ NT-ZrO ₂ .	85
Tabela 2 -	Parâmetros analíticos obtidos através da regressão linear.	94
Tabela 3 -	Relação dos diâmetros médios internos e largura média das paredes dos TiO ₂ NT com diferentes tempos de revestimento com PDA.	100
Tabela 4 -	Valores de Resistência dos eletrodos gerados no programa NOVA2.1 após simulação de circuito equivalente das curvas de impedância.	105
Tabela 5 -	Comparação do método desenvolvido neste trabalho com outros métodos analíticos descritos na literatura.	123
Tabela 6 -	Comparação entre métodos para a detecção de DBF.	132
Tabela 7 -	Relação de variação no sinal de ECL e inibição de ECL (Inb) dos experimentos com interferentes.	136

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC – banda de condução
BPA – bisfenol A
BV – banda de valência
CLAE–DAD – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos
CLAE-EM/EM - cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrômetro de massas
COT – carbono orgânico total
DBF – dibutilftalato
DEA – desetilatrastina
DRX – Difração de raios X
DSA – ânodo dimensionalmente estável, do inglês, *dimensionally stable anode*
E – diferença de potencial ou potencial
e-/h+ – elétron e buraco
Ebg – energia de band gap
ECL – eletroquimiluminescência
Efb – potencial de banda plana, do inglês flat band
EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica
FC - fotocatalise
FEC – fotoeletrocatalise
FEG–MEV – microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
FEQ – fotoeletroquímica
FL – faixa linear
FT – fotólise
HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
I_{ph} – fotocorrente, do inglês *photocurrent*
IV – Infra-vermelho
LD – limite de detecção
LED – diodo emissor de luz, do inglês *light emitting diode*
LQ – Limite de quantificação
PDA – polidopamina
TiO₂NTs – nanotubos de dióxido de titânio
TiO₂NTs/PDA - nanotubos de dióxido de titânio revestidos com polidopamina
TiO₂NT-ZrO₂ – nanotubos de dióxido de titânio decorados com dióxido de zircônia
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*
UV- Vis – ultravioleta- visível
WHO – Organização Mundial de Saúde, do inglês *World Health Organization*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	30
1.1. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA.....	32
1.2. SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS	35
1.2.1. Desetilatrizona (DEA)	43
1.3. SENSOR ELETROQUIMILUMINESCENTE	46
2. OBJETIVOS.....	49
2.1. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA.....	49
2.2. SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS	49
2.2.1. Fotoeletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ para monitoramento de DBF	50
2.2.2. Fotoeletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ para monitoramento de DEA.....	50
2.3. SENSOR ELETROQUIMILUMINESCENTE	51
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	52
3.1. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA.....	52
3.1.1. Preparo de soluções.....	52
3.1.2. Preparação dos eletrodos de semicondutores	52
3.1.3. Caracterização dos eletrodos.....	53
3.1.4. Experimentos de Degradação fotoeletrocatalítica.....	54
3.2. SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS BASEADOS EM PLATAFORMAS DE TiO_2NT	57
3.2.1. Preparo de soluções.....	57
3.2.2. Preparação dos eletrodos semicondutores.....	58
3.2.3. Equipamentos e caracterizações dos materiais.....	58
3.2.4. Sensor fotoeletroquímico	60
3.2.5. Curva analítica.....	62
3.2.6. Testes com possíveis interferentes	63
3.2.7. Aplicação do sensor para análise do pesticida em água superficial e residuária	63

3.3. SENSORES ECL	64
3.3.1. Procedimento experimental.....	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1.DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA.....	66
4.1.1. Caracterização dos eletrodos	66
4.1.2. Degradação fotoeletrocatalítica de DBF sobre eletrodos de TiO ₂ NT e TiO ₂ NT-ZrO ₂	73
4.1.3. Comparação de eficiência de técnicas para degradação de DBF	81
4.1.4.Avaliação dos subprodutos formados durante a degradação de DBF	83
4.2. SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS	87
4.2.1. Fotoatividade dos eletrodos de Ti/TiO ₂ NT e TiO ₂ NT-ZrO ₂	87
4.2.2. Fotoeletrodos de TiO ₂ NT e TiO ₂ NT-ZrO ₂ para monitoramento de DBF	89
4.2.3. Fotoeletrodos de TiO ₂ NT e TiO ₂ NT/PDA para monitoramento de DEA.....	95
4.2.4. Otimizações dos parâmetros para aplicação do sensor	111
4.2.5. Aplicação do sensor	120
4.2.6. Estudo de interferentes	125
4.2.7. Aplicação do método em água de rio	126
4.3.SENSOR ELETROQUIMILUMINESCENTE	127
4.3.1.Detecção de Dibutylfatalato por Eletroquimiluminescência.....	127
5. CONCLUSÕES.....	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural muito abundante e extremamente importante para a vida na Terra. Cerca de 70% da superfície terrestre é coberta por água, porém menos de 3% está disponível para consumo. Desse percentual quase 68% são constituídos pelas geleiras e 30% são águas subterrâneas, os outros 2% estão distribuídos em gelo superficial, rios, lagos, pântanos e mangues, na atmosfera e nos seres vivos. A água do mar não é potável, mas através de um processo chamado dessalinização é possível torná-la própria para consumo, entretanto ainda demanda altos custos de sistema mesmo utilizando energia renovável para alimentar o sistema (LEIJON; BOSTRÖM, 2018). Assim, apesar de ser um recurso abundante apenas uma porcentagem muito pequena pode ser consumida, sendo então um recurso ainda mais escasso devido ao aumento da poluição causada pela humanidade.

Poluição é a presença ou nível de contaminação de componentes químicos, biológicos ou de outros fatores que podem comprometer o uso dos corpos d'água. Porém, para cada tipo de uso demanda qualidades diferentes de pureza da água, como por exemplo, a água potável demanda critérios mais rigorosos do que a água que serve de habitat para outros organismos, ou para irrigação em plantações ou até mesmo para recreação em piscinas (SCHWEITZER; NOBLET, 2018). A poluição de corpos d'água pode ocorrer de diversos fatores, porém a ação do homem nos últimos séculos tem agravado a contaminação e assim, tornando os recursos hídricos ainda mais limitados.

Nos últimos 30 anos, uma nova classe de contaminantes vem se tornando destaque e sendo abordada em diversas pesquisas em todo mundo, são conhecidos como “contaminantes emergentes”. A concentração desses contaminantes é em sua maioria muito baixa (faixa de μg a ng L^{-1}) e por isso também são chamados de micropoluentes, mas devido à grande variedade e constante despejo no meio ambiente vários se tornaram onipresentes. Atualmente há um aumento da atenção e cuidado das agências regulamentadoras sanitárias em estabelecer critérios para a presença destes em águas. Outro fator para essa preocupação é que esses contaminantes são compostos orgânicos consequentes das atividades do homem e os efeitos dessa exposição constante tanto para a saúde dos homens quanto para o meio ambiente ainda não foram totalmente elucidados (PARIDA et al., 2021).

Os contaminantes emergentes são classificados com relação à sua aplicação: fármacos, a classe mais estudada no mundo; produtos de higiene pessoal, que incluem cosméticos,

perfumes, repelentes e protetores solares, cujo consumo tem aumentado exponencialmente recentemente; compostos de uso industrial, como plastificantes, retardantes de chamas e compostos perfluorados; e pesticidas, que são a classe de compostos mais estudadas no Brasil. Porém, dentre os contaminantes emergentes, existem aqueles que são classificados quanto seu potencial em causar mau funcionamento do sistema endócrino, estes são chamados, desreguladores endócrinos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; POYNTON; ROBINSON, 2018).

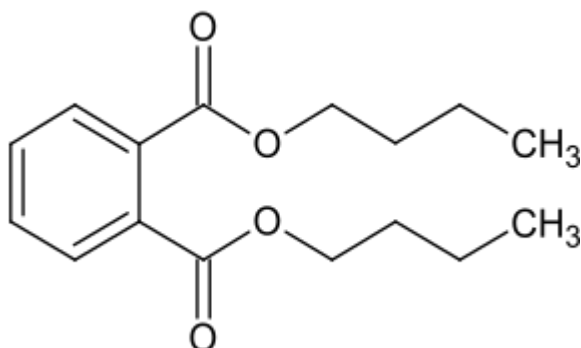
Segundo a USEPA (USEPA, 1997), um desregulador endócrino é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais no corpo atrapalhando assim, a manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento. Os desreguladores endócrinos podem ter diferentes modos de ação como: imitar hormônios, atrapalhar os receptores hormonais, desequilibrar a secreção de hormônios ou metabolismo, ou interferir nas rotas de produção natural de hormônios. Também podem atuar na patogênese de vários distúrbios como: infertilidade, subdesenvolvimento sexual, defeitos de nascença, endometriose e outros como câncer de mama e feminilização em homens, além das consequências ambientais (SHAHID et al., 2021; SIN et al., 2012). Estes compostos podem ser: hormônios naturais ou sintéticos, fitoestrogênios, alquifenóis, retardantes de chama bromados, bisfenol A (BPA), ftalatos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), bifenilas policloradas e alguns pesticidas, como o herbicida atrazina (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; POYNTON; ROBINSON, 2018).

Diante do crescimento exponencial do despejo desses contaminantes, sua presença constante em efluentes, os efeitos adversos já constatados tanto para a saúde humana, quanto para o meio ambiente e a fauna e flora que a compõe, a investigação de métodos de tratamento e monitoramento desses contaminantes, é de suma importância. A eletroanalítica que alia a química analítica e eletroquímica, tem um papel importante no desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de análise, sensores e dispositivos (ZANONI et al., 2017). Este trabalho aplicou duas técnicas eletroquímicas na degradação e monitoramento de desreguladores endócrinos, a fotoeletroquímica (FEQ) e a eletroquimiluminescência (ECL). Na primeira parte deste trabalho, a fotoeletroquímica foi aplicada na degradação fotoeletrocatalítica de dibutilftalato (DBF); na segunda parte foram construídos sensores fotoeletroquímicos para o monitoramento de DBF e desetilatraxina (DEA); e na terceira parte, a técnica de eletroquimiluminescência foi usada para monitorar DBF.

1.1.DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA

A produção em larga escala de plásticos levou ao surgimento de poluentes industriais que podem colocar em perigo a fauna, a flora e a saúde humana. Os ésteres de ftalato são uma classe de compostos amplamente utilizados na fabricação de vários tipos de plásticos, em consequência dos quais estes contaminantes perigosos se tornaram onipresentes no meio ambiente (STAPLES et al., 1997). Dibutilftalato (DBF) (Figura 1) é um dos principais ésteres de ftalato utilizados industrialmente como plastificante em tintas, resinas e vernizes para unhas. DBF é conhecido por ser um desregulador endócrino que atua nos organismos imitando os hormônios naturais. Quando se liga aos receptores hormonais das células, pode causar uma série de problemas hormonais, incluindo defeitos congênitos, feminilização de machos de várias espécies, infertilidade, câncer de mama e de próstata e outras doenças (FARZANEHFAR et al., 2016; KANG et al., 2019; NASSAN et al., 2019; YU; CALDWELL; SURI, 2019). Alguns países têm leis específicas para regulamentar o uso do DBF (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1999) e este composto foi proibido em todo o mundo em brinquedos infantis, mamadeiras e outros acessórios, devido a seus efeitos como um desregulador endócrino (MYLCHREEST et al., 1999). No Brasil (ANVISA, 2016), seu uso ainda é permitido em formulações de esmaltes para unhas de adultos e não há limite de concentração ambiental. Durante anos, tem havido esforços para proibir sua produção em larga escala (STAPLES et al., 1997).

Figura 1. Estrutura molecular do plastificante dibutilftalato (DBF).



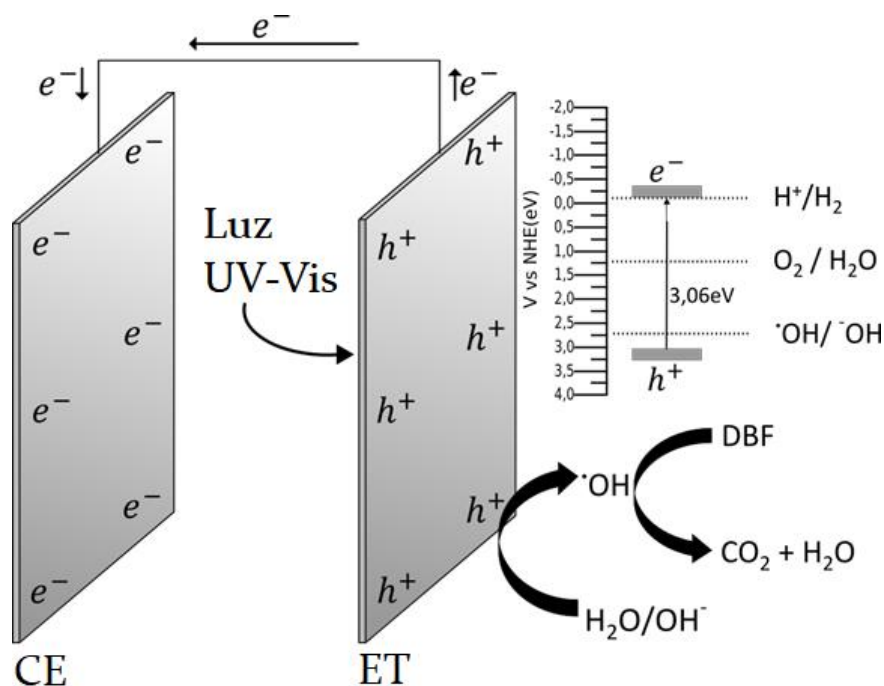
Fonte: autoria própria.

A remoção deste composto de meios contaminados requer métodos de tratamento eficientes, destacando os processos físicos, biológicos e químicos. Vários estudos exploraram o uso da biodegradação para a remoção de ésteres de ftalato (AHUACTZIN-PÉREZ et al., 2018; JIN et al., 2012; PRASAD; SURESH, 2012; SUNGKEEREE et al., 2016). Entretanto, a degradação é lenta e há uma tendência para a bioacumulação. Alternativamente, há crescente atenção dada aos processos oxidativos avançados (POAs) baseados em métodos de oxidação química, envolvendo a geração de radicais hidroxila (ou outros radicais) capazes de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos (ABDI et al., 2019).

A degradação do DBF foi investigada utilizando processos que incluem a fotólise UV (luz UV monocromática 254 nm) (LAU; CHU; GRAHAM, 2005), ozonização catalítica utilizando Fe-Carbono Ativado (HUANG et al., 2015), rGO-MnFe₂O₄ (REN et al., 2018) e MnFe₂O₄ dopado com Ag (WANG et al., 2018b), ozonização fotocatalítica utilizando filmes de TiO₂ (LI et al., 2005), foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe³⁺) (CHIOU et al., 2006, HALMANN, 1992), e fotocatalise utilizando TiO₂ em pó (BAJT et al., 2008; KANECO et al., 2006), Fe(III) (BAJT; MAILHOT; BOLTE, 2001). Entretanto, há poucos relatos sobre a degradação de DBF usando fotoeletrocatalise (FEC) (TiO₂-SiO₂)(ZHANG et al., 2020), e dessa forma seu estudo é inovador e uma boa estratégia para atingir alta eficiência de degradação usando catalisadores de baixo custo.

Na fotoeletrocatalise, um material semicondutor é irradiado pela luz em um comprimento de onda adequado para sua fotoexcitação, resultando na geração de portadores de carga de elétron/buraco. Simultaneamente, o material é submetido a um gradiente potencial maior que o potencial de banda plana, promovendo uma flexão mais acentuada da banda na interface semicondutor/eletrólito, com os elétrons sendo acionados para o contra-eletrodo. (BESSEGATO et al., 2015). No caso de um semicondutor do tipo n, por exemplo, os buracos são conduzidos à superfície, onde podem participar na oxidação direta de espécies orgânicas adsorvidas ou, de preferência, causar a oxidação da água e a geração de radicais hidroxila ([•]OH) que podem oxidar eficientemente os contaminantes, levando ao H₂O e CO₂ como os principais produtos (BESSEGATO et al., 2015). A imagem a seguir (Figura 2), ilustra o processo de fotoeletrocatalise para o sistema estudado.

Figura 2. Processo de geração do par e^-/h^+ e a degradação fotoeletrocatalítica de DBF utilizando eletrodo de Ti/TiO₂-ZrO₂.



Fonte: autoria própria.

Na área de FEC usado para a degradação de poluentes, o TiO₂NT tem sido o semicondutor mais estudado (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003), oferecendo as vantagens de baixo custo, baixo impacto ambiental, estabilidade em relação à fotocorrosão e ausência de toxicidade. Entretanto, o intervalo de banda proibida de 3,2 eV é alto, então a irradiação UV é necessária para a excitação, e os tempos de vida dos portadores da carga são curtos para proporcionar boa eficiência. Vários métodos foram testados para melhorar a vida útil do portador de carga durante a fotoeletrocatalise (BESSEGATO et al., 2015). Por exemplo, estudos relataram a preparação de semicondutores binários para fotoeletrocatalise, onde dois semicondutores com propriedades complementares e ópticas podem melhorar o desempenho do eletrodo aumentando a separação da carga (e^-/h^+), consequentemente minimizando o processo de recombinação da carga e aumentando a fotoatividade, como mostrado usando WO₃ e TiO₂ (GEORGIEVA et al., 2012; GUARALDO et al., 2016).

O ZrO₂ é um fotocatalisador com algumas limitações, pois o *band gap* varia de 3,4 a 5,0 eV, dependendo dos pontos de defeito de oxigênio (FOSTER et al., 2002; GARCÍA-LÓPEZ et al., 2018; PERINI et al., 2018). A literatura tem demonstrado que este semicondutor funciona bem na maioria das misturas binárias, devido à presença de sítios localizados que atuam como

ácidos Lewis e podem favorecer a adsorção do analito de interesse, aumentando a eficiência da degradação do material no processo fotocatalítico. Por exemplo, a interação entre TiO_2 e ZrO_2 em um fotocatalisador de óxido binário tem sido descrita como uma forma útil de aumentar a eficiência fotocatalítica na degradação do fenol (FU et al., 1996; KAMBUR; POZAN; BOZ, 2012; LIU et al., 2012) e oxidação do gás etileno (FU et al., 1996; KAMBUR; POZAN; BOZ, 2012; LIU et al., 2012). Tal melhoria poderia ser atribuída a um alto conteúdo de ZrO_2 de fase monoclinica e à presença de uma maior quantidade de grupos OH de superfície na mistura, juntamente com uma alta área de superfície e maior acidez na superfície, em comparação com fotocatalisadores de TiO_2 ou ZrO_2 puros.

1.2.SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS

A área de sensores tem recebido crescente atenção ao longo dos anos pela possibilidade de construir dispositivos com alta diversidade de aplicações, em matrizes de interesse industrial, clínico, ambiental, e outras, além de fornecer repostas rápidas usando ampla possibilidade de técnicas disponíveis para detecção (JUSTINO; DUARTE; ROCHA-SANTOS, 2016; STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003). Na área de eletroquímica o desenvolvimento de sensores tem sido uma das áreas de maior avanço na química analítica nos últimos anos (BAKKER; TELTING-DIAZ, 2002). Podemos definir um sensor como um dispositivo capaz de fornecer informações contínuas sobre o meio que o cerca, através do monitoramento simples de uma resposta relacionada com a espécie química de interesse. Ou seja, um sensor eletroquímico pode ser designado como um dispositivo que faz uso de uma camada quimicamente distinta que confere ao eletrodo o reconhecimento do analito e promove a sua conversão em um sinal detectável por meio de um transdutor usando uma instrumentação moderna. Os sensores eletroquímicos normalmente são baseados em medidas amperométricas, potenciométricas, impedimétricas ou condutométricas, que tem se destacado pela sua simplicidade experimental, ampla aplicação e baixo custo.

As inúmeras possibilidades de confecção de eletrodos em diferentes materiais eletródicos, tamanhos diferenciados, e possibilidade de modificar sua superfície com os mais diversos materiais tem contribuído significativamente para o interesse despertado por estes tipos de sensores. Para isto o eletrodo de trabalho é parte extremamente importante no arranjo

do dispositivo, sendo completado por um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. Comparados aos eletrodos convencionais, os eletrodos assim modificados podem conferir ao sistema, o controle das propriedades físico-químicas da interface eletrodo-solução, bem como, serem utilizados para vários fins e aplicações. Exemplos destas aplicações incluem: desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos com alta seletividade e atividade química, propriedades anticorrosivas ou fotossensíveis, dispositivos eletrocromicos, aceleração de reações de transferência de carga, acumulação preferencial e controlada de analitos, exclusão de interferentes etc.

Entretanto o uso de materiais semicondutores para construção de sensores fotoeletroquímicos tem sido limitado. É importante ressaltar que o material muda suas propriedades quando a irradiação da superfície do material semicondutor com fótons de energia maior que a energia de *band gap* do material (ou banda proibida que é a diferença de energia entre a banda de valência e banda de condução do material). Nesta situação há a geração de pares elétron/buraco (e^-/h^+), isto é promoção de um elétron da banda de valência (menor energia) para a banda de condução (maior energia). Este semicondutor fotoexcitado pode ainda ser submetido a um gradiente de potencial ou corrente externo, tal que o fluxo de elétrons é movido para o contra eletrodo, através da geração de um entortamento de bandas gerado na interface semicondutor/eletrólito e os buracos são direcionadas para a superfície do semicondutor do tipo *n* (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014). Assim, os buracos direcionadas para a superfície do semicondutor podem promover a oxidação de espécies orgânicas adsorvidas ou preferencialmente da H_2O gerando radicais hidroxilas ($\bullet OH$) (BESSEGATO et al., 2015; BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014), e são ilustrados na Figura 3 (A) e (B). A geração de radicais hidroxilas pela oxidação da água tem sido a base da fotocatalise e fotoeletrocatalise e se mostrado bastante efetivo em processos de tratamento de compostos orgânicos, desinfecção e outros processos envolvendo geração de oxidantes. As reações envolvidas nesse processo encontram-se exemplificadas para o semicondutor de TiO_2 a seguir:

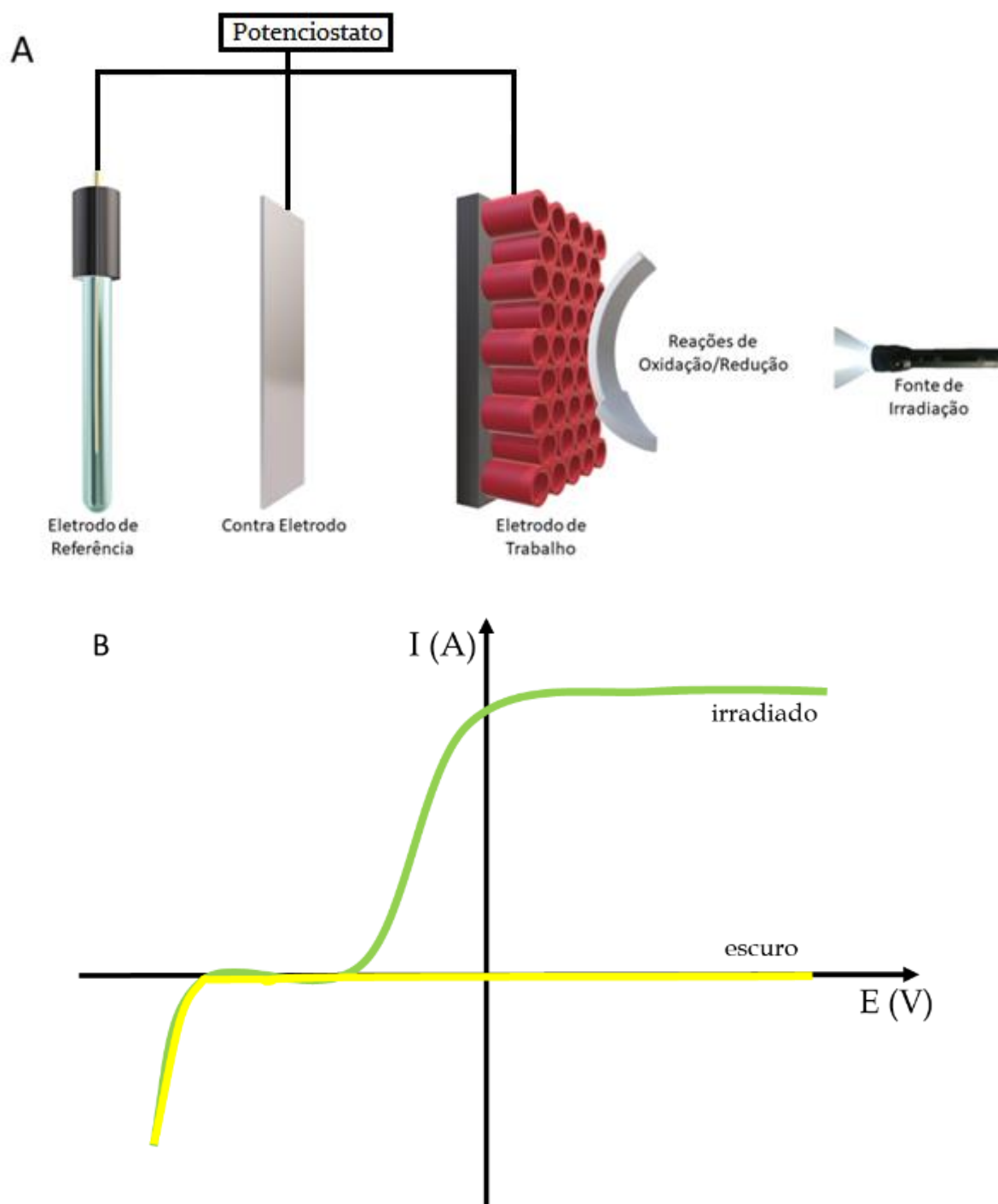
Fotoânodo:



Cátodo:



Figura 3. (A) Esquema representativo de uma célula fotoeletrocatalítica operando com eletrodo do tipo n como material semiconductor sob irradiação UV; (B) Curvas de fotocorrente vs potencial para semicondutores de Ti/TiO₂ no escuro e sob irradiação UV em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito.



Fonte: autoria própria.

No entanto, a Figura 3A mostra também que neste sistema fotoeletrocatalítico quando o fotoânodo semiconductor, material baseado no Ti/TiO₂, um contra eletrodo condutor operando como contra eletrodo e um eletrodo de referência que pode ser Ag/AgCl como exemplo, há a

formação de fotocorrente que pode ser medida por meio de um voltamograma linear como mostrado na Figura 3B ou curvas cronoamperométricas obtidas sob potencial onde a corrente é constante. Neste sistema, é importante ressaltar que a geração de fotocorrente deve ocorrer sob irradiação na região do ultravioleta ($\lambda \leq 380$ nm) onde o eletrodo semicondutor produz fotocorrentes em função do potencial aplicado, devido a separação das cargas e^-/h^+ fotogeradas.

A forma dos voltamogramas obtidos para o eletrodo de Ti/TiO₂ no escuro e sob irradiação UV em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito não apresenta nenhuma fotocorrente no escuro devido a separação da energia de *band gap* do semicondutor, mas sob irradiação UV e polarização anódica de potencial ao eletrodo de trabalho, cria-se um gradiente de potencial no filme fino do fotocatalisador e os elétrons são forçados ao contra-eletrodo, gerando uma considerável fotocorrente como pode ser ver na Figura 3B. A intensidade de fotocorrente reflete o equilíbrio entre a velocidade de recombinação do par e^-/h^+ no semicondutor e a fotooxidação da água. Assim, a intensidade de fotocorrente pode aumentar ou diminuir em função da reação da água com os buracos na superfície do eletrodo (oxidação) ou pelos elétrons fotogerados (redução).

Embora o eletrodo seja um material semicondutor onde há formação de elétrons apenas quando o material é fotoexcitado, a sua aplicação na investigação de sensores fotoeletrocatalíticos pode ser favorável pelo monitoramento da fotocorrente gerada em processos usando eletrodos semicondutores modificados ou não que apresentem alguma interação com compostos de interesse e esta seja indicada por mudanças na fotocorrente gerada no semicondutor.

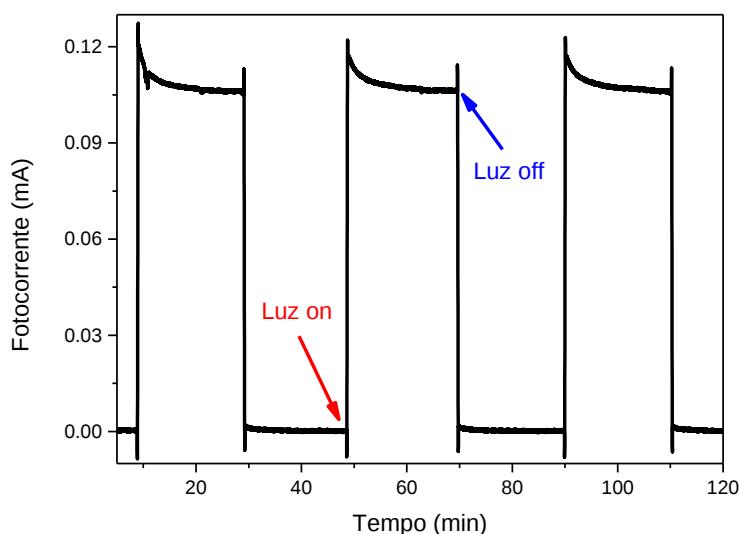
Dentro deste contexto, embora os sensores eletroquímicos sejam amplamente conhecidos e divulgados na literatura, o uso de sensores fotoeletroquímicos ainda é relativamente novo. No entanto, como métodos de detecção baseados em fotoexcitação e aplicação de potencial a utilização do conceito seja conhecida desde os anos 80 (LACOURSE; KRULL, 1985). Assim, é uma área que tem se mostrado desafiadora e que tem se desenvolvido rapidamente pois sua técnica única e inovadoras perspectivas de aplicação, somadas ao baixo custo, alta sensibilidade, fácil manuseio e operação contribuíram para sua popularidade nos últimos anos (SHU; TANG, 2020).

Os sensores fotoeletroquímicos exploram os efeitos da luz em materiais fotoativos envolvendo a transformação da luz em eletricidade e interconversão de energia elétrica e energia química. O sistema de sensores fotoeletroquímicos integra três partes essenciais: a fonte de irradiação, o sistema de detecção que é composto pelo eletrodo de trabalho de material

fotoativo e o eletrólito, e um dispositivo de leitura do sinal que usualmente lê a fotocorrente gerada. Portanto, o mecanismo fotoeletroquímico envolvido no desenvolvimento de sensores é baseado na interferência que os analitos fazem nos sinais de fotocorrente obtida para os materiais fotoeletroquímicos quando são irradiados pela luz. Segundo Zaroni (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003), o perfil dos voltamogramas das fotocorrentes condiz com o equilíbrio entre a recombinação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) gerados sob irradiação e a fotooxidação da água. Entretanto, ao se trabalhar com sensores fotoeletroquímicos, existe o desafio em trabalhar em baixos potenciais anódicos, superiores ao potencial de banda plana, porém que não sejam altos o suficiente para desencadear a degradação parcial/total do analito, pois dessa forma, não é possível obter resultados estáveis e quantitativos do analito.

A técnica de cronoamperometria também é utilizada para obter respostas de fotocorrente e as modificações que ocorrem no eletrodo em relação ao tempo em ciclos *on/off*. Nestes testes, o semicondutor é irradiado por um período de tempo estabelecido para sua estabilização e depois a irradiação é desligada, aliado à aplicação do potencial de trabalho escolhido constante que resulta em sinal de fotocorrente com alta reprodutibilidade e baixo desvio padrão, e isso melhora o cálculo de limites de quantificação e detecção (PRADO et al., 2019). O sistema pode ser melhor observado na Figura 4 que ilustra o efeito on/off no circuito amperométrico.

Figura 4. Exemplo de fotocorrente gerada por medidas cronoamperométricas quando o eletrodo de Ti/TiO₂ é irradiado com luz ultravioleta, exemplificando o modo on (luz) e off (escuro).



Fonte: autoria própria.

O projeto e a preparação dos materiais fotoativos é considerado um dos passos mais importantes para ensaios FEQ bem sucedidos. Existem oportunidades em aumentar a sensibilidade e seletividade com relação ao analito, amplificar sinais e escolha de mecanismos (BLASKIEVICZ et al., 2021).

Dentre os diversos tipos de semicondutores usados na literatura para desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos o uso de dióxido de titânio (TiO_2), tem se destacado por diversas vantagens, tais como baixa toxicidade, baixo custo, resistência à corrosão, biocompatibilidade, estabilidade catalítica superior a outros materiais fotocatalíticos e longo tempo de vida do par e^-/h^+ . Este material ainda traz outra vantagem interessante que é a oportunidade de operar em escala nanométrica e com morfologias diversas acentuando sua aplicabilidade como plataformas especiais para modificações, ostentando grande área superficial, sítios específicos de oxigênio e cargas positivas ou negativas (ponto isoelétrico de TiO_2 ocorre ao redor de pH 5,3) e rápida percolação de elétrons para transferência de carga vetorial (BESSEGATO et al., 2015; CHEN; MAO, 2007; SHI; LI; HU, 2019). Porém, a limitação do TiO_2 se dá pela absorção limitada da luz, em região do UV, dessa forma não há aproveitamento de toda radiação incidida no espectro de luz visível. Dessa forma, as modificações das superfícies destes eletrodos têm melhorado a fotoatividade e eficiência do sensor fotoeletrocatalítico (BESSEGATO et al., 2015; GUARALDO et al., 2016; PRADO et al., 2019).

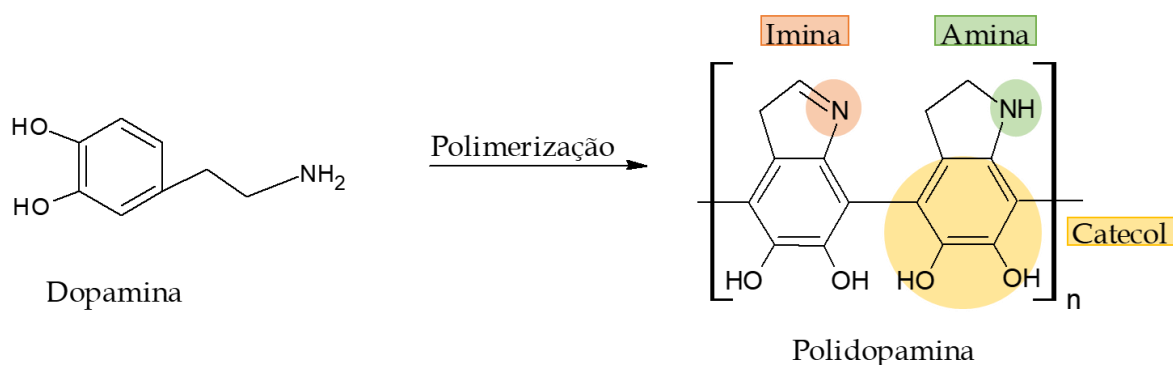
Diversos materiais semicondutores tem sido utilizados nas análises fotoeletroquímicas como eletrodos ou na superfície de eletrodos. Esses materiais podem estar puros ou modificados com outros materiais como outros semicondutores, nanopartículas metálicas, quantum dots, moléculas orgânicas, complexos metálicos ou materiais fotossensíveis, que podem conferir ao material mudanças nas propriedades catalíticas, ópticas e elétricas amplificando a sua aplicação (ZHANG et al., 2017, 2011; ZHANG; ZHAO, 2013; ZHAO et al., 2015).

A eficiência do sensor fotoeletrocatalítico também tem sido alterada pela forma nanométrica dos semicondutores, cuja morfologia do material na forma de nanopartículas, nanotubos, nanofios, nanobastões e etc., bem como o acoplamento de material fotoativo tal como grafeno, polímeros condutores e polidopamina tem efeito direto na separação de cargas fotogeradas e assim na intensidade da fotocorrente (NI et al., 2018; SOUSA et al., 2018; WANG et al., 2018a). Diante disto, este trabalho explorou tanto os aspectos fotoativos do TiO_2 na forma de nanotubos antes e após modificações com polidopamina.

O uso de recobrimento de semicondutores por polímeros orgânicos tem sido uma estratégia interessante para aumentar o seu desempenho e estabilidade de fotoexcitação destes materiais. Dentre os diversos tipos de revestimento o uso de polímeros a base de polidopamina tem mostrado diversas vantagens. A dopamina é conhecida como um neurotransmissor da família das catecolaminas (dopamina, epinefrina e norepinefrina) e nos seres humanos atua com relação a emoções e atenção, ligada à sensação de prazer e motivação. A oxidação da dopamina é crítica na formação de pigmentação da pele, melanina, e os produtos da oxidação da dopamina têm sido ligados à doença de Parkinson (MAIER; BERNT; BUTLER, 2018). Este composto é uma pequena molécula e que também está presente nas proteínas liberadas pelos mexilhões marinhos (*Mytilus edulis*) e que o confere excelentes propriedades adesivas. A autopolimerização da dopamina resulta na polidopamina (PDA) que é biocompatível e inspirada nos mexilhões, pois pode facilmente se aderir a vários substratos orgânicos ou inorgânicos (NAM et al., 2012). A estrutura química da PDA é rica em grupos funcionais como catecol, amina e imina. As propriedades adesivas favoráveis para o composto são atribuídas a diferentes mecanismos de reações e interações com o grupo catecol como adição de Michael, reações de base Schiff, e ligações de hidrogênio. Apesar do grupo catecol ter um papel importante nas propriedades adesivas, os outros grupos funcionais fazem da PDA um material versátil com variadas aplicações. Nos mexilhões, a dopamina é utilizada tanto para adesão quanto coesão tirando vantagem das propriedades redox do catecol. Os intermediários da oxidação da dopamina, a dopa-semi-quinona e dopaquinona podem formar ligações cruzadas covalentes através dos pares aril-aril ou como já mencionado por adição de Michael, respectivamente (LEE et al., 2007; MAIER; BERNT; BUTLER, 2018; NAM et al., 2012; YE; ZHOU; LIU, 2011). As ligações covalentes desse tipo são possíveis entre a dopa e superfícies contendo funções amino ou tiol. A Figura 5 apresenta as estruturas da dopamina e polidopamina e os grupos periféricos presentes na molécula.

Além de possuir cadeias poliméricas conjugadas que podem facilitar a separação de cargas por fotoindução, condutividade elétrica, rápida taxa de transferência de elétrons, além de ser biocompatível, a PDA possui propriedades de absorção de luz em ampla faixa, e assim, melhora a resposta de fotocorrente na região visível onde os nanotubos de TiO₂ são deficientes.

Figura 5. Estrutura química da dopamina e o produto da reação de polimerização, a polidopamina.



Fonte: adaptado de Prabhu (PRABHU et al., 2022).

A polidopamina (PDA) como demonstrado é um polímero sintético de que mimetiza o biopolímero secretado por mexilhões para se fixar a diferentes superfícies com elevada força de adesão. Este polímero biomimético exibe propriedades adesivas exclusivas e recentemente tem atraído considerável interesse como plataforma para o revestimento de superfícies multifuncionais (HONG et al., 2011; LEE et al., 2007; LOGET et al., 2015; TRIPATHY et al., 2016). Os revestimentos à base de PDA podem ser obtidos de maneira muito simples, por meio da polimerização espontânea da dopamina em pH ligeiramente básico, sendo a composição da camada de polidopamina assim formada independente do substrato ao qual é aplicada. Sendo assim, é possível empregá-la para o revestimento da superfície de diversos materiais: metais nobres, óxidos cristalinos e não-cristalinos, semicondutores, materiais cerâmicos, polímeros sintéticos, dentre outros (LEE et al., 2019). Além disto, as várias cadeias poliméricas conjugadas facilitam a mobilidade dos portadores de carga e separação de cargas foto-induzidas. E por último uma propriedade bastante interessante para sensores fotoeletroquímicos consiste na absorção de luz em ampla região do espectro, incluindo a luz visível (ZHOU et al., 2017).

A literatura (NAM et al., 2012) ainda reporta que este polímero pode ser ancorado facilmente como fotossensibilizador em superfícies semicondutoras, especialmente superfícies de TiO_2 via oxidação dos grupos aminos e pode ser um método muito promissor para criar interfaces estáveis com grupos O-H da porção catecol livres para serem usados na pré-concentração de analitos de interesse.

Deste modo, o revestimento de semicondutores do tipo n, tais como Ti/TiO_2 poderia funcionar como plataforma ideal para ancoragem de uma estrutura polimérica com um

estendido sistema de elétrons π -conjugado, onde a PDA poderia aumentar a faixa de fotoexcitação do material, pelo aumento da absorção na região da luz visível, aumento na mobilidade dos portadores de carga fotogerados, relevantes para o desenvolvimento do sensor com melhor eficiência de resposta da fotocorrente na região do visível. Além disso, devido à presença de grupos -OH abundantes, o PDA também pode conjugar diretamente moléculas que contêm grupos funcionais amina ou tiol via adição de Michael ou reação de base de Schiff sem outro processo complicado.

Em comparação com os métodos convencionais de construção de sensores fotoeletroquímicos o uso da PDA apresenta as vantagens de uma preparação mais fácil, revestimento uniforme e não requer equipamentos caros, e a resposta combina a irradiação do material e potencial externo aplicado. A literatura reporta que os sensores fotoeletroquímicos apresentam alta razão entre sinal e ruído e possibilidade de se produzir sensores usando dispositivos simples, barato e com possibilidade de portabilidade (HUN et al., 2017; LI et al., 2016; XU et al., 2017a).

Como a detecção nos sensores fotoeletroquímicos está associada às mudanças na fotocorrente devido à interação entre o analito e o material fotoeletroquímico, interações entre as cargas geradas na superfície do eletrodo e o analito de interesse podem interferir na intensidade de corrente, e assim serem facilmente monitoradas com alta sensibilidade de detecção. Considerando que a separação de cargas fotogeradas (e^-/h^+) são o elemento chave para o desempenho do sensor fotoeletroquímico, o presente estudo utilizou TiO_2 , um material de baixo custo, atóxico e que possui propriedades fotocatalíticas interessantes, modificado com polidopamina como uma abordagem interessante para aumentar a absorção de radiação incidida em amplo espectro na região de luz visível, para testar como sensor FEQ. Neste trabalho escolheu-se investigar a construção de sensores fotoeletroquímicos para determinação de traços de desetilatrizona (DEA), um metabólito da atrizona presentes como contaminantes em baixa concentração em amostras de água.

1.2.1. Desetilatrizona (DEA)

A população mundial aumenta exponencialmente ao longo dos anos, aumentando não só a necessidade de plantio em larga escala para finalidades de alimentação, quanto também para diversas outras necessidades que a modernidade requer, como combustíveis alternativos aos fósseis. Diante da crescente demanda, o uso de defensivos agrícolas se faz necessário, para

aumentar a eficiência de colheita, porém vários destes produtos podem causar grandes contaminações de águas superficiais e subterrâneas, como também trazer problemas à saúde humana (desregulação endócrina, deficiência reprodutiva, imunotoxicidade e citotoxicidade) e fauna (MUSARURWA; TAWANDA TAVENGWA, 2021).

A principal forma de contaminação ambiental por defensivos agrícolas ocorre através de depósitos resultantes de sua aplicação, pois são absorvidos por vários constituintes, transportados para outros locais pela água ou ar. Pode ocorrer também a bioacumulação, principalmente em animais aquáticos, que pela afinidade com a gordura acumulam e por deficientes mecanismos de desintoxicação. A partir daí, a cadeia alimentar só expande a bioacumulação entre os demais animais que não tiveram contato com o ambiente contaminado. O principal transporte desses compostos se dá através do fluxo das águas, tais como, rios e correntes marítimas, capazes de deslocar essa contaminação para locais muito distantes (BETHSASS; COLANGELO, 2006).

Os efeitos prejudiciais dos defensivos agrícolas na saúde humana podem ocorrer mesmo quando estão em níveis de traços (MUSARURWA; CHIMUKA; TAVENGWA, 2019; MUSARURWA; TAWANDA TAVENGWA, 2021), dessa forma é de imperativa importância o desenvolvimento de tecnologias que sejam sensíveis o suficiente para monitorar concentrações muito pequenas desses compostos.

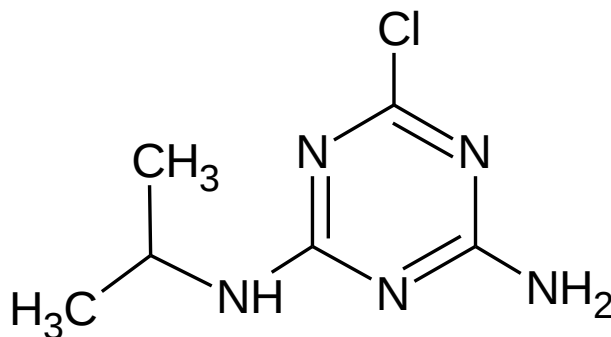
Dentre os diversos herbicidas de uso em grande escala, a Atrazina (ATZ- $C_8H_{14}ClN_5$) é um herbicida triazínico, usado desde 1952. A ATZ é usada extensivamente em vários países incluindo Canadá, EUA e Brasil, principalmente nas culturas de milho e cana-de-açúcar, e para controle de vegetação em áreas não cultivadas e industriais. Atualmente um ou mais herbicidas triazínicos são registrados em mais de 100 países no mundo todo e a atrazina é de longe o mais amplamente utilizado no controle de ervas daninhas nas plantações (LEBARON; MCFARLAND; BURNSIDE, 2008). A atividade de herbicidas se dá através da inibição da fotossíntese. No entanto, a degradação da ATZ ocorre lentamente em águas ácidas via hidrólise e N-desalquilação, com tempo de meia-vida de 12 semanas a pH 5 e 20 °C, e degradação em meios neutros ou básicos é ínfima, com tempo de meia-vida de 2 anos ou mais.

Em Abril de 2020, o Ministério da Saúde do Brasil publicou uma revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação no 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (“Portaria Nº 1.469 - Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade”). Neste documento são apresentados os valores máximos permitidos (VMP)

para uma série de compostos, em especial para a ATZ e seus metabólitos. O VMP para a ATZ no Brasil, é de $2\mu\text{g L}^{-1}$, a USEPA (USEPA, 1993) e Austrália definiram o VMP apenas para a ATZ em 3 e $20\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A OMS (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021) e Nova Zelândia apontaram VMP para ATZ e seus metabólitos de $100\mu\text{g L}^{-1}$.

Dentre estes compostos o desetilatrizona (Desetilatrizona, 2-cloro-4-amino-6-etilamino-1,3,5-triazina ou Atrazine-desethyl ou PESTANAL), cuja estrutura química é mostrada na Figura 6, é um herbicida da família das atrazinas e apresenta maior solubilidade em água e menor adsorção ao solo comparada ao composto anterior, também podem estar presentes em água devido a degradação da atrazina, pois é um dos principais produtos da degradação. O desetilatrizona (DEA), tem toxicidade semelhante à atrazina original (ATZ) (SHIPITALO; OWENS, 2003) e devido à sua possível carcinogenicidade humana e toxicidade persistente, foi considerado um produto químico que requer alto rigor no monitoramento em águas.

Figura 6. Estrutura química da desetilatrizona.



Fonte: autoria própria.

Considerando que a ocorrência de defensivos agrícolas e de seus produtos de degradação em águas superficiais, águas de sistemas de tratamento de água para abastecimento e águas subterrâneas, métodos analíticos mais sensíveis para sua determinação são cada vez mais procurados. Por isso, o monitoramento deste herbicida em água, solos e outros organismos tem recebido grande atenção por alguns pesquisadores de análise ambiental. Como a maioria das amostras ambientais são muito complexas e as concentrações dos analitos são geralmente bastante baixas, a maioria dos métodos requer etapas de extração e pré-concentração prévia antes da determinação (MUSARURWA; CHIMUKA; TAVENGWA, 2019).

Os métodos encontrados na literatura para determinação de atrazina e desetilatrizina são baseados nos métodos cromatográficos de detecção, incluindo métodos clássicos de extração líquida, extração em fase sólida (SPE), extração de fluido supercrítico (SFE), microextração em fase líquida (LPME), microextração em fase sólida (SPME), e técnicas de extração acoplada (BAGHERI; KHALILIAN, 2005; BASHEER; LEE, 2004; DI CORCIA et al., 1997; FERRARI et al., 1998; HUANG et al., 2003; JEANNOT et al., 2000; KHROLENKO; DŹYGIEL; WIECZOREK, 2002; MELO; COLLINS; JARDIM, 2005; MÖDER et al., 1999; PENSABENE; FIDDLER; DONOGHUE, 2000; ROBERTSON; LESTER, 1994; SHEN; LEE, 2002; VANDECASTEELE et al., 2000). No entanto não foram encontrados relatos na literatura de métodos baseados em técnicas eletroquímicas ou fotoeletroquímicas para monitoramento da DEA, apenas para atrazina (ANH et al., 2004; LIU et al., 2014; ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013; TUCCI et al., 2019).

Considerando a toxicidade da DEA e o risco para a saúde humana como contaminantes no ambiente aquático, o presente trabalho busca aplicar o dispositivo fotoeletroquímico construído pela modificação de eletrodos de Ti/TiO₂ com polidopamina para determinação do presente herbicida em ambiente aquático.

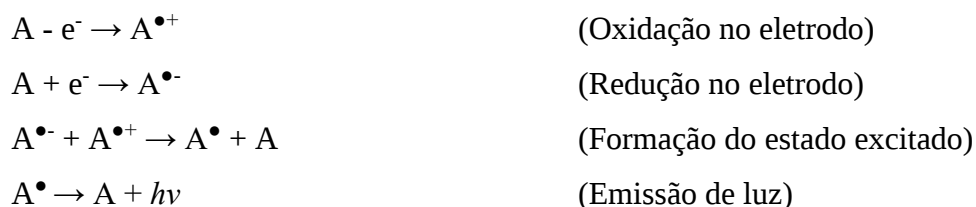
1.3.SENSOR ELETROQUIMILUMINESCENTE

O método de Eletroquimiluminescência (ECL) tem por princípio básico a conversão da energia elétrica em luz pois combina a eletroquímica e fenômeno de quimiluminescência (CL). Na medida de ECL, o sinal quimiluminescente é produzido pelo luminóforo na superfície do eletrodo. Para isto é aplicado um potencial capaz de promover reações de transferência eletrônica de alta energia em um material e gerar nele estados excitados eletronicamente que emitem sinais luminescentes (BABAMIRI; BAHARI; SALIMI, 2019; KULMALA; KANKARE, 2013; RICHTER, 2004). É um método inovador e possui vantagens únicas como: rapidez, alta sensibilidade e precisão, controle reacional, versatilidade, baixo volume de amostra, grande faixa de medição e baixo ruído de fundo (LI et al., 2010; RICHTER, 2004).

O reagente emissor de luz é chamado luminóforo e vários são usados em análises como: luminóforos orgânicos, complexos de metais de transição (II, III), semicondutores, e quantum dots. Dentre todos, os luminóforos de complexo de Ru(II) (Ru(bpy)₃²⁺) e seus derivados são

amplamente utilizados devido a sua forte luminescência e estabilidade fotoquímica (SUNG; CHAOUMEAD; PARK, 2012) e o Luminol, por ser mais barato e por possibilitar seu uso em solução aquosa é interessante para várias áreas como em monitoramento ambiental, na indústria alimentícia e em clínicas de diagnóstico (FANG et al., 2017). Devido a seu baixo potencial de oxidação, baixo consumo de reagentes e alto rendimento de emissões, o Luminol se destaca pelo bom desempenho na construção de sistemas sensores de ECL (LIU et al., 2015). Os sistemas de ECL possuem alta sensibilidade e por esse motivo são populares em projetos de sensores biológicos, onde especialmente são usados em imunoenaios, detecção de macromoléculas e ensaios com DNA (FANG et al., 2017).

A ECL também é chamada de quimiluminescência eletrogerada pois o que diferencia da quimiluminescência (CL) é a aplicação de um potencial, onde a luminescência é iniciada e controlada pela mudança no potencial do eletrodo, e em CL a luminescência é iniciada e controlada pela mistura e manipulação cuidadosa dos reagentes. Os mecanismos de reações de ECL são bem conhecidos e se caracterizam pela transferência de elétrons entre as espécies oxidadas e reduzidas, que foram geradas no eletrodo pela aplicação de potencial alternado (RICHTER, 2004). Essa reação é geralmente conhecida como “annihilation” e o mecanismo geral está a seguir:

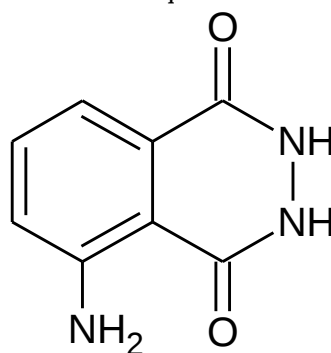


O potencial é mudado rapidamente no eletrodo de trabalho para gerar espécies oxidada, $A^{\bullet+}$, e reduzida, $A^{\bullet-}$, que próximo à superfície do eletrodo, na camada difusional, reagem para formar o estado emissor, $A^{\bullet}$.

Existem outras formas de se obter a reação de ECL, como por exemplo, usar diferentes precursores para gerar ECL. Neste caso a ECL ocorre via reações cruzadas entre o cátion radical de uma espécie ($A^{\bullet+}$) e o ânion radical de outra espécie diferente, $D^{\bullet-}$. Esta outra espécie pode ser o próprio analito, os chamados co-reagentes, oxigênio e outros (FANG et al., 2017; QIAO et al., 2018; RICHTER, 2004). O uso do co-reagente possibilita gerar ECL em uma única etapa de potencial. O co-reagente é uma espécie que sob oxidação ou redução produz um intermediário que pode reagir com o luminóforo para produzir estados excitados. O íon oxalato, peroxidissulfato e o peróxido de hidrogênio, são exemplos de co-reagentes, e o principal utilizado para sistemas de ECL com o luminol é o peróxido de hidrogênio.

O Luminol (2,3- aminoftalhidrazida) (Figura 7) é um dos principais luminóforos. Sua emissão de luz foi relatada pela primeira vez em 1929 sob aplicação de 2,8 V em solução aquosa alcalina. Em solução alcalina o Luminol desprotona para formar um ânion que pode sofrer oxidação eletroquímica. Este intermediário, na presença de H_2O_2 , sofre uma maior eletro-oxidação para formar um estado excitado, 3-aminoftalato, que produz a característica emissão de luz do Luminol em 425 nm. Este sinal luminoso, ECL, tem sido usado na detecção de vários analitos baseados no aumento ou inibição da intensidade deste sinal (ULIANA; YAMANAKA, 2020).

Figura 7. Estrutura química do Luminol.



Fonte: autoria própria.

A determinação de DBF em meio aquoso usualmente é realizado por técnicas de cromatografia líquida (FAN; LIU; XIE, 2014; SALAZAR-BELTRÁN et al., 2017; SØRENSEN, 2006) e gasosa (DEL CARLO et al., 2008; ZHANG; NOONAN; BEGLEY, 2008; ZIEMBOWICZ; KIDA; KOSZELNIK, 2018) e eletroquímicos (BOLAT; YAMAN; ABACI, 2019; LI et al., 2015; QURESHI et al., 2016; WHITNACK; ST. CLAIR GANTZ, 1953). Os métodos cromatográficos têm alto custo, operação complexa, e devido às matrizes complexas nos procedimentos de preparo de amostras podem ter baixa sensibilidade (XU et al., 2017b). Então, se faz necessário estabelecer métodos com alta sensibilidade, seletividade e de menor custo para as amostras mais complexas contendo esse composto.

A partir das vantagens acima mencionadas e do potencial do sistema ECL como sensor, com alta sensibilidade e limites de detecção muito baixos, o estudo e desenvolvimento de sensores eletroquimiluminescentes para detecção de DBF foi relatado neste trabalho. Foram investigados a resposta do sinal de ECL do Luminol, reprodutibilidade, efeito da variação de concentração de DBF com relação ao sinal de ECL do Luminol e a ação de possíveis interferentes.

2. OBJETIVOS

Estudo e desenvolvimento de fotoânodos na degradação fotoeletrocatalítica de dibutilftalato (DBF) e sensores baseados em técnicas fotoeletroquímicas e eletroquimiluminescentes no monitoramento dos desreguladores endócrinos, dibutilftalato e desetilatrastina (DEA).

2.1. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA

Objetivo Geral:

Desenvolvimento de fotoânodo semicondutor de nanotubos de TiO_2 decorado com nanopartículas de ZrO_2 visando a degradação fotoeletrocatalítica e mineralização do plastificante desregulador endócrino, dibutilftalato (DBF).

Objetivos Específicos:

- Preparo dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 e sua modificação com nanopartículas de ZrO_2 ;
- Caracterizações frente a morfologia por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, estrutura química e cristalina por difração de raios-x e infravermelho, propriedades ópticas com medidas de reflectância difusa por espectrômetro UV/Vis/NIR, fotoeletroquímica por voltametria linear, potencial zeta por medidas de mobilidade eletroforética;
- Estudos visando a otimização de parâmetros experimentais como pH, potencial aplicado e concentração do analito;
- Avaliação da taxa de degradação de dibutilftalato por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) e mineralização por análise da remoção de carbono orgânico total (COT);
- Comparação da eficiência da degradação fotoeletrocatalítica (FEC) com fotocatalise (FC) e fotólise (FT);
- Identificação de produtos intermediários de reação e proposta de mecanismo de degradação.

2.2. SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS

Objetivo Geral:

Desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos empregando eletrodos de nanotubos de TiO_2 puro e com modificações com nanopartículas de ZrO_2 e polidopamina (PDA)

pretendendo obter sensores com maior eficiência e maior sensibilidade no monitoramento dos contaminantes dibutilftalato (DBF) e desetilatrizona (DEA).

2.2.1. Fotoeletródos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ para monitoramento de DBF

Objetivos específicos:

- Preparo de fotoânodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ por anodização da placa de Ti em eletrólito aquoso e decoração com nanopartículas de ZrO_2 ;
- Caracterização fotoeletroquímica os eletrodos preparados por Voltametria Linear;
- Monitorar a influência da geração de fotocorrente em diferentes potenciais aplicados e fontes de irradiação;
- Avaliar a influência da presença e variação da concentração de DBF na geração da fotocorrente e construir uma curva analítica para obtenção de parâmetros analíticos: faixa linear de concentração, equação da reta, limites de detecção e quantificação.

2.2.2. Fotoeletródos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ para monitoramento de DEA

Objetivos específicos:

- Preparo de fotoânodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ por anodização da placa de Ti em eletrólito aquoso e revestimento do eletrodo com polidopamina pela autopolimerização da dopamina em tampão Tris pH 8,5;
- Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV); estrutura química e cristalina por difração de raios-x, infravermelho e Raman; propriedades ópticas por reflectância difusa utilizando espectrômetro UV/Vis/Nir; fotoavidez por Voltametria Linear (VL), Cronoamperometria (CA) e Voltametria Cíclica (VC), além de propriedades eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Otimização de parâmetros experimentais como: estudo do tempo de polimerização da dopamina sobre o eletrodo de TiO_2NT , irradiação incidida, potencial aplicado, eletrólito de suporte e estabilidade do eletrodo;
- Preparação de Curva Analítica e definição de parâmetros analíticos como: faixa linear de concentração do analito, equação da reta e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ);

- Obtenção de informações sobre interação do analito com o fotoânodo modificado através de testes com compostos orgânicos que sejam possíveis interferentes;
- Aplicação do método em amostras de água de torneira e rio através de adição de padrão visando a recuperação do analito.

2.3.SENSOR ELETROQUIMILUMINESCENTE

Objetivo Geral:

Estudo e desenvolvimento de um sensor eletroquimiluminescente utilizando eletrodo impresso de carbono e o sistema luminescente Luminol e H_2O_2 , no monitoramento do plastificante dibutylfthalato (DBF).

Objetivos Específicos:

- Estudo da interação do analito com o sistema luminescente;
- Construção de curva analítica e obtenção de informações e parâmetros analíticos como: faixa linear de concentração do analito, equação da reta, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ);
- Estudo de seletividade testando vários possíveis interferentes na obtenção de resposta do dibutylfthalato.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA

3.1.1. Preparo de soluções

Todos os reagentes utilizados nas preparações das soluções são de grau analítico. A água utilizada no preparo das soluções é ultra pura e é utilizado o sistema Gehaka e Milli-Q (Millipore). O DBF usado nas preparações das soluções foi adquirido da empresa Synth e possui grau analítico >99%. O hidróxido de amônio (NH_4OH), fosfato monossódico (NaH_2PO_4) e o ácido fluorídrico (HF) foram adquiridos da empresa Merck.

3.1.2. Preparação dos eletrodos de semicondutores

3.1.2.1. Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 (TiO_2NT)

Os TiO_2NT foram preparados por anodização eletroquímica de placas de titânio (titânio grau 2, >99%, Realum, Brasil) como descrito por Bessegato (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014). Placas de 2,0 cm $\times$ 1,0 cm $\times$ 0,5 mm de titânio foram cortadas com o auxílio de tesoura para corte de chapas metálicas e polidas usando lixas d'água de diferentes granulometrias (360, 600, 1200, 1500 e 2000). Após polimento mecânico, foram submetidas a tratamento químico utilizando solução ácida 10% HF e 5% HNO_3 , para retirada de óxidos formados na superfície e então lavadas em ultra-som sucessivamente por 15 minutos com isopropanol, acetona e água deionizada, para retirada de gorduras e impurezas. Em seguida, as placas limpas de Ti foram submetidas a anodização eletroquímica utilizando eletrólito aquoso de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} e 0,3% HF (v/v). O potencial aplicado aumentava gradativamente de 0 até 20 V à taxa de 2 V min^{-1} e depois mantido a 20 V por 2 horas empregando uma fonte Minipa (MPL-1303, Brasil), e uma célula eletroquímica de dois eletrodos, em que as placas de Ti atuaram como ânodos e como o cátodo foram utilizadas placas de DSA (traduzido do inglês como: ânodo dimensionalmente estável Ru/Ir/ TiO_2 , De Nora Company, São Paulo, Brasil) de dimensões 3 cm $\times$ 3 cm.

Ao final da anodização, as placas de TiO_2NT foram lavadas com água deionizada, secas com fluxo de nitrogênio e submetidas a tratamento térmico em forno mufla (EDG 7000) a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 2 horas em ar e atmosfera ambiente, com taxa de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.1.2.2. Modificação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 decorados com ZrO_2 ($\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$)

A modificação dos eletrodos de TiO_2NT com nanopartículas de ZrO_2 foi realizada por meio de deposição química e foi assistida e auxiliada pelo Dr. João Angelo Perini. Os eletrodos de TiO_2NT foram imersos em solução aquosa de ZrCl_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (99,99%, Sigma-Aldrich, EUA) e o pH inicialmente ácido (1,5) foi ajustado com NH_4OH até atingir o pH 10, formando um precipitado de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (LIU et al., 2012; PERINI et al., 2018). A suspensão formada foi mantida sob agitação magnética por 2 horas para deposição de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ nos eletrodos de TiO_2NT . Depois, os eletrodos modificados foram lavados com água deionizada e secos em fluxo de nitrogênio e finalmente calcinados por 2 horas a 450°C , para formação de ZrO_2 na superfície dos eletrodos.

3.1.3. Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ foram caracterizados com relação à morfologia, estrutura química e cristalina, propriedades ópticas e fotoativas.

A caracterização morfológica foi executada por Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG), da marca Jeol, modelo JSM-7500F (Japão) acoplado a análise química por espectroscopia dispersiva de energia (EDS – do inglês *energy dispersive spectroscopy*) da Marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry. As imagens de alta resolução foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), modelo CM200, da marca Phillips, Holanda) operado a 200 KV. As amostras foram preparadas por raspagem cuidadosa da superfície dos eletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ e dispersos em álcool isopropílico por ultra-som e em seguida, uma gota desta suspensão foi colocada em grade de cobre. As imagens obtidas pelos microscópios eletrônicos foram tratados com o software Image J.

A caracterização frente a estrutura química e cristalina foi feita por Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro da Siemens, modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander (Alemanha) operado com radiação $\text{Cu K}\alpha$, com detector de cintilação e monocromador de grafite. As análises foram feitas variando de 4 a 100° com passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$.

Os eletrodos também foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho utilizando um equipamento Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier modelo Vertex 70 da marca Bruker (Alemanha) com detector DLaTGS e faixa de leitura de 400 a 4000 cm^{-1} .

As propriedades ópticas foram analisadas utilizando um espectrômetro UV/Vis/NIR modelo Lambda 1050 da marca Perkin Elmer com módulo esfera integradora de 150 mm de diâmetro com detectores InGas (NIR) e PMT (UV/Vis). As medidas de Reflectância Difusa foram medidas na faixa de 200 a 800 nm para obtenção da banda proibida, os espectros de reflectância foram normalizados.

As medidas de fotoatividade foram realizadas utilizando um reator eletroquímico constituído por 3 eletrodos, onde foram utilizados os eletrodos TiO₂ NT e TiO₂NT-ZrO₂ com área de 5,0 cm² como eletrodo de trabalho, uma placa de DSA de 9,0 cm² como contra-eletrodo, e eletrodo de Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência. A fonte de iluminação utilizada foi uma lâmpada de Hg 125 W (HPK 125W, Philips, Holanda) inserida dentro de um tubo de quartzo alocado dentro do reator contendo o eletrólito e demais eletrodos. O reator possui um sistema de circulação de água para refrigeração com temperatura ajustada a 15° C através de banho termostatizado (HAAKE DC30+K20, Thermo Scientific, EUA) durante os ensaios. O eletrólito de suporte utilizado foi Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ e a técnica eletroquímica utilizada foi voltametria linear. Os parâmetros de medida foram: faixa de potencial entre -0.5 V a +1.5 V, velocidade de varredura foi de 10 mV.s⁻¹, utilizando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 e o software Nova 2.1. As medidas de fotocorrente foram avaliadas frente a ausência e presença de analito e sob a irradiação ou não de luz UV.

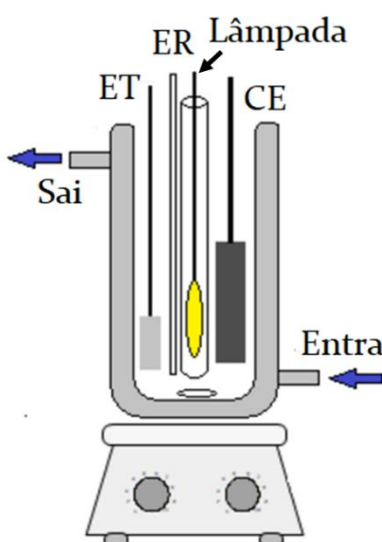
O potencial Zeta foi determinado pelas medidas de mobilidade eletroforética utilizando equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Reino Unido). As amostras medidas foram TiO₂ P25 (Evonik, Alemanha), nanopartículas de ZrO₂ preparadas e calcinadas conforme o item 3.3.2.2 na ausência do eletrodo de TiO₂NT, e TiO₂NT-ZrO₂ obtido conforme já mencionado, porém houve a necessidade da raspagem cuidadosa da superfície do eletrodo. As amostras foram suspensas em solução Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ com ajuste de pH na faixa de 2 a 10 com adições apropriadas de H₂SO₄ e NaOH 1,00 mol L⁻¹. As amostras foram suspensas em solução utilizando ultra-som por 3 horas, armazenadas em geladeira a 4 °C durante a noite para estabilidade da suspensão e submetidas a medidas de mobilidade eletroforética em triplicata.

3.1.4. Experimentos de Degradação fotoeletrocatalítica

Os experimentos fotoeletrocatalíticos foram realizados utilizando um reator de vidro borossilicato cilíndrico de 250 mL, que foi mantido a 15 °C em um banho termostático. A fonte de radiação era uma lâmpada Hg de alta pressão comercial de 125 W (HPK 125W, Philips, Holanda), sem a lâmpada de vidro, inserida verticalmente dentro de um tubo de quartzo. O

reator tinha três eletrodos, sendo os eletrodos de trabalho, contra-eletródo e referência os eletrodos TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$, uma placa DSA, e Ag/AgCl ($3,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), respectivamente. Todos os experimentos foram realizados utilizando 100 mL de uma solução contendo 6 ou 12 mg L^{-1} de DBF em $0,10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ como o eletrólito. A Figura 8, apresenta a ilustração do reator utilizado durante os testes de degradação. Os experimentos fotocatalíticos e fotolíticos foram realizados com luz UV-Vis, na presença e ausência do eletrodo semicondutor, respectivamente, sem potencial aplicado. As amostras foram retiradas após diferentes tempos de reação (0-60 min) e filtradas através de $0,45 \mu\text{m}$ membranas de fluoreto de polivinilideno (Millipore, EUA), antes das análises cromatográficas e COT.

Figura 8. Ilustração do reator tubular composto por 3 eletrodos, e lâmpada imersa sob agitação constante e sistema de resfriamento, onde os experimentos de degradação foram realizados.



Fonte: autoria própria.

3.1.4.1. Análise de DBF por CLAE-DAD

Para monitoramento da oxidação de DBF durante o tratamento fotoeletrocatalítica foi necessário construir uma curva de calibração por cromatografia líquida de alta eficiência acoplado ao detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD), monitorando-se a área do pico. Para isto, soluções aquosas de DBF em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ entre concentrações de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$) a $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (14 mg L^{-1}) foram monitoradas nas condições cromatográficas otimizadas e analisadas usando o tempo de retenção de cromatogramas obtidos em comprimento de onda de 225 nm. Para isto um equipamento de CLAE-DAD (Shimadzu,

modelo LC-10AT) foi utilizado e coluna de fase reversa (Agilent, C18) precedida por uma pré coluna. O volume de injeção foi de 20 µL e a proporção de fase móvel foi de 60:40 de acetonitrila:água, no tempo de 12 minutos, com vazão de 1 mL min⁻¹.

O analisador de carbono orgânico total (COT) Shimadzu TOC-V_{CPN} com injetor automático ASI foi utilizado para monitorar a remoção de carbono orgânico durante os testes de degradação de DBF. O equipamento utiliza o método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 680 °C. Todo carbono presente na amostra líquida é oxidado a dióxido de carbono (CO₂), que é detectado no detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). O equipamento é capaz de analisar carbono total (CT), carbono inorgânico (CI), carbono orgânico total (COT) em amostras aquosas com concentrações na faixa de 0,10 mg L⁻¹ a 30.000 mg L⁻¹. O CI refere-se ao carbono do dióxido de carbono dissolvido em água e encontrado em carbonatos. A amostra é acidificada com uma pequena quantidade de ácido clorídrico e todos os carbonatos são convertidos em CO₂. O COT é obtido por meio da subtração do CI do conteúdo total de carbono presente na amostra, isto é, COT= CT-CI. A quantidade de amostra líquida necessária para fazer a análise é de, no mínimo, 10 mL.

3.1.4.2. Análise dos produtos intermediários de reação por CLAE-EM/EM

A oxidação de DBF e seus sub-produtos foi investigado por fotoeletrocatalise usando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS/MS 3200 QTRAP). A combinação da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ao espectrômetro de massas tornou-se o método de escolha para a análise de determinação e identificação de variadas moléculas orgânicas pequenas polares.

Inicialmente o composto DBF foi otimizado no equipamento massas via infusão direta (seringa automática com fluxo de 10 uL/min). O composto foi otimizado na concentração de 200 ppb (metanol:H₂O, 1:1, v/v + 0,10% de ácido fórmico), automaticamente, onde obteve-se a informação de experimentos de fragmentação para o composto de forma otimizada.

Dessa forma, com o espectro de íons fragmentos do DBF padrão, o software LightSight® cria inúmeras possibilidades de reações químicas sobre a molécula e monta, automaticamente, outros experimentos, como por exemplo, experimentos de MRM (do inglês *multiple reaction monitoring*) onde uma transição (íon precursor – íon fragmento) é monitorada de modo extremamente sensível e experimento de varredura de íons no modo de acúmulo (utilizando o íon trap linear). Todos os experimentos montados pelo software incluíram dados

dependentes, onde a fragmentação dos íons encontrados foi realizada simultaneamente em todos os experimentos, promovendo assim a maior informação estrutural possível do composto encontrado.

Utilizou-se a ionização por electrospray (Turbo Ion Spray) no modo positivo. Os parâmetros da fonte de ionização no modo positivo foram Ion Spray: 5500 V, Curtain Gas: 20 psi, Temperatura: 650°C, Gas 1: 50 psi, Gas 2: 50 psi, Interface heater: ON. Os parâmetros de fragmentação do composto DBF foram ajustados automaticamente através da infusão direta de 200 ppb: DP (do inglês “declustering potential”) 21.0 V, EP (do inglês “entrance potential”) 4.00 V e CEP (do inglês “cell entrance potential”) 15.0 V.

Como a amostra foi preparada em solução salina de eletrólito, houve a necessidade da eliminação do sal da amostra. Para isso, realizou-se uma extração em fase sólida online, onde em um primeiro momento a amostra é carregada no cartucho de extração com a fase água. Os analitos foram retidos e os sais eliminados. Em um segundo momento, com o giro da válvula, o solvente de eluição da coluna cromatográfica é conectado ao cartucho e elui os analitos para a coluna seguinte, onde a separação cromatográfica ocorrerá.

Dessa forma, após montado os experimentos, partiu-se para a injeção das amostras, nas mesmas condições cromatográficas já otimizadas. Os dados do software LightSight® indicaram claramente a presença de produtos de degradação para alguns tempos realizados.

3.2. SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS BASEADOS EM PLATAFORMAS DE TiO₂NT

3.2.1. Preparo de soluções

Todos os reagentes utilizados nas preparações das soluções são de grau analítico. A água utilizada no preparo das soluções é ultra purificada em sistema Milli-Q (Millipore). O herbicida desetilatrizona (Atrazina-Desetil, Pestanal®) (DEA) e dopamina (Dopamine hydrochloride) (DOPA) usadas nas preparações foram adquiridas da Sigma-Aldrich e possuem grau analítico de pureza, 99,9% e 98,0%, respectivamente. Os reagentes Tris-HCl, Ácido Clorídrico (HCl), Sulfato de sódio (Na₂SO₄), tampão fosfato salino (PBS), ferrocianeto de potássio (K₄[Fe(CN)₆]), cloreto de potássio (KCl) foram adquiridos da Synth, Merck e Neon.

3.2.2. Preparação dos eletrodos semicondutores

3.2.2.1. Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 (TiO_2NT)

Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 (TiO_2NT) foram preparados por anodização eletroquímica de placas de titânio da mesma forma descrita no item **3.1.2.1** deste trabalho.

3.2.2.2. Modificação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 decorados com ZrO_2 ($\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$)

A modificação dos eletrodos de TiO_2NT com nanopartículas de ZrO_2 foi realizada por meio de deposição química conforme descrito no item **3.1.2.2.** deste trabalho.

3.2.2.3. Revestimento dos nanotubos de TiO_2 com Polidopamina ($\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$)

O método de polimerização da dopamina utilizado neste trabalho, foi pela auto-polimerização da dopamina induzida por um oxidante, dependendo das condições de pH. A polidopamina mostra uma adesão excepcionalmente forte a superfícies orgânicas e inorgânicas devido às porções catecol e amina, permitindo a modificação de superfícies, montagem de camada a camada e formação de filmes nanocompósitos (NAM et al., 2012). O revestimento dos eletrodos de TiO_2NT com polidopamina (PDA) foi feito pelo método de auto-polimerização como descrito previamente (TORQUATO et al., 2020). O eletrodo de TiO_2NT preparado previamente foi imerso em solução de 13 mmol L^{-1} de dopamina em 10 mmol L^{-1} de tampão TRIS-HCl, previamente ajustado para pH 8,5 com HCl 1 mol L^{-1} , sob agitação constante por 8 horas. Também foram testados outros tempos, métodos de polimerização e níveis de agitação para melhor controle cinético. Após finalizar o período de polimerização, os eletrodos de $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ foram enxaguados com água por imersão em água ultrapura e depois secos com fluxo suave de nitrogênio.

3.2.3. Equipamentos e caracterizações dos materiais

Os eletrodos TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ foram caracterizados com relação à morfologia, estrutura química e cristalina, propriedades ópticas e fotoativas e os principais equipamentos utilizados são descritos a seguir.

A caracterização morfológica foi executada em Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG), da marca Jeol, modelo JSM-7500F (Japão) acoplado a análise química por espectroscopia dispersiva de

energia (EDS – do inglês energy dispersive spectroscopy) da Marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry. As imagens foram tratadas com o software Image J.

A caracterização frente a estrutura química e cristalina foi feita por Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro da Siemens, modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander (Alemanha) operado com radiação Cu K α , com detector de cintilação e monocromador de grafite. As análises foram feitas variando de 4 a 100° com passo de 0,02 ° s⁻¹.

Os eletrodos também foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho utilizando um equipamento Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier modelo Vertex 70 da marca Bruker (Alemanha) com detector DLaTGS e faixa de leitura de 400 a 4000 cm⁻¹.

Um Espectrômetro Micro-Raman, modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon foi utilizado para obter evidência adicional da polimerização da polidopamina sobre os nanotubos. O equipamento é equipado com laser de 632,8 nm e foi possível obter espectros de espalhamento Raman de 50 a 4000 cm⁻¹.

As propriedades ópticas foram analisadas utilizando um espectrômetro UV/Vis/NIR modelo Lambda 1050 da marca Perkin Elmer com módulo esfera integradora de 150 mm de diâmetro com detectores InGas (NIR) e PMT (UV/Vis). As medidas de Reflectância Difusa foram medidas na faixa de 200 a 800 nm para obtenção da banda proibida.

A fotoatividade dos eletrodos foi medida em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 e o software Nova 2.1. As medidas de fotocorrente foram avaliadas em reator fotoeletroquímico sob a irradiação ou não de luz, utilizando 2 fontes de irradiação: 1) Lâmpada de Xe 300 W (Oriel, Newport) e; 2) lanterna LED UV comercial. O reator fotoeletroquímico consiste em um compartimento de teflon com janela de quartzo de 10 mL de solução constituída por 3 eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram os eletrodos de TiO₂NT e TiO₂NT/PDA com área de 1,5 cm², um fio de platina foi usado como contra eletrodo, e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência. A lanterna de LED UV foi colocada a uma distância de 2 cm do eletrodo de trabalho, e o sistema de irradiação com Lâmpada de Xe a uma distância de 10 cm. O eletrólito de suporte utilizado foi Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ e a técnica eletroquímica utilizada foi voltametria linear. Os parâmetros de medida foram: faixa de potencial entre -0.5 V a +1.5 V e -0,4 a +0.5 V velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em o potenciostato μ AUTOLAB Type III da Metrohm controlado pelo software Nova 2.1 e a irradiação no modo ligado (on) e desligado (off) a cada ciclo de 20 em 20 s. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas inserindo os eletrodos em solução de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sob pH 6,5, como eletrólito de suporte e os valores de fotocorrente registrados sob potencial aplicado de +0.25V durante 30 s e irradiação com luz de LED UV.

O espectro de impedância eletroquímica (EIE) foi obtido no escuro e sob irradiação da lanterna de LED UV dentro de uma gaiola de Faraday com um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N com módulo de impedância controlado pelo software Nova 2.1 (Metrohm). As medidas foram realizadas usando 5 mmol L^{-1} de Ferri/Ferro ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KCl. Os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo foram TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$, Ag/AgCl e um fio de platina (Pt). O intervalo de frequência empregado foi de 10 kHz a 0,10 Hz.

3.2.4. Sensor fotoeletroquímico

3.2.4.1 Avaliação da fotocorrente

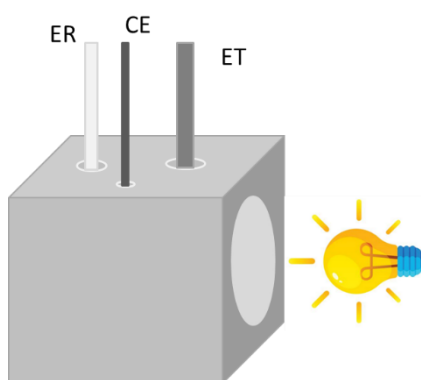
Os eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ e $\text{Ti/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados foram caracterizados com relação à fotoatividade apresentada. As medidas de fotoatividade foram realizadas utilizando um reator eletroquímico constituída por 3 eletrodos, onde foram utilizados os eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ e $\text{Ti/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra-eletrodo, e eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência. A fonte de iluminação utilizada foi uma lâmpada de Hg 125 W e LED UV com comprimento de onda específico de 375 nm em reatores fotoeletroquímicos. Os testes usando a lâmpada de Hg foram refrigerados pela circulação de água com temperatura ajustada a 15° C através de banho termostatzado e os ensaios com o LED UV não havia necessidade de resfriamento do sistema. A fonte de iluminação LED UV utilizada foi um sistema de irradiação com 4 LEDs que emitem no comprimento de onda de do ultravioleta (UV) com máximo de emissão em 375 nm (LED370E, Thorlabs, EUA). Foi utilizada uma fonte de tensão (com aplicação de 25 V para ligar os LEDs. O sistema de LEDs foi posicionado a uma distância média de 1,5 cm do eletrodo de trabalho, incidindo frente a uma janela de quartzo no exterior da célula eletroquímica. O eletrólito de suporte utilizado foi Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e a técnica eletroquímica utilizada foi voltametria linear, em que os parâmetros de medida foram: faixa de potencial entre -0.5 V a +2.0 V, velocidade de varredura foi de 10 mV.s^{-1} , utilizando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB

PGSTAT 302 e o software Nova 2.1. As medidas de fotocorrente foram avaliadas frente a ausência e presença de analito e sob a irradiação ou não de luz UV e visível.

As propriedades fotoativas dos eletrodos de Ti/TiO₂NT e Ti/TiO₂NT/PDA foram medidas, submetendo-os à irradiação de luz LED UV (lanterna LED UV comercial) com máxima emissão em comprimento de onda na região de 390 nm a 450 nm. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas inserindo os eletrodos, preparados previamente, em solução de Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ sob pH 6,5, como eletrólito de suporte. O eletrodo foi submetido à irradiação de luz na região UV-Vis (Lanterna LED UV comercial) e a fotocorrente gerada monitorada por medidas de voltametria de varredura linear, voltametria cíclica e cronoamperometria no modo on/off.

Para as medidas de voltametria de varredura linear, a faixa de potencial de varredura selecionada foi de -0.5 V a 0.5 V, em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, e os voltamogramas registrados com e sem irradiação de luz LED UV. Também foram feitos registros de voltamogramas cíclicos na região de potencial de -1.0V a +1.0V, sob velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Os eletrodos de trabalho usados nos experimentos foram Ti/TiO₂NT e Ti/TiO₂NT/PDA. Os eletrodos de referência foram Ag/AgCl (KCl 3M) e o contra eletrodo um fio de platina. A Figura 9, apresenta a ilustração do sistema composto por reator, eletrodos e irradiação utilizados nos experimentos de sensores.

Figura 9. Ilustração do reator utilizado nos experimentos de sensor composto por três eletrodos, e irradiação incidida de fora do sistema através de uma janela de quartzo.



Fonte: autoria própria.

3.2.4.2. Aplicação do sensor FEC para DBF

Os eletrodos de Ti/TiO₂NT e Ti/TiO₂NT-ZrO₂ foram testados submetendo-os à irradiação de luz LED UV 375 nm. As adições de volume de dibutilftalato foram calculadas

previamente, em que as concentrações finais para medida foram: 10 nmol L⁻¹ a 5 µmol L⁻¹ a partir de solução estoque de 45 µmol L⁻¹. Os eletrodos foram testados como sensores fotoeletroquímicos após imersão em solução de Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ a pH 6, como eletrólito de suporte, e submetido à irradiação de luz na região UV registrando voltamogramas de varredura linear em faixa crescente de potencial na presença e ausência do analito de interesse.

3.2.4.3. Otimizações dos parâmetros para aplicação do sensor FEC para DEA

Os parâmetros investigados para a otimização do sinal analítico foram: espessura do filme de polidopamina (PDA) sobre a superfície do eletrodo de Ti/TiO₂NT, potencial aplicado, tipo de irradiação, eletrólito, estabilidade do sinal do sensor. Nestas medidas avaliou-se o efeito da agitação da solução sobre a formação do filme de PDA empregado no sistema (moderado, sem formação de vórtex, e intenso, com formação de vórtex) e os tempos de polimerização (2h, 4h, 6h e 8h) sob irradiação de luz LED UV (lanterna comercial) e potencial aplicado de +0,25 V. Nos experimentos de otimização do potencial, os eletrodos de Ti/TiO₂NT e Ti/TiO₂NT/PDA foram submetidos à irradiação de luz LED UV, e os potenciais testados foram +0,25 V, +0,40 V e +0,50 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). Os experimentos de otimização da irradiação, foram testados a lanterna LED UV comercial, LED UV em comprimento de onda específico de 375 nm (Thorlabs) e a lâmpada UV-Vis de Xe 300 W (Oriel, Newport), simulador solar Newport (AM 1.5 (modelo 81094), e irradiação no visível (filtro de irradiação no comprimento de onda entre 280 – 400 nm, modelo 66216). Nos experimentos da escolha do eletrólito foram testados tampão fosfato salino (PBS) 0,10 mol L⁻¹ em pH 7,0 e solução de Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ sob pH 6,5. Também foram estudado a estabilidade do sinal analítico. Para estes testes, foram aplicados potenciais de redução e oxidação antes das medidas para usar o sensor analítico por alguns segundos.

3.2.5. Curva analítica

Utilizando as melhores condições experimentais para resposta do sensor, foi construída uma curva analítica para determinação do pesticida desetilatrizona (DEA) no intervalo de concentração de 1 nmol L⁻¹ a 0,10 µmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ a partir de solução estoque 10 µmol L⁻¹ de DEA. Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) foram calculados baseado nas seguintes equações:

$$LQ = \frac{10 S_d}{b} \text{ e} \tag{1}$$

$$LD = \frac{3,3 Sd}{b} \quad (2)$$

Onde, Sd é o desvio padrão e b é a inclinação da curva analítica.

3.2.6. Testes com possíveis interferentes

Foram considerados para testar como possíveis interferentes, outros desreguladores endócrinos, como DBF, bisfenol A (BPA), e o pesticida metomil. Investigou-se então, os efeitos desses compostos na inibição de sinal de fotocorrente em concentrações de 0,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dibutilftalato (DBF), bisfenol-A (BPA), e metomil comparados com a inibição conduzida para a mesma concentração de DEA.

3.2.7. Aplicação do sensor para análise do pesticida em água superficial e residuária

Um volume de 500 mL da água de rio foi coletado manualmente em recipiente de vidro borossilicato em manancial local da cidade de Araraquara, São Paulo, o Rio d'Ouro. A amostra de água de torneira foi coletada diretamente no próprio laboratório após tratamento pelo DAAE – Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara e acondicionadas em frascos plásticos estéreis de polipropileno (Tubos falcon) de 50 mL. Ambas as amostras foram submetidas a filtração com membranas de fluoreto de polivinilideno 0,45 μm e submetidas a análise segundo o seguinte procedimento:

Experimentos de Recuperação foram conduzidos adicionando concentrações conhecidas do analito (na solução eletrolítica de 10 mL de Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} em água de rio local (Rio d'Ouro, Araraquara-São Paulo) e água de torneira, previamente filtradas através de membranas de fluoreto de polivinilideno 0,45 μm (Millipore, EUA). A eficiência de recuperação foi calculada em porcentagem baseada na seguinte equação:

$$R(\%) = \frac{[\text{ATZ}]_{\text{obtida}}}{[\text{ATZ}]_{\text{adicionado}}} \times 100 \quad (3)$$

Onde, o valor obtido de [DEA] é referida à concentração obtida por extrapolação da curva correspondente.

Todas as amostras foram acondicionadas em geladeira a 4 °C até o momento dos ensaios, onde foram deixadas em descanso até atingirem temperatura ambiente.

3.3. SENSORES ECL

As medidas de ECL foram conduzidas pelo Sistema de Eletroquimiluminescência da DropSens STAT-ECL(Espanha) e foram realizadas sob orientação da Dra Carolina Uliana e da Prof^a Dra Hideko Yamanaka. Utilizou-se nestas medidas um eletrodo impresso de carbono da DropSens e as medidas foram controladas através do software DROPVIEW 8400, à temperatura ambiente. Durante as medidas de ECL, o potencial foi aplicado pela técnica de voltametria de varredura linear, no intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V. O espectro de ECL obtido pela coleta de dados de ECL foi obtido para a amostra submetida ao redor de 0,6 e 0,7 V. Houve necessidade de amplificação do sinal de ECL em 100 vezes devido às baixas concentrações de reagentes utilizadas.

3.3.1. Procedimento experimental

Os experimentos foram previamente preparados adicionando os volumes de reagentes correspondentes a concentração dos mesmos na solução com volume final de 500 µL. Cada experimento foi realizado em quintuplicatas. A adição de H₂O₂ ocorreu apenas no momento que antecede a medida do sinal de ECL. As concentrações de soluções estoque utilizadas foram: 0,01 mol L⁻¹ de Luminol em 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, 21,5 µmol L⁻¹ DBF preparado em água destilada, 0,05 mol L⁻¹ H₂O₂ e 0,01 mol L⁻¹ de NaOH. Água deionizada Milli-Q foi utilizada em todos os experimentos de ECL. No intervalo de medidas, o eletrodo foi vigorosamente enxaguado com água Milli-Q e gentilmente seco com papel.

3.3.1.1. Curva Analítica

A curva analítica foi construída para determinação de DBF no intervalo de concentração de 10 nmol L⁻¹ a 10 µmol L⁻¹ a partir de solução estoque 21,5 µmol L⁻¹ de DBF a partir da inibição de sinal de ECL produzido pelo luminol. As medidas foram feitas em quintuplicata e os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) foram calculados baseado nas seguintes equações:

$$LQ = \frac{10 Sd}{b} \text{ e} \tag{1}$$

$$LD = \frac{3,3 Sd}{b} \tag{2}$$

Onde, Sd é o desvio padrão e b é a inclinação da curva analítica.

3.3.1.2. Aplicação da amostra

Nesta primeira fase, não se aplicou a metodologia diretamente em amostras de esmalte comercializados. Desta forma, considerando os aditivos contidos em esmaltes além do DBF investigou-se os efeitos dos principais componentes, da fórmula de esmaltes, na resposta de ECL. Para isto testou-se amostras contendo 27% m/m de Acetato de Etila, 12% m/m de Tolueno, 5% m/m Isopropanol e DBF a 7% m/m. Para este teste, a concentração de DBF foi mantida constante em $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e as concentrações dos interferentes adicionados na mesma faixa de concentração ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) porém respeitando as porcentagens indicadas na fórmula.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

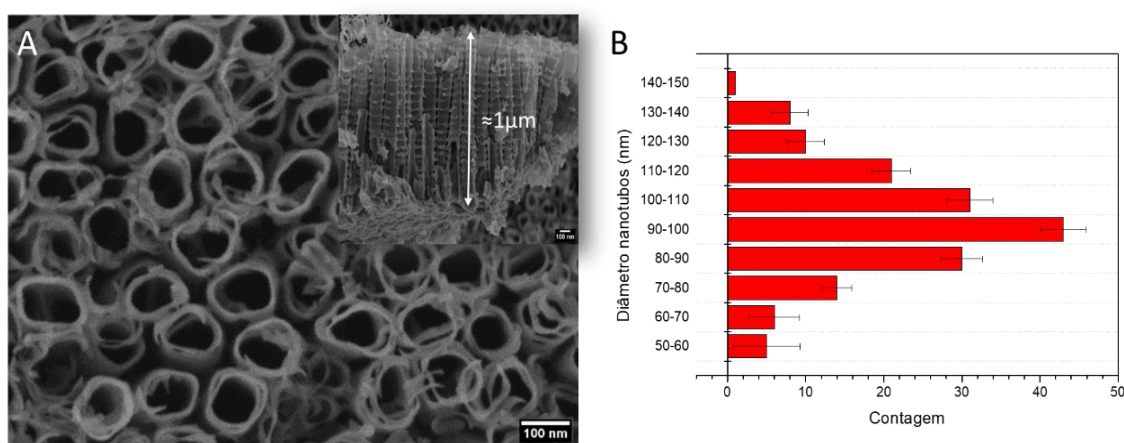
4.1. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA

4.1.1. Caracterização dos eletrodos

4.1.1.1. Fotoânodos de nanotubos de TiO_2

Os eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ foram preparados pelo processo de anodização das placas de titânio com aplicação de densidade de corrente constante por 2 horas em eletrólito aquoso e posterior calcinação a 450°C por 2 horas, resultando na formação auto ordenada dos nanotubos. A Figura 10(A) apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) dos nanotubos crescidos de forma perpendicular à placa de titânio, com distribuição, alinhamento e organização dos $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ bem construída e efetiva. A Figura 10 (B) apresenta dados estatísticos com relação ao diâmetro dos nanotubos medidos de uma amostragem de 170 nanotubos, o valor médio encontrado foi de 97,3 nm com desvio padrão de 17,9 nm. A espessura média das paredes dos nanotubos foi de 10,6 nm com desvio padrão de 2,06 nm, dados obtidos de uma amostragem de 120 nanotubos obtidos das imagens. O comprimento dos nanotubos apresentou uma média de 108,9 nm com desvio de 79,5 nm de uma amostragem de 15 nanotubos (Figura 10(A) Imagem inserida).

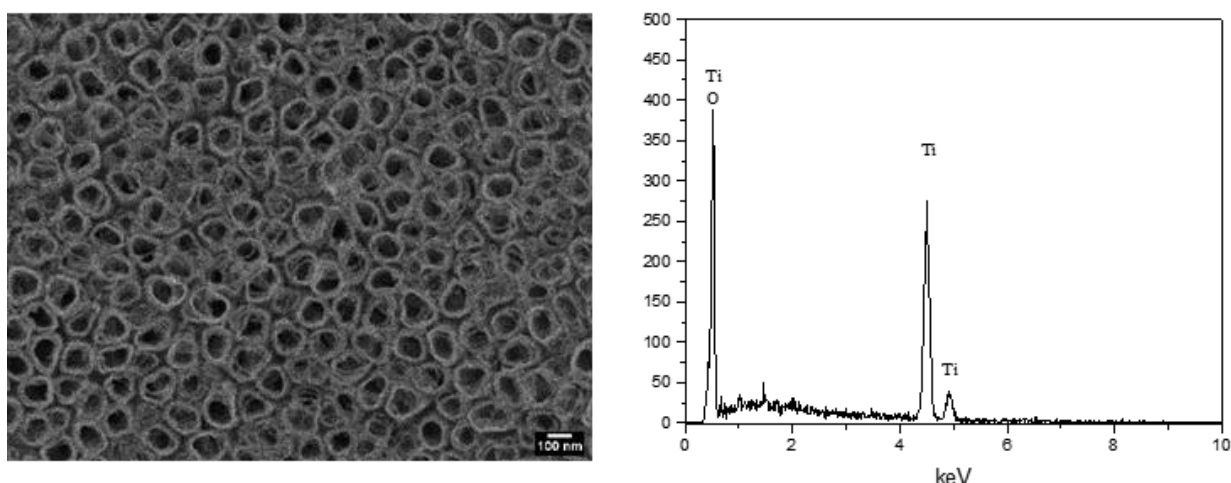
Figura 10. (A) Imagens de MEV dos $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ em vista superior e Imagem inserida: vista lateral dos $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$. **(B)** Relação entre a contagem de nanotubos e o diâmetro medido para 170 nanotubos.



Fonte: autoria própria.

Os eletrodos de Ti/TiO₂NT também foram analisados perante sua composição por espectroscopia por dispersão de raios X (EDX). Na Figura 11, pode ser observado picos bem definidos correspondentes ao titânio (Ti) e oxigênio (O) em 0,45 keV, 4,5 keV e 4,9 keV para Ti e 0,52 keV para O obtidos da região varrida na primeira imagem.

Figura 11. Espectroscopia por dispersão em energia de raios X de uma amostra de Ti/TiO₂NT.

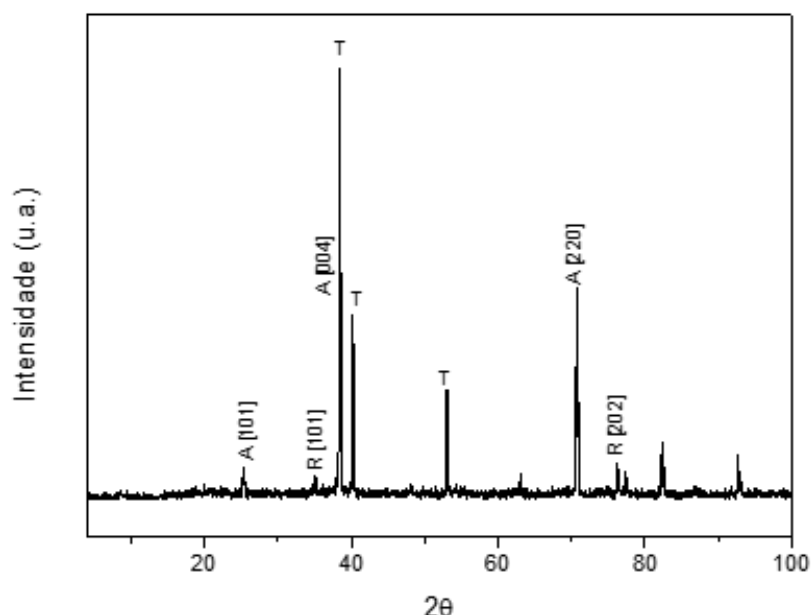


Fonte: autoria própria.

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios-x da amostra de Ti/TiO₂NT como caracterização cristalográfica com relação à composição química e cristalinidade do material. Picos de difração relacionados à fase anatase do Ti/TiO₂NT foram observados a 2θ de 25,2° (101), 48,2° (200), 54,3° (211) e 70,6° (220), picos da fase rutilo do TiO₂NT a 2θ de 35,3° (101) e 76° (202) (PERINI et al., 2018) e também foi possível identificar picos característicos do Ti metálico a 2θ de 40,3° (101) e 53° (102) (YANG; WANG; LI, 2008). Analisando o difratograma é possível observar a relação de intensidades dos picos, uma vez que os nanotubos são formados em camadas muito finas e a difração de raios-x possui uma energia muito penetrante, picos de Ti metálico podem ser observados com intensidade de picos superiores às fases anatase e rutilo. Segundo GOODARZI (2016) e outros pesquisadores (YANG; WANG; LI, 2008), os Ti/TiO₂NT podem ser transformados na fase anatase, uma mistura de fases anatase e rutilo, ou na fase rutilo e isso depende da temperatura usada no tratamento térmico após a anodização. A temperaturas maiores que 280 °C, a fase anatase é favorecida, a 450 °C a mistura de fases anatase e rutilo pode ser encontrada, já a temperaturas iguais ou acima de 800 °C é encontrada somente a fase rutilo. A fase anatase é conhecida por ser mais fotoativa do que a fase rutilo,

pois sua estrutura favorece o fluxo de portadores de carga de maneira mais efetiva do que o rutilo. Porém, o rutilo apresenta absorção em comprimento de onda maior do que com relação a anatase e por esse motivo pode complementar a absorção em regiões mais próximas do visível do espectro de luz para o semiconductor.

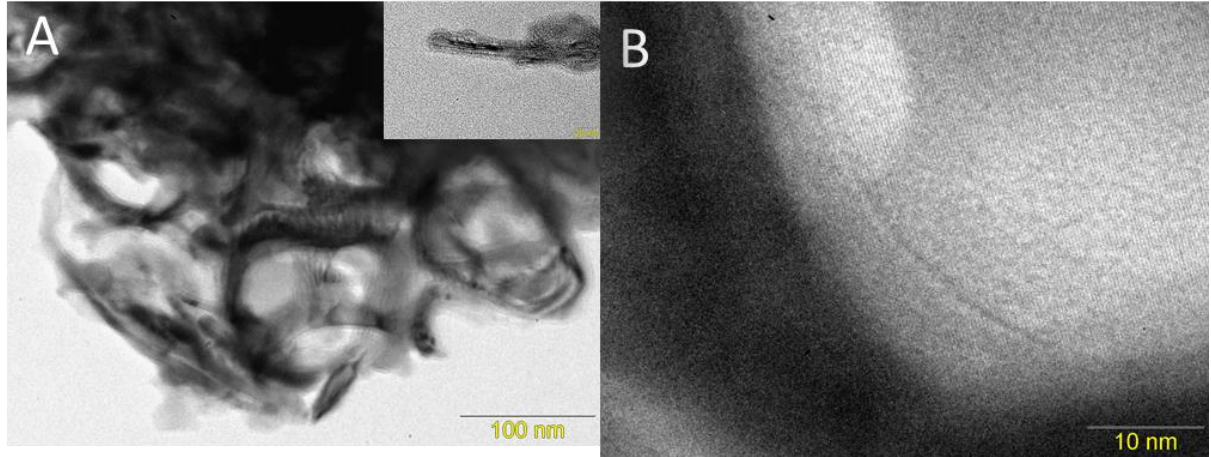
Figura 12. Difratoograma de raios-x do eletrodo Ti/TiO₂NT parado por anodização em eletrólito aquoso e calcinado a 450 °C. A representa a fase anatase, T representa o titânio metálico e R a fase rutilo.



Fonte: autoria própria.

As imagens de microscopia de transmissão (Figura 13) obtida para Ti/TiO₂NT confirmam a morfologia dos nanotubos formados. Na Figura 13 (A) é possível observar a superfície de alguns nanotubos com diâmetro médio conforme o medido com as imagens de MEV. Na figura inserida é possível ver a parede de um nanotubo transversalmente. E na Figura 13 (B) a imagem de alta resolução possibilita a visualização de um plano cristalográfico relacionado ao plano (101) a 2θ em 25,5° do Ti/TiO₂NT com distância média de 3,16 Å.

Figura 13. Imagens de MET para TiO₂NT mostrando em (A) a circunferência de nanotubo e Inset parede de nanotubo e em (B) Imagem de Alta Resolução mostrando o plano cristalográfico de TiO₂NT.



Fonte: autoria própria.

Após as caracterizações morfológicas confirmarem a preparação dos nanotubos de TiO₂, os eletrodos foram então caracterizados segundo suas propriedades ópticas por espectroscopia de reflectância difusa e devido ao grande ruído em decorrência dos filmes serem muito finos, foi necessário normalizar a reflectância. Os espectros de reflectância foram normalizados segundo a equação:

$$N = \frac{(X_m - X_i)}{(X_f - X_i)} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que, N são os dados normalizados, X_m são os dados medidos, X_i é o valor inicial e X_f é o valor do dado final. Os dados de reflectância difusa obtidos para semicondutores são muito interessantes pois podem ser usados para determinar a banda proibida do material a partir do gráfico de Tauc e aplicando o método de Kubelka-Munk. O gráfico de Tauc usa a equação 2:

$$(\alpha h\nu)^S = h\nu - E_{bg} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck (J s), ν a frequência (s⁻¹) e S é o coeficiente de potência e que para o TiO₂NT é usado 0,5 pois se classifica como semicondutor de *gap* indireto. Os valores de banda proibida (E_{bg}) foram determinados pela extrapolação da porção linear da curva $(\alpha h\nu)^S$ (eixo y) em relação a energia do fóton, $h\nu$ (eixo x), quando y=0 (FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014).

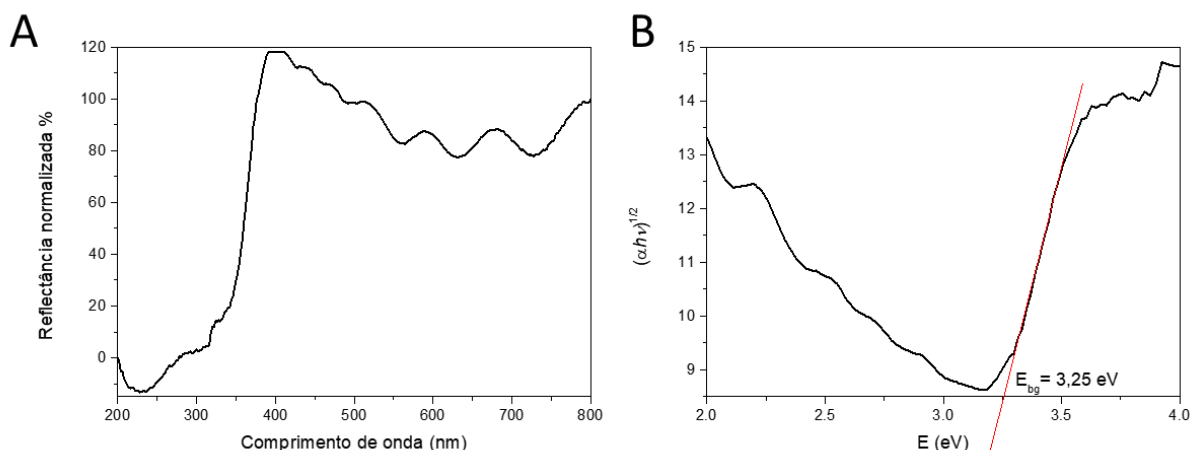
A relação de Kubelka-Munk ($F(R)$) (Equação 3) é a mais usada em teorias de reflectância difusa, pois é possível fazer a conversão de dados de reflectância (% R) em dados de coeficiente de absorção (α) e empregar no gráfico de Tauc.

$$\alpha \approx F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 3})$$

K é o coeficiente de absorção molar; S é o fator de espalhamento e R é a reflectância do material.

Dessa maneira, a Figura 14 (A) apresenta o valor de reflectância normalizada para o TiO₂NT e a Figura 14 (B) apresenta o gráfico de Tauc, com a relação linear e o valor de banda proibida para o TiO₂NT de 3,25 eV, em concordância com os valores encontrados na literatura (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018; NAH; PARAMASIVAM; SCHMUKI, 2010).

Figura 14. A) Espectro de Reflectância Difusa Normalizada e **B)** Gráfico de Tauc para determinação da banda proibida de TiO₂NT.



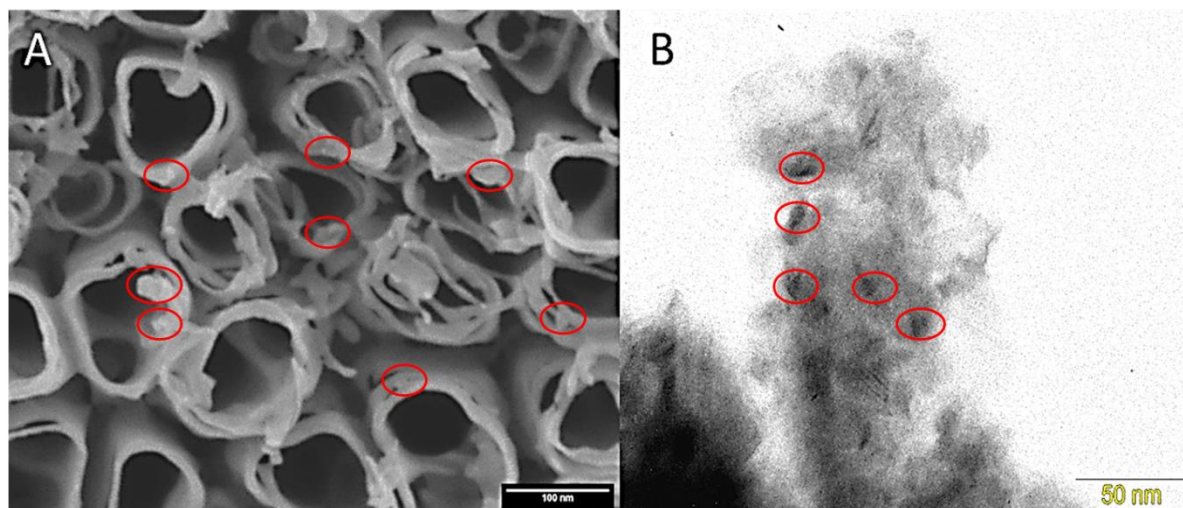
Fonte: autoria própria.

4.1.1.2. Caracterização dos eletrodos TiO₂NT -ZrO₂

A decoração dos TiO₂NT com nanopartículas de ZrO₂ foi realizado por meio de deposição química com os eletrodos imersos. Em uma solução de ZrCl₄ foi adicionada uma base forte para a formação de Zr(OH)₄ até pH 10. Após o sistema ser mantido sob agitação magnética por 2 horas, foi então realizado um tratamento térmico para que se formassem óxidos de zircônio nos eletrodos de TiO₂NT. A Figura 15 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) em (A) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em (B). A Figura 15 (A) apresenta a superfície de TiO₂NT com magnificação em 200 mil vezes,

onde é possível observar a formação de nanopartículas de ZrO_2 de forma homogênea e espaçada nas estruturas das paredes e entre os nanotubos. Isso é evidenciado pelo pequeno aumento da espessura média da parede dos nanotubos em ± 5 nm. A micrografia de transmissão obtida para a amostra de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ confirmou a deposição e presença do dióxido de zircônio (Figura 15B). A imagem de alta resolução mostra um nanotubo com pequenas esferas mais escuras em sua superfície com tamanho médio de 10 nm.

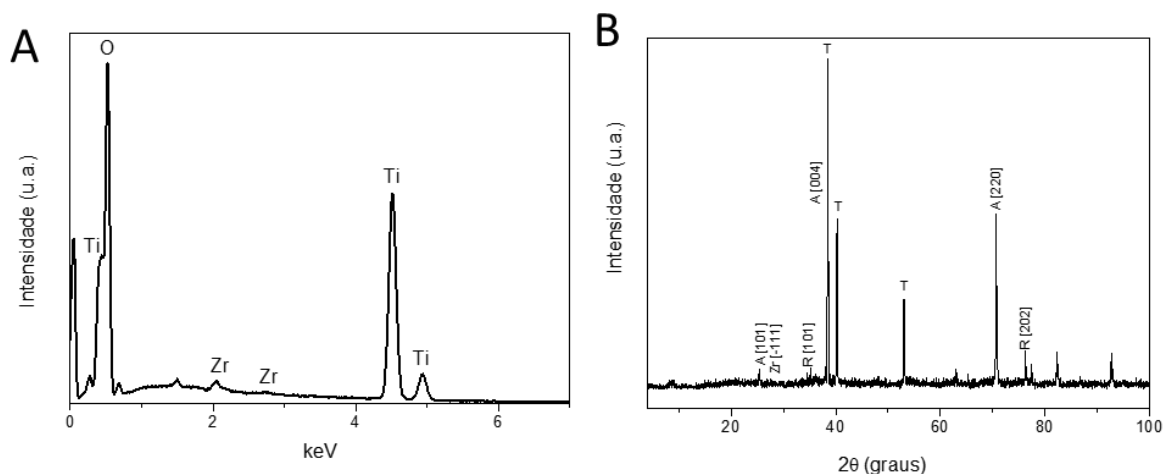
Figura 15. (A) Imagens de microscopia MEV-FEG e (B) Imagens MET de alta resolução do eletrodo $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$.



Fonte: autoria própria.

A Figura 16 (A) apresenta o espectro por dispersão de raios X obtido para o eletrodo modificado. É possível notar a sutil presença do Zr devido às nanopartículas terem sido formadas de maneira uniforme e espalhada por toda placa, desse modo torna-se difícil de ser identificada por estar em uma porcentagem muito pequena com relação a outros elementos como titânio e oxigênio. De forma similar, os difratogramas de raios-x obtidos do $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$, na Figura 16 (B), pode ser observado um pequeno pico característico das nanopartículas de ZrO_2 a 2θ em 28° correspondente ao plano (-111) da Zircônia (PERINI et al., 2018).

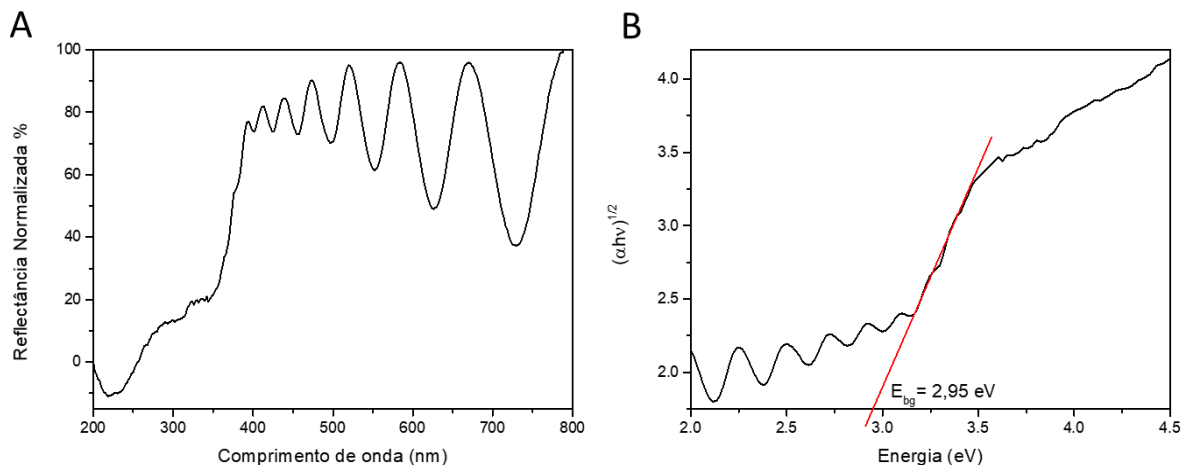
Figura 16. A) Espectroscopia por dispersão em energia de raios X e B) Difratoograma de raio-x de uma amostra de TiO₂NT-ZrO₂.



Fonte: autoria própria.

De forma similar ao que foi feito para o TiO₂NT, as propriedades ópticas do eletrodo TiO₂NT-ZrO₂ foram analisadas por meio de espectros de reflectância difusa e a partir desses dados foi possível construir o gráfico de Tauc e estimar o *band gap* do eletrodo modificado. A Figura 17 (A) apresenta o espectro de reflectância difusa normalizado com relação ao comprimento de onda, já o gráfico da Figura 17 (B) apresenta o gráfico de Tauc e a relação linear com resultado de band gap de 2,95 eV. Esse resultado é bem próximo com o relatado por outros autores, de 3,0 eV (PERINI et al., 2018), embora os valores de band gap para ZrO₂ possam variar bastante conforme o tamanho de partícula (MIKHAILOV; VEREVKIN, 2004).

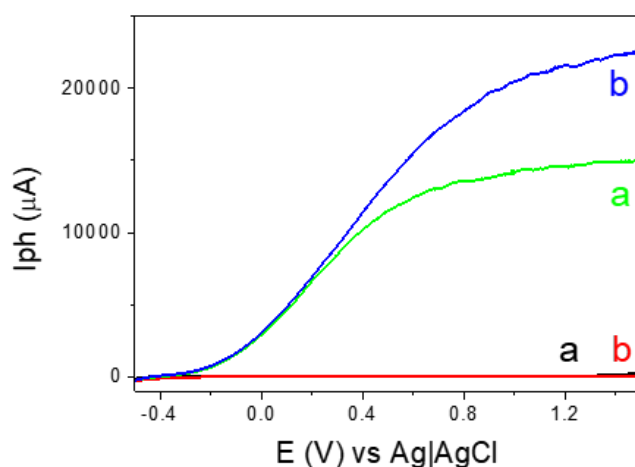
Figura 17. (A) Espectro de Reflectância Difusa Normalizada e (B) Gráfico de Tauc para determinação da banda proibida de TiO₂NT-ZrO₂.



Fonte: autoria própria.

A Figura 18 apresenta a fotoatividade dos eletrodos e foi avaliada através do registro de curvas de potencial vs corrente, obtidos por voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Foi avaliado o perfil de fotocorrente vs potencial sob luz UV-Vis da lâmpada de Hg 125 W. A Figura 18 mostra o perfil comparativo dos eletrodos de TiO_2NT (a) $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ (b).

Figura 18. Voltamogramas de varredura linear obtidos para os eletrodos TiO_2NT (a) e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ (b) em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6, sob velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em reator com lâmpada de Hg de 125 W emitindo na região do UV-Vis.



Fonte: autoria própria.

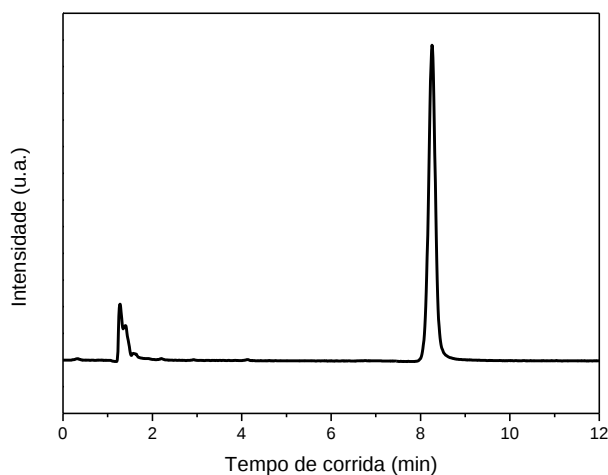
Para ambos eletrodos não há fotocorrente quando não há irradiação de luz. Isso ocorre porque é necessária uma irradiação com energia suficiente para a geração do par e^-/h^+ , e no escuro isso não ocorre. No entanto, as curvas de fotocorrentes são geradas a partir de $-0,30 \text{ V}$ quando os eletrodos são irradiados por luz UV-Vis proveniente da lâmpada de Hg. A intensidade do sinal é significativamente maior para o eletrodo decorado com dióxido de zircônio, com um aumento de 46% da fotocorrente máxima com relação ao eletrodo de nanotubos de TiO_2 . Isso acontece porque o ZrO_2 possui defeitos que agem como uma armadilha de elétrons quando presente na superfície do $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ deixando mais buracos livres na superfície dos nanotubos para geração de radicais hidroxilas.

4.1.2. Degradação fotoeletrocatalítica de DBF sobre eletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$

Para analisar a eficiência da técnica fotoeletrocatalítica na remoção de DBF em meio aquoso, inicialmente otimizou-se o método utilizando a técnica de CLAE-DAD para monitorar

a variação da concentração do DBF em meio aquoso. A Figura 19 apresenta um cromatograma CLAE-DAD obtido para 12,5 mg L⁻¹ DBF em 0,10 mol L⁻¹ Na₂SO₄, sob as condições otimizadas (fase móvel 60:40 acetronitrila/água, vazão de 1,0 mL min⁻¹, e detecção em $\lambda = 225$ nm). O cromatograma exibe um único pico bem definido a 8,25 min, além do volume morto ao redor de 1,2 min.

Figura 19. Cromatograma de CLAE-DAD obtido para 12,5 mg L⁻¹ de DBF em 0,10 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ sob condições otimizadas. Fase móvel 60:40 acetronitrila/água, vazão de 1,0 mL min⁻¹, e detecção em $\lambda = 225$ nm.

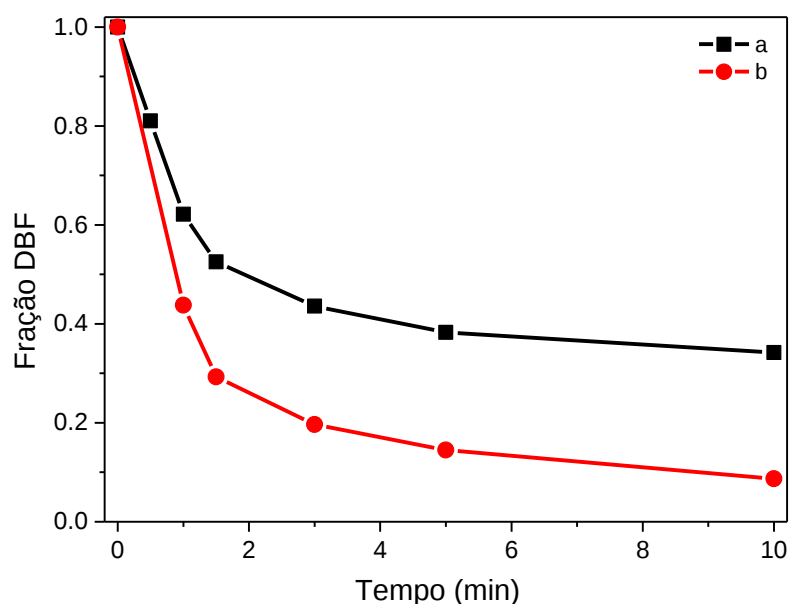


Fonte: autoria própria.

O eletrodo TiO₂NT-ZrO₂ foi testado no tratamento FEC de DBF na concentração de 12,5 mg L⁻¹ em eletrólito de 0,10 M Na₂SO₄ (pH 6), com um potencial aplicado (E_{app}) de 1,5 V e irradiação UV-Vis durante 60 minutos e após 10 minutos de reação de degradação foi o sinal de DBF cromatográfico havia diminuído em 90% e ao fim da reação não houve sinal detectável no tempo de retenção do DBF de 8,25 min, indicando a remoção do DBF abaixo do limite de detecção do método otimizado usando a CLAE-DAD (LD de 1,93 μ mol L⁻¹ e LQ de 5,87 μ mol L⁻¹). O mesmo comportamento na degradação de DBF foi observado para o TiO₂NT. Entretanto, a taxa de degradação dependia do material do eletrodo, então foi investigada a degradação no intervalo de 10 minutos de reação FEC utilizando ambos eletrodos TiO₂-ZrO₂ e TiO₂NT, como mostrado pelas curvas obtidas para a concentração de DBF em função do tempo (Figura 20). A remoção do DBF, avaliada como a conversão fracionada (f) do poluente nos

primeiros 10 minutos de tratamento, indicou que o fotoeletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ proporcionou uma degradação mais eficiente (91%), em comparação com o TiO_2NT (65%). O perfil da taxa de degradação inicial do DBF, obtido das inclinações das curvas de remoção do DBF nos primeiros 3 min de reação, mostrou uma relação linear entre $\ln[\text{DBF}]/[\text{DBF}_0]$ e tempo, indicando um desempenho controlado por uma reação cinética de primeira ordem, com constantes de $k_{\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2} = 0,53 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{TiO}_2} = 0,26 \text{ min}^{-1}$. Isto evidenciou que a degradação do DBF era muito mais rápida no eletrodo $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, em comparação ao TiO_2NT , indicando que o método proposto poderia ser uma boa maneira de melhorar o desempenho da FEC. Assim, foram realizados mais estudos para otimizar as condições e obter o melhor desempenho para a degradação de DBF no fotoânodo $\text{Ti/TiO}_2\text{-ZrO}_2$, considerando os efeitos dos parâmetros, incluindo o potencial aplicado, pH e concentração. A comparação também foi feita com os métodos de fotólise e fotocatalise.

Figura 20. Remoção de 12.5 mg L^{-1} de DBF durante os 10 primeiros minutos de tratamento FEC conduzidos com fotoânodos de a) TiO_2NT e b) $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$. $E_{\text{app}} = 1.5 \text{ V}$ e irradiação UV-Vis.



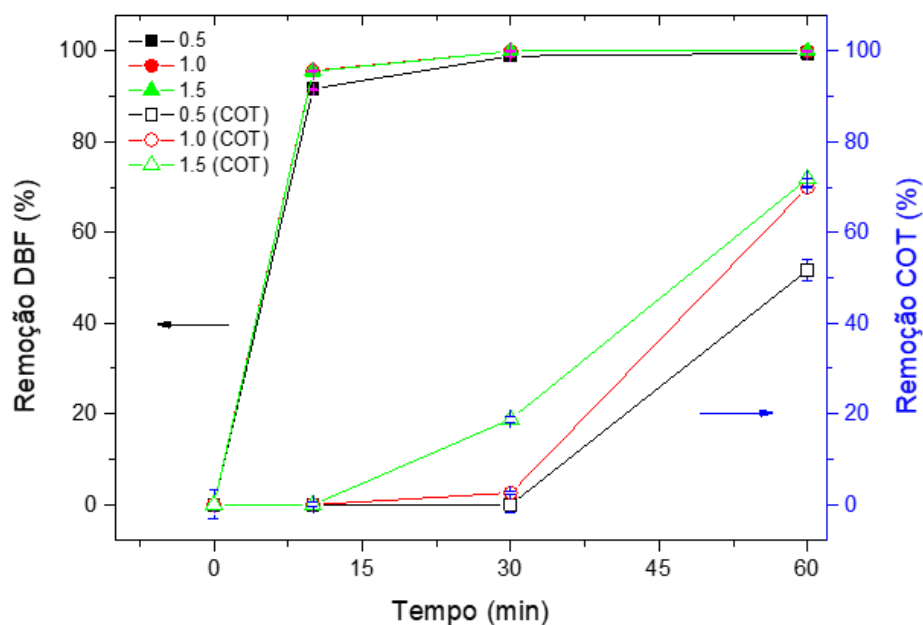
Fonte: autoria própria.

4.1.2.1. Efeito do Potencial Aplicado

O efeito do potencial aplicado no processo de degradação do DBF foi avaliado para $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ DBF em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 6), utilizando o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ sob

irradiação UV-Vis e com potenciais de 0,5, 1,0 e 1,5 V (Figura 21). Os resultados indicaram remoção rápida de DBF com potencial aplicado superior a 0,5 V, atingindo 91% após 10 min de tratamento, e 100% ao final do tratamento, sem ocorrência de DBF em concentrações acima do limite de detecção do método. Os resultados mostraram que a taxa de degradação aumentou em função do potencial aplicado até $E = +1,5$ V. A remoção de DBF atingiu 100% após 30 min de tratamento FEC para ambos os potenciais aplicados ($E = +1,0$ e $+1,5$ V). A Figura 21 também mostra o efeito do potencial aplicado na remoção de COT após 0, 10, 30 e 60 min de tratamento de FEC. Um potencial de 1,0 V resultou em 70% de remoção de COT após 60 min de tratamento, enquanto 73% de remoção foi alcançada a 1,5 V. Diante desses resultados, a aplicação de um potencial maior que o potencial de banda plana ($+0,2$ V para $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$) foi essencial para promover uma maior separação das cargas e^-/h^+ fotogeradas e assim, evitar a recombinação de cargas, aumentando então a eficiência de degradação de DBF. Portanto, o potencial aplicado de 1,5 V foi selecionado nas medições subsequentes visando a total mineralização de DBF.

Figura 21. Efeito do potencial aplicado nas porcentagens de remoção de DBF e COT durante degradação FEC de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ DBF, após 0, 10, 30, e 60 minutos, utilizando o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ sob irradiação UV-Vis.

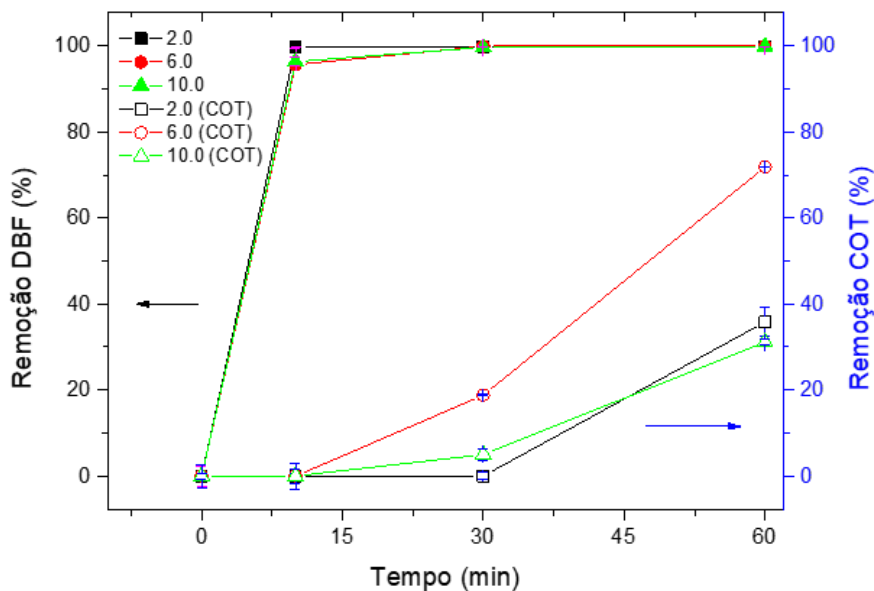


Fonte: autoria própria.

4.1.2.2.Efeito do pH

Na fotocatálise/fotoeletrocatalise, é importante avaliar o efeito do pH inicial na degradação de poluentes, já que o pH influi nas propriedades de carga superficial do fotocatalisador. Isto consequentemente afeta a adsorção específica da água (com formação de radicais hidroxila) ou o composto de interesse (com oxidação por buracos fotogerados) na superfície do catalisador (KANECO; et al., 2006; ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003), e isso influencia a taxa de degradação do poluente. Portanto, o efeito do pH na taxa de degradação do DBF foi investigado na faixa de pH de 2 a 10, com medição da remoção do DBF durante 60 minutos de fotoeletrocatalise utilizando o fotoeletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ em um potencial aplicado de 1,5 V, com $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ de DBF em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. A Figura 22 mostra a degradação do DBF e a remoção do COT após 60 min de tratamento. Os resultados da degradação mostraram remoção rápida de DBF em apenas 10 min, com valores de 99,60%, 95,64% e 96,37% para os experimentos com pH de solução de 2,0, 6,0 e 10,0, respectivamente. Esses resultados mostram que independentemente do pH, o analito é adsorvido na superfície do eletrodo e então acarreta em uma maior eficiência na degradação. A determinação do COT após 0, 10, 30 e 60 min de tratamento em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ a pH 2,0, 6,0 e 10,0 revelou uma mineralização mais elevada em um meio quase neutro. Portanto, os experimentos subsequentes foram realizados a pH 6,0.

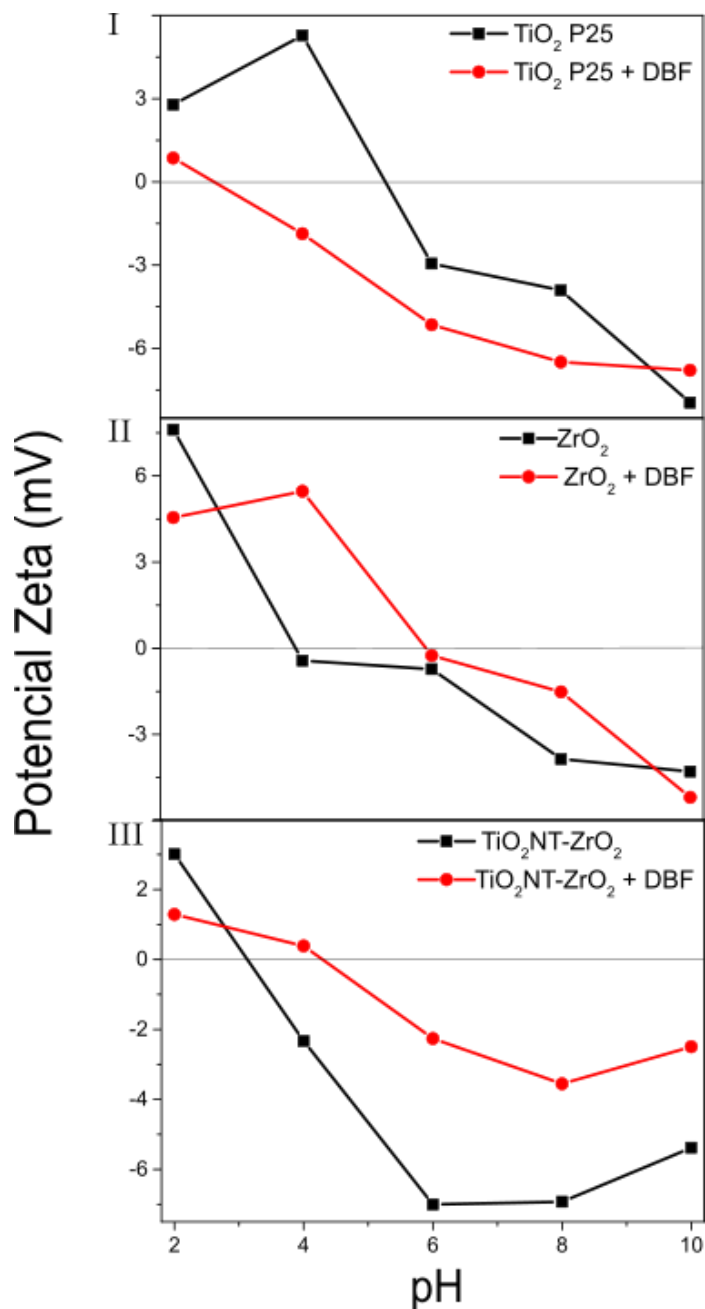
Figura 22. Efeito do pH inicial nas porcentagens de remoção de DBF e COT durante a degradação FEC de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ DBF, após 0, 10, 30 e 60 minutos de reação, usando eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ sob irradiação UV-Vis.



Fonte: autoria própria.

Visando compreender melhor como a carga superficial do eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ foi influenciada pelo pH da solução e pela adsorção de DBF dissolvido, foram realizadas medições da mobilidade eletroforética para observar se haveriam mudanças nos pontos isoelétricos de TiO_2 , ZrO_2 e do eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$, na ausência e presença de DBF, a pH na faixa de 2,0 a 10,0. A Figura 23 mostra o potencial zeta em função do pH, juntamente com os efeitos no ponto de carga zero (PCZ) dos materiais em suspensão TiO_2 P25 (Curva I), ZrO_2 (Curva II) e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ (Curva III), na presença e ausência de DBF 6 mg L^{-1} (resultados de triplicatas).

Figura 13. Curvas de mobilidade eletroforética para TiO_2 P25 (I), ZrO_2 (II), e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ (III) em suspensão em 0,10 M Na_2SO_4 , em função do pH, sem DBF (preto) e com DBF (vermelho).



Fonte: autoria própria.

A análise do potencial zeta mostrou que as superfícies dos materiais ficaram carregadas positivamente em $\text{pH} < \text{PCZ}$ e negativamente em $\text{pH} > \text{PCZ}$. A presença de DBF no meio alterou os pontos isoelétricos dos materiais, indicando a adsorção de DBF nas superfícies. O TiO_2 P25 apresentou PCZ de 5,28, como esperado e de acordo com a literatura (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003), com uma mudança para PCZ de 2,62 na presença de DBF indicando que a adsorção de DBF tornou a superfície de TiO_2 mais negativamente carregada.

Diferentemente, para as nanopartículas de ZrO_2 , a adsorção de DBF mudou o PCZ de 3,9 para 5,9, enquanto para o $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$, o PCZ mudou de 3,12 para 4,25 na presença de DBF, sugerindo que o DBF foi adsorvido nas superfícies do ZrO_2 e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$.

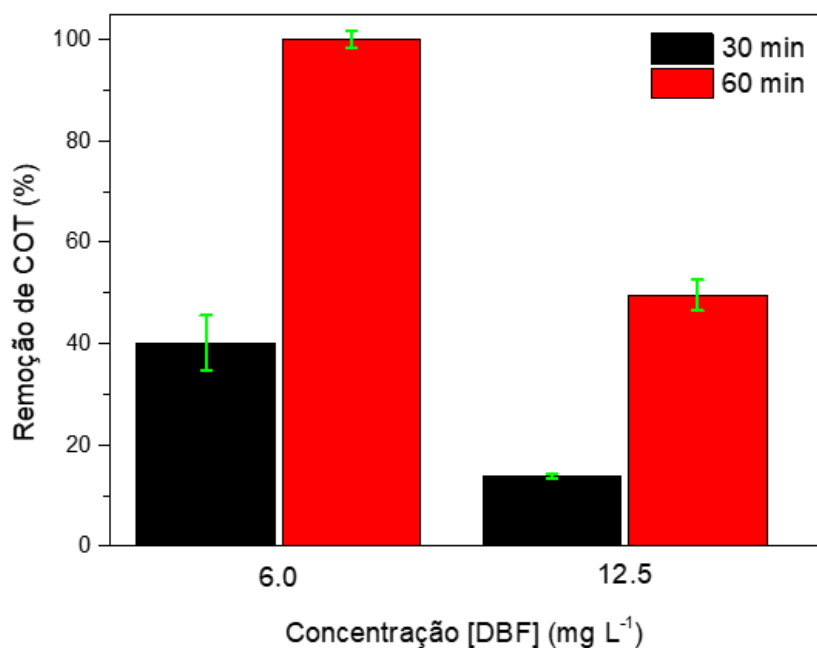
O PCZ para ZrO_2 estava de acordo com valores próximos a 4,00 relatados na literatura (KOSMULSKI, 2016; MUHAMMAD et al., 2012; PARKS, 1965). Dado que DBF não é um composto iônico, a forte adsorção de DBF a $\text{pH} < \text{PCZ}$, com a superfície sendo carregada positivamente, poderia ser explicada pela interação de pares de elétrons livres (nos átomos de oxigênio de duas carbonilas) e átomos de oxigênio (grupo éster) de DBF com os locais ácidos de ZrO_2 . Entretanto, em meios neutros e alcalinos, o potencial zeta mostrou uma carga mais negativa para ZrO_2 , com DBF apresentando uma estrutura plana e sem carga (KANECO et al., 2006). Isto poderia favorecer a reação competitiva de oxidação da água, gerando uma maior quantidade de radicais hidroxila durante o processo de oxidação fotoeletrocatalítica. Consequentemente, o processo foi mais eficiente em soluções em meio quase neutro, já que sob condições altamente alcalinas, OH^- seria adsorvido preferencialmente na superfície do eletrodo. Assim, o comportamento da mudança de potencial de carga zero, sugeriu que a adsorção de DBF em TiO_2 era maior em $\text{pH} < 5,9$ e mudava o PCZ do material. Entretanto, quando DBF era adsorvido em ZrO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, o ponto isoelétrico ocorria a valores de pH mais altos e a carga era substancialmente negativa. Os resultados encontrados neste trabalho foram de acordo com o que foi reportado na literatura, onde em meios próximos ao neutro, a carga superficial do eletrodo era carregada negativamente e a adsorção competitiva da água favoreceu a formação de radicais hidroxila no processo, e assim houve um aumento na eficiência de remoção de COT.

4.1.2.3. Efeito da concentração de DBF

A influência da concentração inicial de DBF na degradação fotoeletrocatalítica foi investigada usando DBF a 12,5 e 6,0 mg L^{-1} em 0,10 mol L^{-1} Na_2SO_4 . As concentrações foram limitadas, devido à solubilidade do composto (13 mg L^{-1}) (WOLFE; STEEN; BURNS, 1980). Em ambientes contaminados, o DBF pode ser encontrado concentração de 20 mg L^{-1} e tempo de meia vida longo, acima de 15 dias, porém no Canadá foi reportado que a faixa que o DBF pode ser encontrado em águas é muito menor (0,04 a 14 $\mu\text{g L}^{-1}$) (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1999). Essa diferença de faixas de concentrações se dá pelo fato do DBF ter uma maior afinidade com substratos orgânicos, devido a sua baixa

polaridade ($\text{Log } K_{ow}$: 4,72) e assim baixa solubilidade em águas. Dessa forma, escolhemos as concentrações mais próxima do limite de solubilidade para testar a efetividade do eletrodo simulando matrizes aquosas mais contaminadas. A FEC foi realizada utilizando os valores dos parâmetros selecionados nos experimentos de otimização anteriores ($E_{app} = 1,5 \text{ V}$, Na_2SO_4 a pH 6,0, e irradiação UV-Vis). As análises CLAE-DAD indicaram que a degradação completa do DBF foi alcançada para ambas as concentrações, enquanto as taxas de remoção do COT indicaram que a degradação do DBF foi cerca de 30% mais eficiente a concentração mais baixa de $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ do que a $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 24). Isto indicou que a FEC é uma técnica eficiente para uso com soluções diluídas, em que não há envenenamento do eletrodo.

Figura 24. Porcentagens de remoção de COT após 30 (preto) e 60 minutos (vermelho) para tratamento fotoeletrocatalítico de DBF a 6,0 e 12,5 mg L^{-1} em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, usando eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$.



Fonte: autoria própria.

4.1.3. Comparação de eficiência de técnicas para degradação de DBF

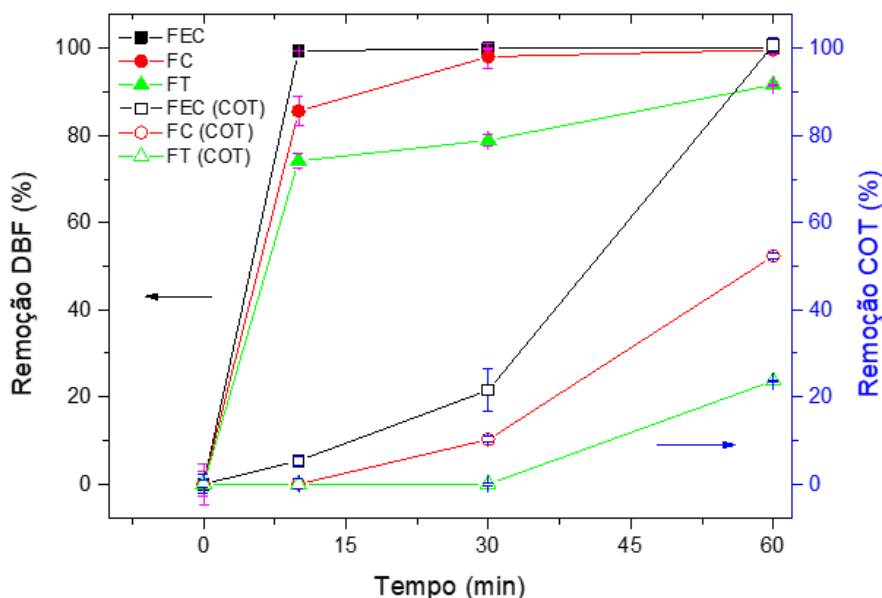
A fim de determinar como o potencial aplicado favoreceu a degradação do DBF, os resultados obtidos após 60 minutos de degradação de $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ DBF em $0,10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, utilizando $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ com potencial aplicado de $+1,5 \text{ V}$ e radiação UV-Vis (FEC), foram

comparados com aqueles obtidos utilizando a fotocatalise (FC, sem aplicação de potencial) e a fotólise (FT, sem a presença do semicondutor e sem aplicação de potencial) e os resultados com relação a Remoção de DBF (%) e Remoção de COT (%) foram apresentados na Figura 25. Também foi testada a eletrólise de DBF utilizando o eletrodo $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ nas mesmas condições experimentais que os demais, porém como o sistema não era irradiado, os resultados não foram apresentados aqui pois após 60 minutos de reação, não houve qualquer diferença no sinal cromatográfico medido ou na remoção de COT, portanto não foi uma técnica eficiente pois utilizando um semicondutor, é necessário haver a irradiação para iniciar a reação de degradação com a geração do par e^-/h^+ e radicais $\bullet\text{OH}$.

A remoção completa do sinal cromatográfico correspondente ao DBF nos primeiros 10 min de tratamento foi obtida usando FEC, enquanto o uso de FC e FT exigiu tratamento por 60 min para alcançar remoções de 99% e 91%, respectivamente. Por outro lado, a remoção de COT mostrou uma diferença maior quando comparada a técnica de FEC, isto é, após 60 min de tratamento os métodos atingiram 100%, 52% e 24% para remoção de COT usando FEC, FC e FT, respectivamente.

Os resultados demonstraram que o FEC foi um método de tratamento superior para a degradação de compostos orgânicos, em comparação com os outros métodos investigados (FC e FT). Isto pode ser atribuído a maior separação de cargas observada em experimentos usando aplicação de potencial que favorece a formação de radicais hidroxila, o que é muito importante na mineralização de compostos orgânicos.

Figura 25. Porcentagens de Remoção de DBF e COT sob mesmas condições, usando FEC ($E_{app}=1,5V$), FC (semicondutor + luz) e FT (apenas luz).



Fonte: autoria própria.

4.1.4. Avaliação dos subprodutos formados durante a degradação de DBF

Os produtos intermediários de reação formados durante a degradação fotoeletrocatalítica de DBF foram investigados por CLAE-EM/EM. Todos os experimentos foram analisados e comparados com a amostra de tempo inicial (denominado branco). Os picos presentes nas amostras e ausentes na amostra inicial foram selecionados para experimentos de fragmentos de íons. Um total de sete produtos foram identificados. A Tabela 1, resume as estruturas moleculares propostas dos sete intermediários produzidos.

O DBF padrão apresentou tempo de retenção de 11,45 min e m/z 279, uma vez que sua massa molecular é 278 Da e o modo positivo de ionização. Os principais íons fragmentos gerados a partir de DBF foram m/z 149, referente a eliminação de ambas cadeias laterais ($C_8H_{18}O$). Este íon m/z 149 trata-se do pico base do espectro de íons fragmentos. Os demais íons m/z 121 e 93 são fragmentos obtidos após a perda consecutiva de 28 Da, relacionadas a eliminação de $-CO$, respectivamente.

Os produtos encontrados após 10 minutos de tratamento sobre eletrodo de $TiO_2NT-ZrO_2$ para 6 mg L^{-1} de DBF em 0,10 mol L^{-1} Na_2SO_4 foram oriundos de processos oxidativos e apresentados na Tabela 1. Observou-se a presença de três produtos de m/z 295 (MM 294 Da).

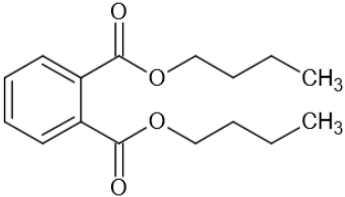
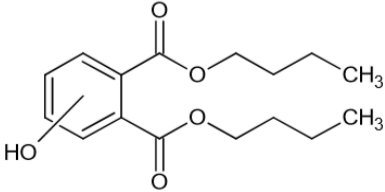
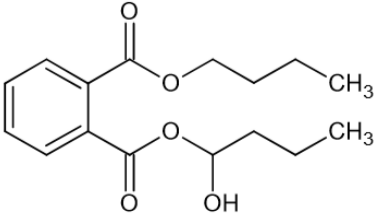
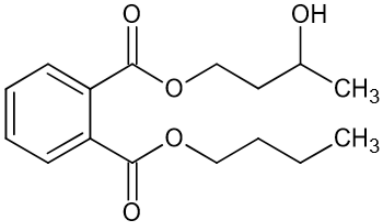
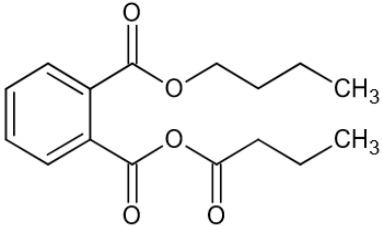
A diferença em massa observada trata-se de 16 Da (DBF, MM 278 Da), relacionada a introdução de um átomo de oxigênio na molécula. Como o processo envolve a fotogeração de radicais ($\bullet\text{OH}$) estes favorecem processos de hidroxilação.

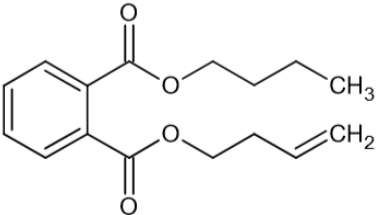
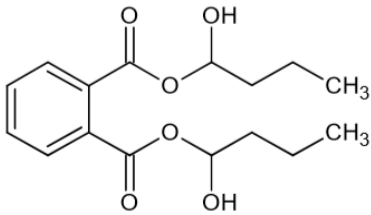
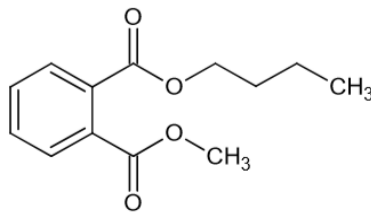
O composto DBF apresenta diferentes posições nas quais a hidroxilação seria possível, no entanto, as estruturas propostas foram baseadas nos diferentes fragmentos gerados para cada um dos intermediários detectados. Dessa forma, o intermediário **1** (m/z 295) foi proposto com a hidroxilação no anel aromático, principalmente pela presença do íon fragmento m/z 165, o qual trata-se do mesmo fragmento observado para o DBF (m/z 149), porém com aumento de 16 Da, comprovando a presença do oxigênio. Já o intermediário **2** foi proposta a hidroxilação no carbono adjacente ao oxigênio do éster, que permitiu a formação do íon fragmento m/z 277, referente a eliminação de 18 Da (H_2O), a detecção deste fragmento só observada neste intermediário, pois o íon formado é mais estável e por isso detectado. No intermediário **3**, não foi observado o íon referente a eliminação de 18 Da, sendo observado somente os íons m/z 149 e 121, íons fragmentos semelhantes aos do DBF, indicando assim que a mudança na estrutura não foi realizada no anel aromático, uma vez que esse se manteve intacto e igual ao do precursor DBF. O intermediário **4** m/z 293 (MM 292 Da) com uma diferença de 14 Da foi associado a reação de oxidação, a qual levou a formação de uma carbonila.

Os íons fragmentos observados m/z 149 e 121 evidenciam a ausência de transformação na parte da molécula referente ao anel aromático. Outra reação de oxidação também foi observada para o íon m/z 277, porém neste caso não foi detectado a introdução de átomos de oxigênio e sim a eliminação de dois hidrogênios. O experimento de íons fragmentos gerou como fragmentos m/z 205 (referente a eliminação de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), m/z 149, 121 e 93. A eliminação de dois hidrogênios levou a formação de uma dupla ligação, a posição proposta para esse composto foi baseada em dados já discutidos na literatura por Kaneco et. al., 2006. O intermediário **6** m/z 311 com a adição de 32 Da foi relacionado a hidroxilação dupla do DBF, ou seja, dois átomos de oxigênios foram introduzidos no DBF, levando a formação do composto de MM 310 Da. A posição proposta para as duas hidroxilações foram adjacentes aos átomos de oxigênio, pois a presença do íon fragmento m/z 149, confirmou a ausência de qualquer modificação na parte aromática do composto. Já o intermediário **7** m/z 237 (MM 236 Da) foi o composto que apresentou perda de massa (perda de 42 Da) referente a eliminação de C_3H_6 , cadeia lateral do éster. Tal oxidação foi comprovada pela presença do íon m/z 149, que indicou mais uma vez a presença intacta do aromático do DBF. A Figura 26 apresenta as estruturas dos fragmentos de

íons relacionados na tabela abaixo, e a Figura 27 apresenta o esquema ilustrativo do mecanismo proposto a partir da degradação de DBF e a identificação dos intermediários de reação.

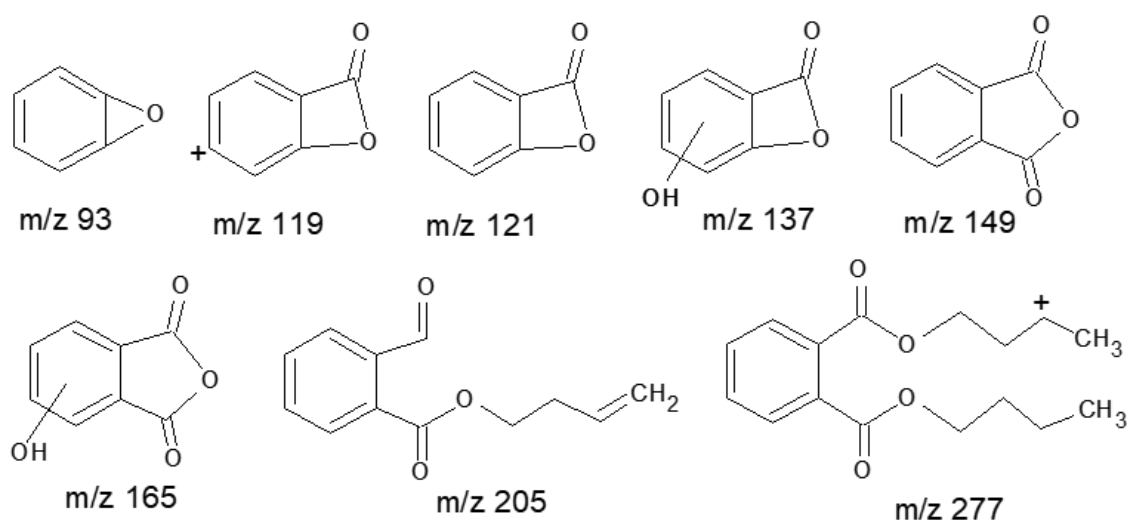
Tabela 1. Estruturas moleculares e parâmetros do DBF e seus intermediários de reação detectados por CLAE-EM/EM, após 10 minutos de degradação fotoeletrocatalítica usando eletrodo de TiO₂NT-ZrO₂.

Composto	Estrutura Molecular	Tempo de Retenção (min)	Massa Molecular (Da)	[M+H] ⁺ (m/z)	Fragmento de íons (m/z)
Dibutilftalato		11.45	278	279	149, 121, 93
Intermediário 1		10.3	294	295	165, 137, 119
Intermediário 2		9.11	294	295	149, 121
Intermediário 3		9.52	294	295	277, 149, 121
Intermediário 4		9.6	292	293	149, 121

Intermediário 5		9.12	276	277	205, 149, 121, 93
Intermediário 6		9.6	310	311	149
Intermediário 7		6.36	236	237	149, 121

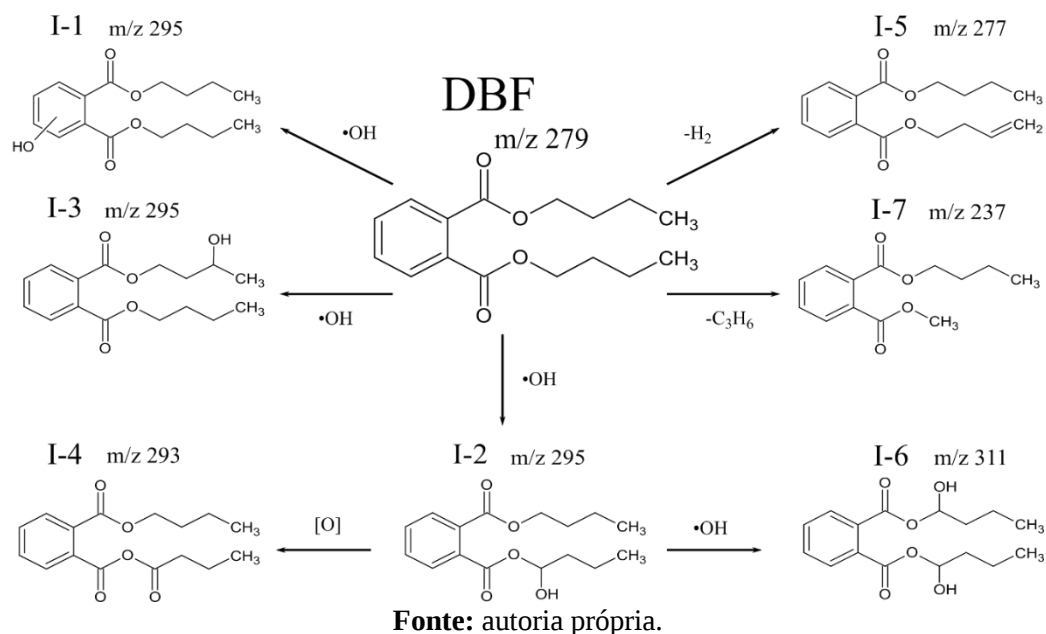
Fonte: autoria própria.

Figura 26. Estrutura dos fragmentos de íons obtidos durante a reação de degradação do DBF após 10 minutos de reação e que estão relacionados na Tabela 1.



Fonte: autoria própria.

Figura 27. Esquema de mecanismo e estruturas químicas dos principais intermediários detectados durante o estágio inicial da degradação de DBF por tratamento fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$.

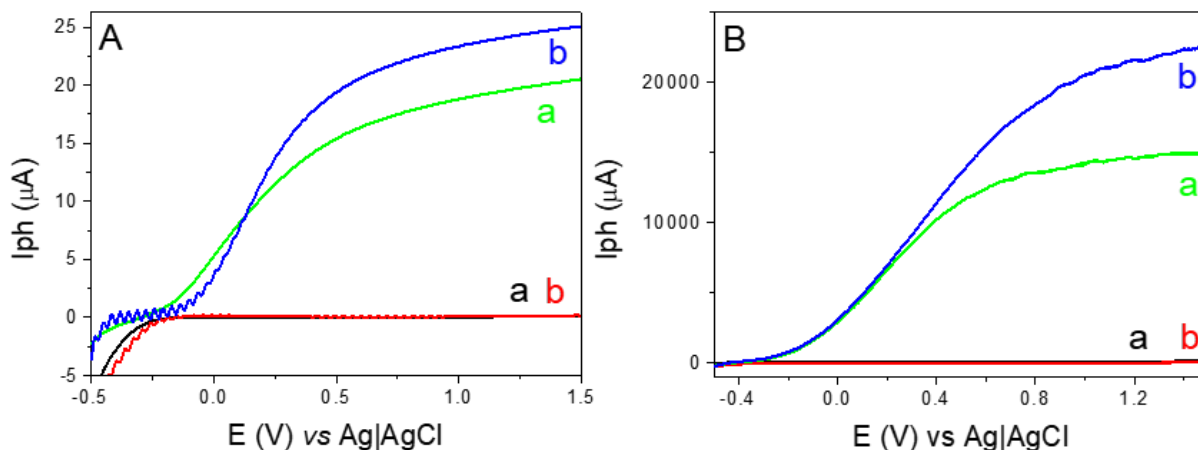


4.2.SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS

4.2.1. Fotoatividade dos eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$

A Figura 28, abaixo, apresenta os resultados de fotoatividade dos eletrodos e foi avaliada através do registro de curvas de potencial vs corrente, obtidos por voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Foi avaliado o perfil de fotocorrente vs potencial sob luz LED UV 375 nm (A) e luz UV-Vis da lâmpada de Hg 125 W (B). As Figuras 28 (A) e (B) mostram o perfil comparativo dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 decorado com ZrO_2 (b) e não decorado (a).

Figura 28. Voltamogramas de varredura linear obtidos para os eletrodos TiO_2NT (a) e $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ (b) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6, sob velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Em (A) reator sob irradiação de luz LED UV 375 nm, e em (B) reator com lâmpada de Hg de 125 W emitindo na região do UV-Vis.



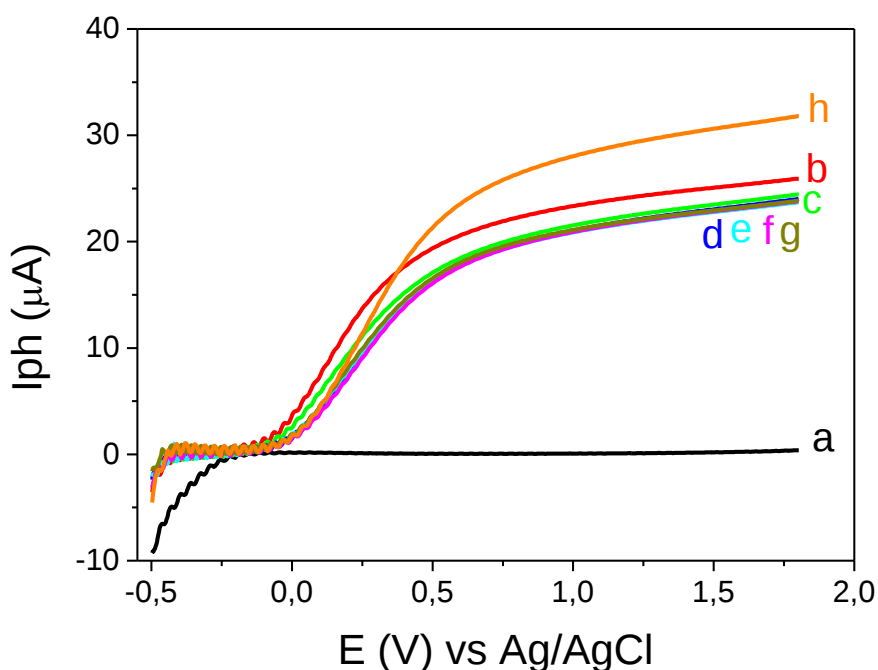
Fonte: autoria própria.

Em ambos os gráficos da Figura 28 pode-se perceber que não há fotocorrente quando não há irradiação de luz. Isso ocorre porque ambos são semicondutores e não há geração de pares elétron/buraco no escuro. Entretanto, as curvas de fotocorrentes são geradas a partir de -0,30 V quando os eletrodos são irradiados com luz de LED (Figura 28 (A)) ou lâmpada de Hg (Figura 28 (B)). A intensidade do sinal é significativamente maior para o eletrodo decorado com dióxido de zircônio, com aumento de 20% (Figura 28 (A)) e 46% (Figura 28 (B)) da fotocorrente máxima com relação ao eletrodo de nanotubos de TiO_2 . Isso acontece porque o ZrO_2 possivelmente age como uma armadilha de elétrons quando presente na superfície do $\text{Ti/TiO}_2\text{NT}$ deixando mais buracos livres na superfície dos nanotubos para geração de radicais hidroxilas. Outra consideração interessante a ser feita é a escala de intensidade de sinal analítico produzido nos voltamogramas, mostrando que sob luz UV-Vis a fotocorrente é muito superior à produzida com LED, possivelmente devido à irradiação da lâmpada de Hg ser mais intensa que a de LED, e a faixa de comprimento de onda ser mais ampla para a lâmpada de Hg que emite no UV-Vis com relação aos LED com comprimento de onda específico de 375 nm.

4.2.2. Fotoeletrodos de TiO₂NT e TiO₂NT-ZrO₂ para monitoramento de DBF

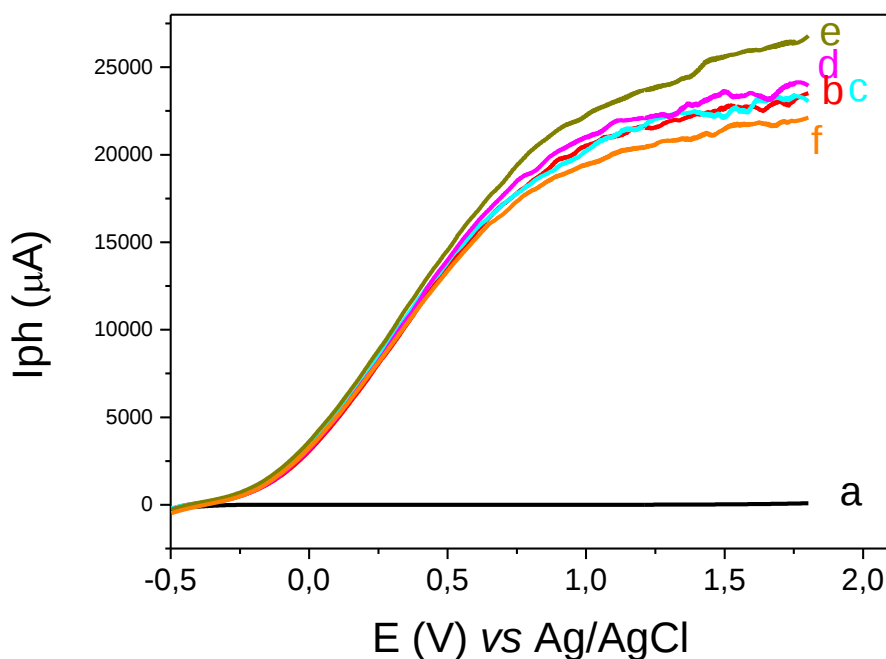
A seguir, sabendo-se que a fotocorrente gerada no semiconductor depende da separação de cargas fotogeradas na superfície do semiconductor e que a ocorrência de analitos adsorvidos na superfície podem interferir na intensidade da fotocorrente gerada, investigou-se a seguir a possibilidade de se usar a técnica fotoeletrocatalítica para quantificar DBF em solução aquosa. A Figura 29 apresenta os voltamogramas de varredura linear registradas para o eletrodo de TiO₂NT-ZrO₂ no escuro e sob irradiação UV (LED UV) em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ adicionando-se DBF em concentração entre 1x10⁻⁸ mol L⁻¹ a 5x10⁻⁶ mol L⁻¹. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos utilizando a técnica de voltametria linear do eletrodo de Ti/TiO₂-ZrO₂ sob irradiação de luz UV-Vis proveniente da Lâmpada de Hg 125 W em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ adicionando-se DBF em concentração entre 1x10⁻⁷ mol L⁻¹ a 5x10⁻⁶ mol L⁻¹.

Figura 29. Voltamogramas de varredura linear para o monitoramento de DBF sobre o eletrodo de TiO₂NT-ZrO₂ sob irradiação de luz LED 375 nm em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ sendo a) escuro sem analito, b) claro sem analito, c) 1x10⁻⁸ mol L⁻¹, d) 5x10⁻⁸ mol L⁻¹, e) 1x10⁻⁷ mol L⁻¹, f) 5x10⁻⁷ mol L⁻¹, g) 1x10⁻⁶ mol L⁻¹ e h) 5x10⁻⁶ mol L⁻¹, as concentrações de DBF.



Fonte: autoria própria.

Figura 30. Voltamogramas de varredura linear do eletrodo de Ti/TiO₂-ZrO₂ sob irradiação de luz UV-Vis (lâmpada de Hg de 125 W) em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ no a) escuro sem analito, b) claro sem analito, e com DBF nas concentrações de: c) 1x10⁻⁷ mol L⁻¹, d) 5x10⁻⁷ mol L⁻¹, e) 1x10⁻⁶ mol L⁻¹, f) 5x10⁻⁶ mol L⁻¹.



Fonte: autoria própria.

De acordo com a literatura (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014) , um semicondutor sob irradiação com luz de maior energia que a banda proibida do semicondutor pode produzir pares de e⁻/h⁺ fotogerados na superfície do eletrodo. Um potencial de polarização positivo para o potencial de banda plana produz uma curvatura da condução banda causando uma separação de carga mais eficaz e aumenta a fotocorrente (I_{ph}) que começa a fluir e promove um melhor processo de degradação oxidativa da água para geração de radical hidroxila ou do próprio analito adsorvido na superfície pelo buraco.

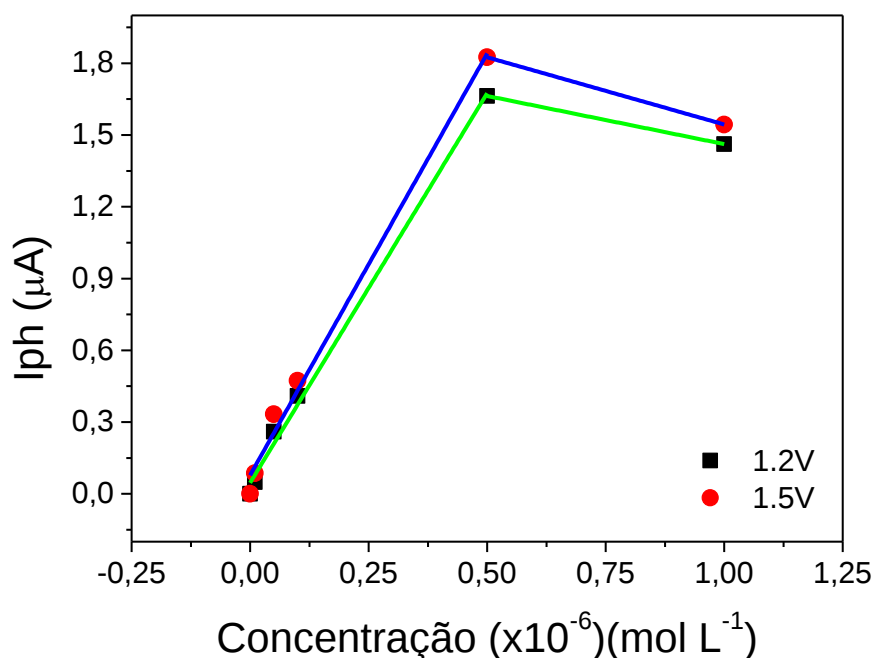
Como esperado, a Figura 30 mostra que, sob iluminação UV, o fotoeletrodo Ti/TiO₂-ZrO₂ dá origem a uma fotocorrente que se origina acima de -0,47 V em Na₂SO₄ como eletrólito. A forma das curvas de fotocorrente vs potencial traduzidas no voltamograma exprimem o equilíbrio entre o recombinação de pares e⁻/h⁺ e fotooxidação do meio adsorvido na superfície do eletrodo (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003). Assim a aplicação de um potencial anódico superior ao potencial de banda plana (E_{fb}) há o processo de separação de cargas e o

direcionamento dos e^- para o contra-eletródo e dessa forma, os h^+ fotogerados estarão melhor disponibilizados na superfície do eletródo, dando então prosseguimento a reação de oxidação da água para dar origem a radicais hidroxilas ($\bullet OH$), potentes oxidantes de material orgânico.

Deste modo, embora a fotocorrente aumente com as primeiras adições de DBF, foi observado um comportamento diferente do esperado, onde o esperado é um aumento ou diminuição do sinal de fotocorrente proporcional ao aumento da concentração do analito. Esse fenômeno pode ter sido causado por dois motivos: primeiro, pode estar ocorrendo um envenenamento do eletródo, onde a adsorção de maiores concentrações de analito sobre a superfície do eletródo de $TiO_2NT-ZrO_2$ dificulta a transferência de cargas entre eletrólito/eletródo; e segundo, também pode ser indicativo de que o analito que encontra-se em uma concentração ainda muito baixa e sob a aplicação de potenciais anódicos favorecer o processo de degradação do DBF, sendo então oxidado pela excitação provocada pela irradiação da luz incidida sobre o semicondutor durante a próprio registro da curva I_{ph} vs E. Ou seja, este comportamento é indicativo de que o eletródo de $TiO_2NT-ZrO_2$ não é um bom eletródo para detecção fotoeletrocatalítica do DBF, porque a estabilidade do DBF é comprometida pelo rápido processo fotoeletrocatalítico ocorrendo neste eletródo. Este comportamento estão de acordo com os resultados mostrados anteriormente, onde embora não seja adequado como sensor pode ser uma excelente alternativa para a degradação do DBF, visando sua remoção em águas contaminadas. Diante disso, será investigado a seguir o desempenho do eletródo de TiO_2NT como sensor fotoeletrocatalítico de DBF em meio aquoso.

A Figura 31 apresenta o gráfico de I_{ph} vs concentração de analito obtidos a partir de curvas de voltametria linear (voltamogramas não apresentados aqui devido à pouca visibilidade de separação das curvas para os experimentos variando a concentração de DBF) para o eletródo de TiO_2NT em Na_2SO_4 $0,10\text{ mol L}^{-1}$ contendo concentrações de DBF de $1 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$ a $1 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação de luz LED a 375 nm.

Figura 31. Gráfico de I_{ph} vs concentração de DBF no intervalo de $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ obtido no monitoramento de DBF sobre o eletrodo de TiO_2NT sob irradiação de luz LED 375 nm em $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

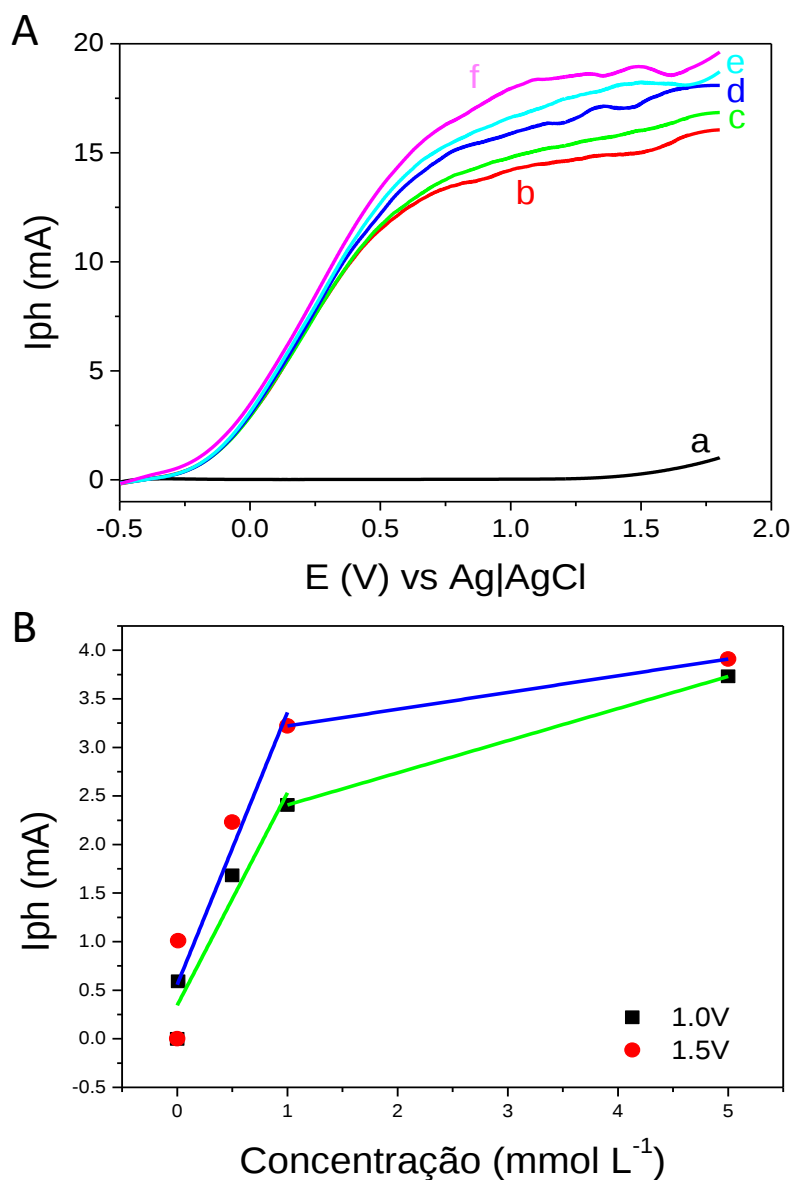


Fonte: autoria própria.

Os resultados mostram que a fotocorrente aumenta gradativamente quando a concentração de DBF entre $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Em concentração superior de DBF observa-se que a fotocorrente diminui possivelmente devido a saturação da adsorção de DBF na superfície do eletrodo interferindo na separação das cargas geradas. No entanto, também é possível observar uma relação linear no intervalo de $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, segundo a equação da reta: $I_{ph} = 4,60 \times 10^{-8} + 3,26 [\text{DBF}]$, $r^2 = 0,99$, $n = 5$, para os valores de fotocorrente obtidos no potencial de 1,20 V e, $I_{ph} = 7,79 \times 10^{-8} + 3,53 [\text{DBF}]$, $r^2 = 0,99$, $n = 5$, para os valores de fotocorrente obtidos no potencial de 1,50 V.

A seguir (Figura 32), são apresentados os voltamogramas de varredura linear e a curva de I_{ph} vs E para o eletrodo de TiO_2NT irradiado com luz UV-Vis proveniente da lâmpada de Hg na ausência e presença de DBF em concentrações entre $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 32. (A) Voltamogramas de varredura linear para o monitoramento de DBF sobre o eletrodo de Ti/TiO₂ sob irradiação de luz UV-Vis (lâmpada de Hg de 125 W) em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ sendo a) escuro sem analito, b) claro sem analito, e sob presença de DBF em concentração de: c) 1x10⁻⁸ mol L⁻¹, d) 5x10⁻⁷ mol L⁻¹, e) 1x10⁻⁶ mol L⁻¹, f) 5x10⁻⁶ mol L⁻¹; (B) Gráfico de fotocorrente vs concentração de DBF.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 32 (A) observa-se a que fotocorrente aumenta em função do aumento da concentração do analito em concentrações no intervalo de 1,0 x10⁻⁸ a 5,0 x10⁻⁶ mol L⁻¹. O gráfico de fotocorrente vs concentração de DBF medida em potenciais de 1,0 V e 1,5 V (Figura 32 (B)), mostra uma relação linear no intervalo de 1,0 x10⁻⁸ mol L⁻¹ a 1,0 x10⁻⁶ mol L⁻¹, tornando-se constante em potenciais superiores, indicando que o analito provavelmente é adsorvido sobre o eletrodo. A região entre 1,0 x10⁻⁸ a 1,0 x10⁻⁶ mol L⁻¹ apresenta uma relação

linear neste intervalo segundo a equação: $I_{ph} = 3,44 \times 10^{-4} + 2187 \text{ [DBF]}$, $r^2 = 0,89$ e $n = 4$, para os valores de fotocorrente obtidos no potencial de 1,0 V e, $I_{ph} = 5,567 \times 10^{-4} + 2803,294 \text{ [DBF]}$, $r^2 = 0,852$ e $n = 4$, para os valores de fotocorrente obtidos no potencial de 1,5 V.

A Tabela 2, apresenta os parâmetros analíticos correspondentes aos gráficos das Figuras 31 e 32 (B) de I_{ph} vs concentração de analito em solução, utilizando o eletrodo de TiO_2NT irradiado com luz LED 375 nm (Figura 31), e irradiado com luz UV-Vis proveniente da lâmpada de Hg (Fig 32 (B)).

Tabela 2. Parâmetros analíticos obtidos através da regressão linear.

Eq. da reta	Ti/TiO ₂ NT			
	LED 375 nm / Figura 31		Luz UV-Vis / Figura 32 (B)	
	1.2 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V
	$I_{ph} = 4,60 \times 10^{-8} + 3,26 \text{ [DBF]}$	$I_{ph} = 7,79 \times 10^{-8} + 3,53 \text{ [DBF]}$	$I_{ph} = 3,44 \times 10^{-4} + 2187 \text{ [DBF]}$	$I_{ph} = 5,57 \times 10^{-4} + 2803 \text{ [DBF]}$
r^2	0,99	0,99	0,89	0,85
LD	$2,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$3,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$3,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
LQ	$8,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$1,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$4,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: autoria própria.

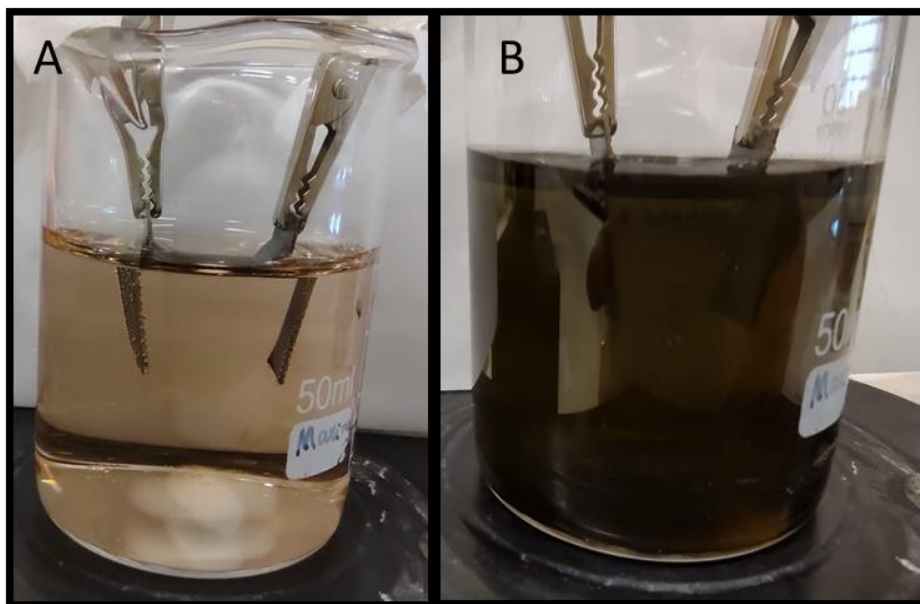
A partir dos dados apresentados na Tabela 2, foi possível perceber uma tendência para menores LD e LQ quando potenciais mais baixos eram aplicados, o que corrobora com o observado para os resultados encontrados com o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ onde há falta de estabilidade de manter um resultado linear de fotocorrente com o aumento da concentração do analito, pois em potenciais mais altos dentro do platô de fotocorrente, há uma menor recombinação das cargas fotogeradas e formação de radicais $\bullet\text{OH}$ que atuam na degradação do analito. Deste modo, os resultados preliminares indicam que o eletrodo de TiO_2NT poderia ser usado para análise fotoeletroquímica do DBF. No entanto, buscando melhor desempenho do eletrodo investigou-se a seguir um novo modificador de superfície do eletrodo de TiO_2NT sob aplicação de potenciais de polarização anódica menores com vistas a desenvolver um sensor fotoeletrocatalítico para micropoluentes em meio aquoso.

4.2.3. Fotoeletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ para monitoramento de DEA

4.2.3.1. Características morfológicas, cristalinas e estruturais dos eletrodos e $\text{TiO}_2\text{NT-PDA}$

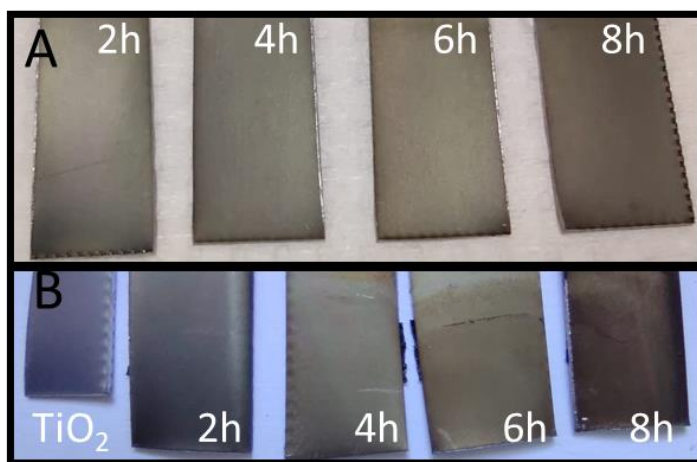
Os eletrodos de TiO_2NT foram modificados com PDA pela imersão do eletrodo de nanotubos de TiO_2 previamente preparado por anodização, em solução de dopamina a pH 8,5 sob agitação constante. Após poucos segundos mostrou, a solução apresentou mudança da coloração da original incolor para uma solução rósea pálido (Figura 33). Com o decorrer da autopolimerização da dopamina, a solução se tornou bege, marrom e então, uma suspensão negra, apontando o grau avançado de polimerização da polidopamina. A Figura 34 mostra os eletrodos de nanotubos de TiO_2 após revestimento com polidopamina em tempos de polimerização de 2h, 4h, 6h e 8h sob agitação branda (A), os eletrodos que foram submetidos aos tempos de 2h, 4h, 6h e 8h sob agitação intensa. Após o fim dos tempos de revestimento, os eletrodos foram removidos, enxaguados mergulhando o eletrodo em água destilada, secos com fluxo de N_2 e submetidos às análises e uso como sensores fotoeletroquímicos.

Figura 33. Fotos do processo de polimerização da dopamina em eletrodos imersos de TiO_2NT , em (A) 1 minuto de reação sob agitação constante e (B) após 30 minutos de reação sob agitação constante.



Fonte: autoria própria.

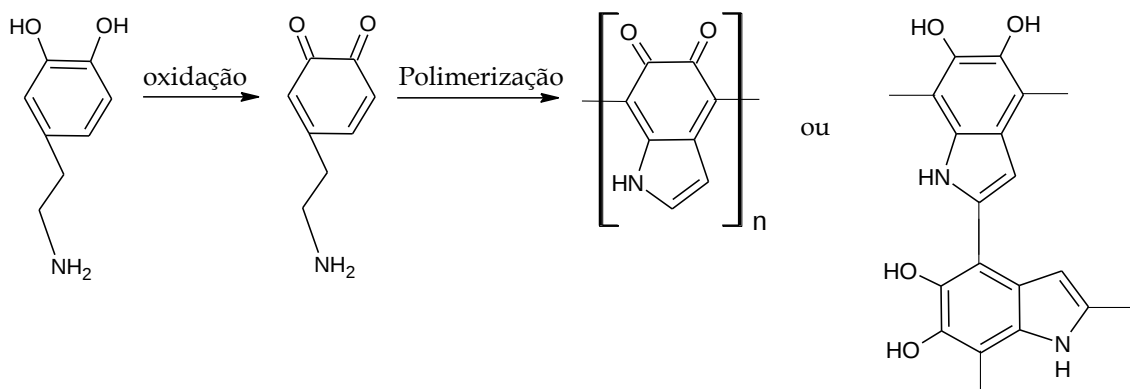
Figura 34. Fotos dos eletrodos de TiO₂NT após polimerização e tempos de 2 a 8 h sob níveis de agitação branda ou intensa. **(A)** Eletrodos de TiO₂ revestidos com polidopamina nos tempos de 2h, 4h, 6h e 8h sob agitação branda, e **(B)** sob agitação intensa.



Fonte: autoria própria.

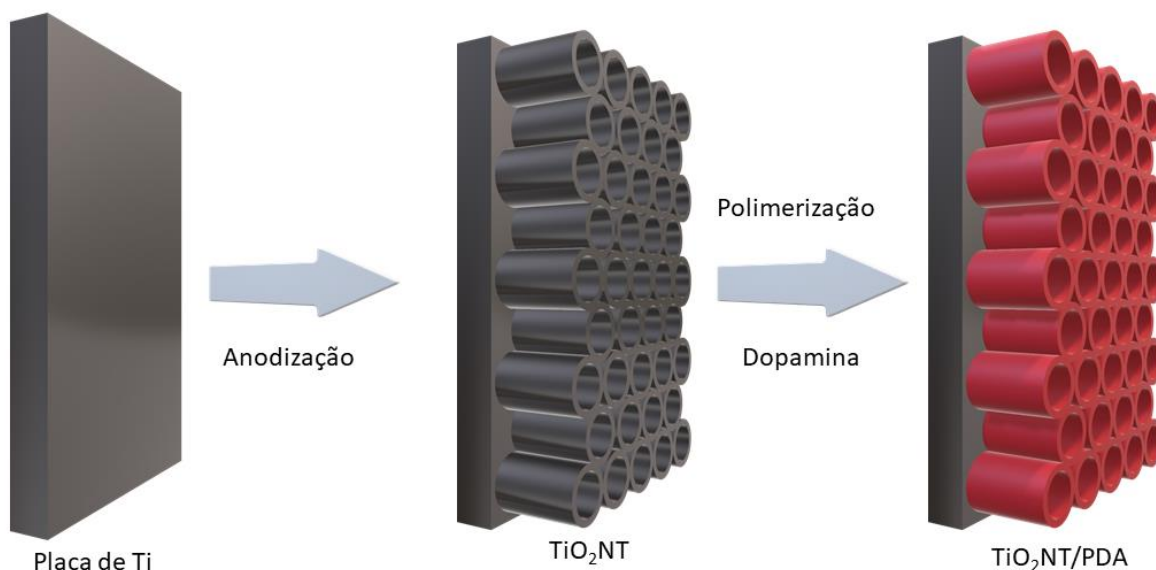
É conhecido na literatura que a polimerização da dopamina ocorre espontaneamente em condições ambientes por meio de um processo de oxidação do grupo amino na dopamina, envolvendo e três complexas etapas de transferência de dois elétrons e dois prótons, sintetizados no esquema a seguir (ZHANG et al., 2013). Durante a oxidação o polímero formado subsequentemente forma uma membrana na superfície do eletrodo, deixando em sua estrutura grupos -OH disponíveis para interações com o analito de interesse. A Figura 35 ilustra a representação esquemática da polimerização da polidopamina e a Figura 36 mostra o processo de preparo dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ por anodização e revestimento com a polidopamina.

Figura 35. Representação esquemática da reação de oxidação e polimerização da dopamina em polidopamina e possível estrutura final.



Fonte: Adaptado de Batul (BATUL et al., 2017).

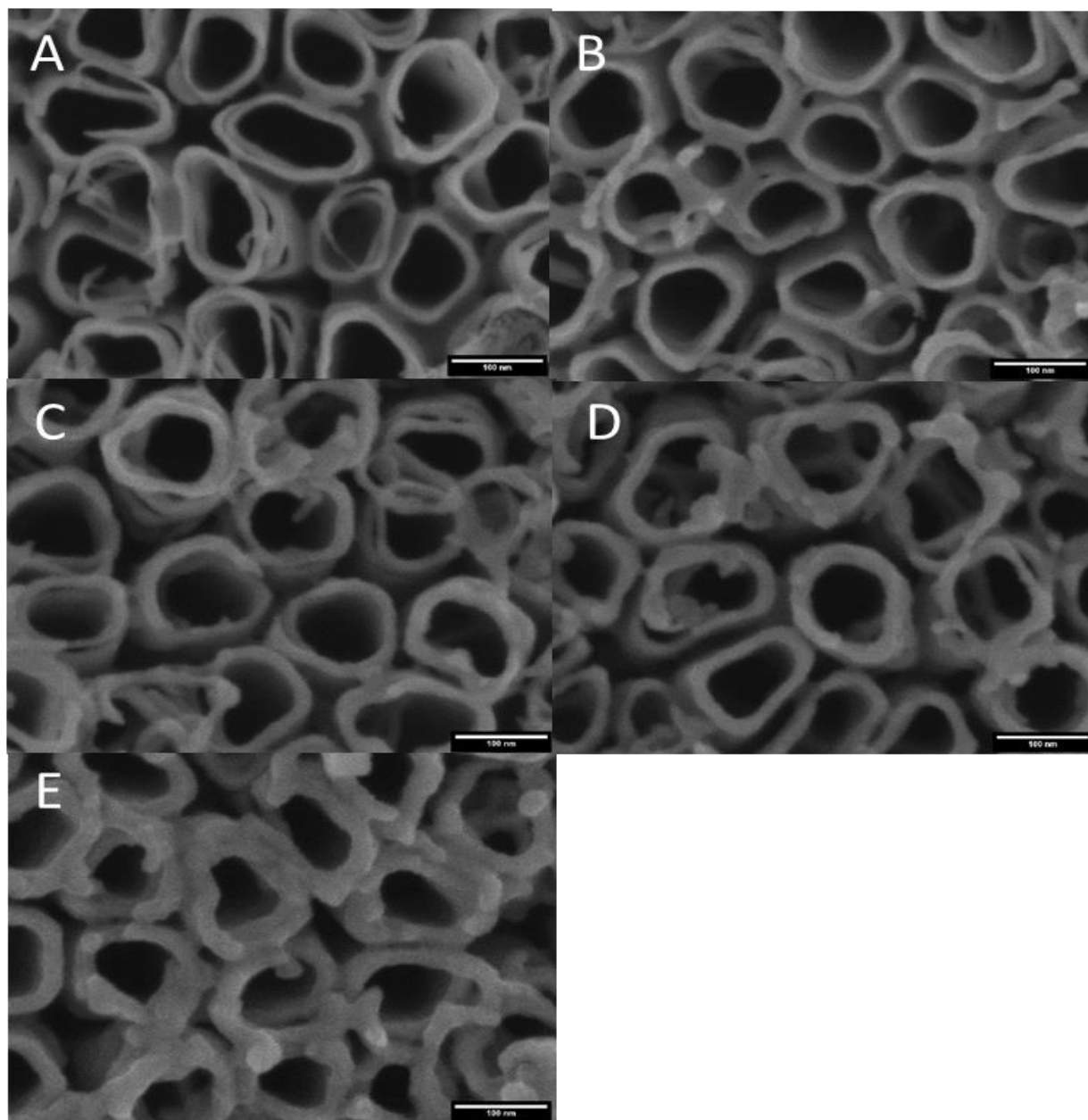
Figura 36. Ilustração do procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho, desde a placa de Ti, o processo de preparo dos nanotubos por anodização e revestimento com polidopamina através da polimerização da dopamina.



Fonte: Adaptado de Li (LI; XIE; XIAO, 2020).

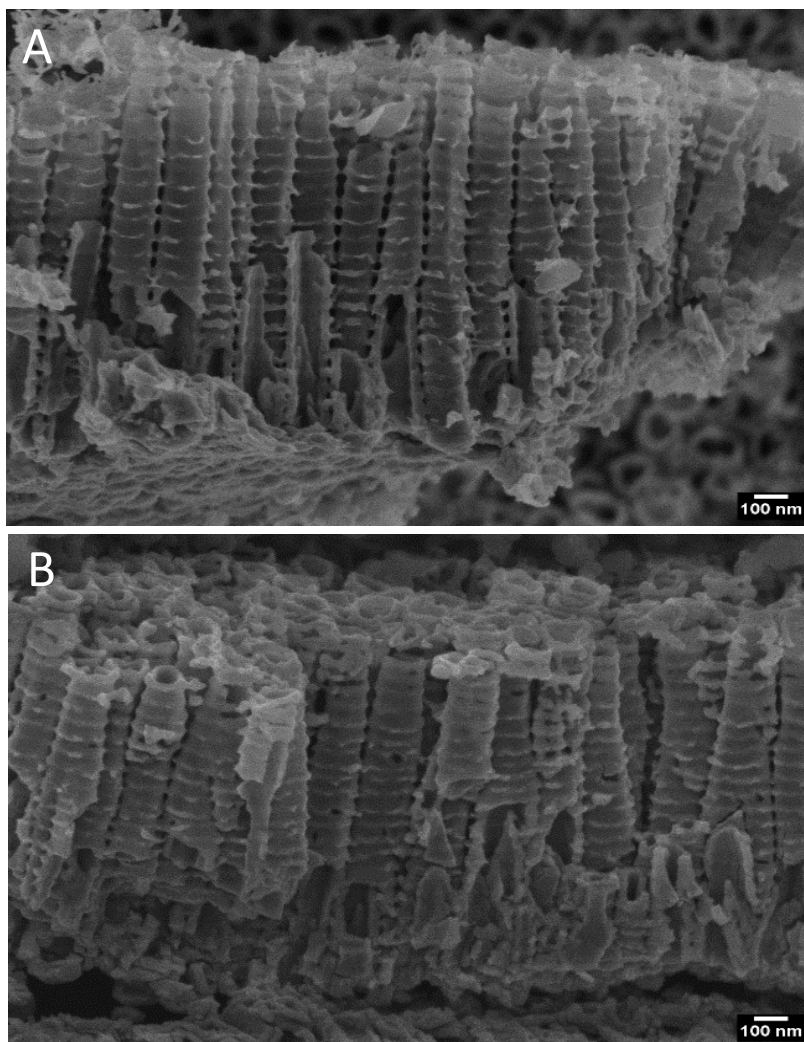
A Figura 37 (A) apresenta imagens de MEV-FEG dos TiO_2NT crescidos na placa de titânio de forma auto organizada, e as imagens (B) a (E) da Figura 37 mostram a evolução do revestimento homogêneo ao redor das paredes dos TiO_2NT com o aumento de tempo de polimerização da dopamina que foi de 2, 4, 6 e 8 horas de reação, respectivamente. Pode-se notar pelas imagens de microscopia que o revestimento de PDA não modificou a morfologia dos nanotubos e que nos primeiros tempos de polimerização o depósito de polidopamina ainda é discreto e localizado, tendo pouca diferença no espessamento das paredes dos nanotubos e consequentemente na diminuição do diâmetro médio dos nanotubos. As imagens na Figura 38 (A) e (B) mostram a visão de um corte transversal dos nanotubos, onde é possível ver que os nanotubos revestidos de PDA (B) apresentam uma maior espessura e “anéis” mais homogêneos, além de diâmetros internos menores do que os nanotubos de TiO_2 sem modificação (A). O comprimento dos nanotubos foi levemente afetado pelo revestimento de PDA, observando-se na Figura 38 (A) que os TiO_2NT apresentam um comprimento médio de 1084 nm, enquanto que em (B), após 8 horas de polimerização a média do comprimento dos nanotubos dos TiO_2/PDA foi de 1014 nm.

Figura 37. Imagens de MEV-FEG dos TiO₂NT (A) em vários tempos de revestimento com PDA, B) 2, C) 4, D) 6 e E) 8 horas.



Fonte: autoria própria.

Figura 38. Imagem de MEV-FEG de corte transversal dos TiO_2NT (A) e com revestimento de PDA por 8 horas (B).



Fonte: autoria própria.

A Tabela 3, apresenta dados de diâmetro médio dos nanotubos e largura média das paredes dos nanotubos. Em 8 horas de reação de polimerização da dopamina, houve uma diminuição de $\approx 16\%$ do diâmetro médio dos nanotubos e um aumento de quase 3 vezes na espessura da parede dos nanotubos de TiO_2 , sugerindo que a polidopamina está sendo depositada sobre as paredes dos nanotubos de TiO_2 , previamente preparados.

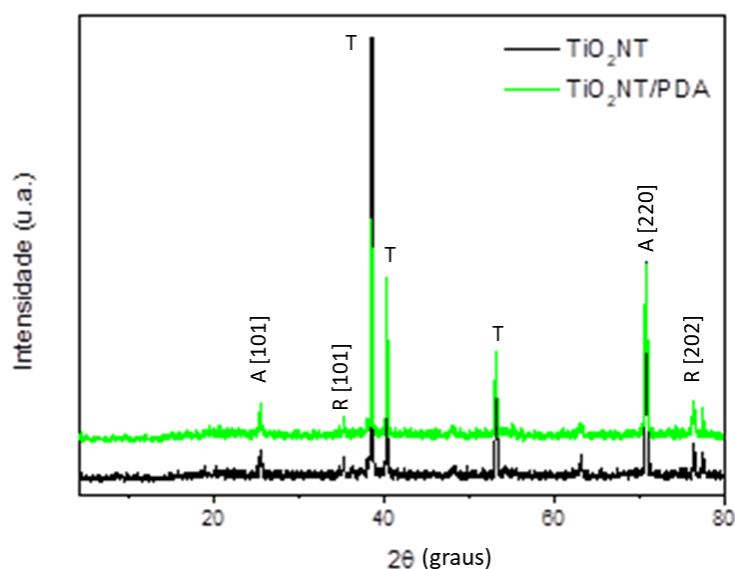
Tabela 3. Relação dos diâmetros médios internos e largura média das paredes dos TiO₂NT com diferentes tempos de revestimento com PDA.

Imagem na Fig.	Eletrodo	Diâmetro médio interno dos nanotubos (nm)	Largura média das paredes dos nanotubos (nm)
A	TiO ₂ NT	93,5	8,65
B	TiO ₂ NT/PDA 2H	81,9	11,9
C	TiO ₂ NT/PDA 4H	88,4	15,2
D	TiO ₂ NT/PDA 6H	83,8	16,4
E	TiO ₂ NT/PDA 8H	78,3	24,4

Fonte: autoria própria.

Os difratogramas de Raios-x (Figura 39) obtidos para TiO₂NT e TiO₂NT/PDA não apresentaram diferença significativa entre ambos os eletrodos, e os picos apresentados nos difratogramas são atribuídos a fase anatase após tratamento térmico de 450 °C de 25,2° (101), 48,2° (200), 54,3° (211) e 70,6° (220), picos da fase rutilo do TiO₂NT a 2θ de 35,3° (101) e 76° (202) (PERINI et al., 2018) e também foi possível identificar picos característicos do Ti metálico a 2θ de 40,3° (101) e 53° (102) (YANG; WANG; LI, 2008).

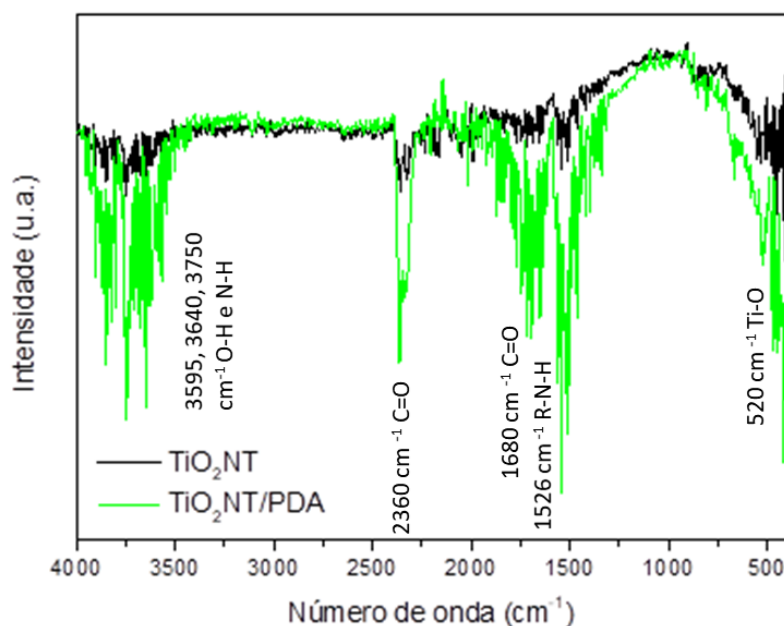
Figura 39. Difratogramas de Raios-X das amostras TiO₂NT (preto) e TiO₂NT/PDA (verde).



Fonte: autoria própria.

A Figura 40 compara os espectros de infra-vermelho obtidos para as amostras TiO₂NT e TiO₂NT/PDA, de modo a obter maiores informações sobre o revestimento de PDA sobre os nanotubos. O espectro obtido para TiO₂NT possui poucas regiões com bandas características, sendo que seu sinal é próximo do ruído do equipamento em função do filme fino da polidopamina. Porém pode-se perceber aumento em bandas de estiramento R-N-H, em 1526 cm⁻¹, bandas de estiramento em 1680 cm⁻¹, relacionada a C=O, bandas de estiramento em 3750 cm⁻¹, 3640 cm⁻¹ e 3595 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento O-H e N-H e em 2360 cm⁻¹, com estiramento C=O, atribuídos ao filme de polidopamina e a banda de absorção em 520 cm⁻¹, correspondente a vibração Ti-O (PERINI et al., 2019; YANG et al., 2020).

Figura 40. Espectros de Infravermelho obtidos para as amostras TiO₂NT (preto) e TiO₂NT/PDA (verde).

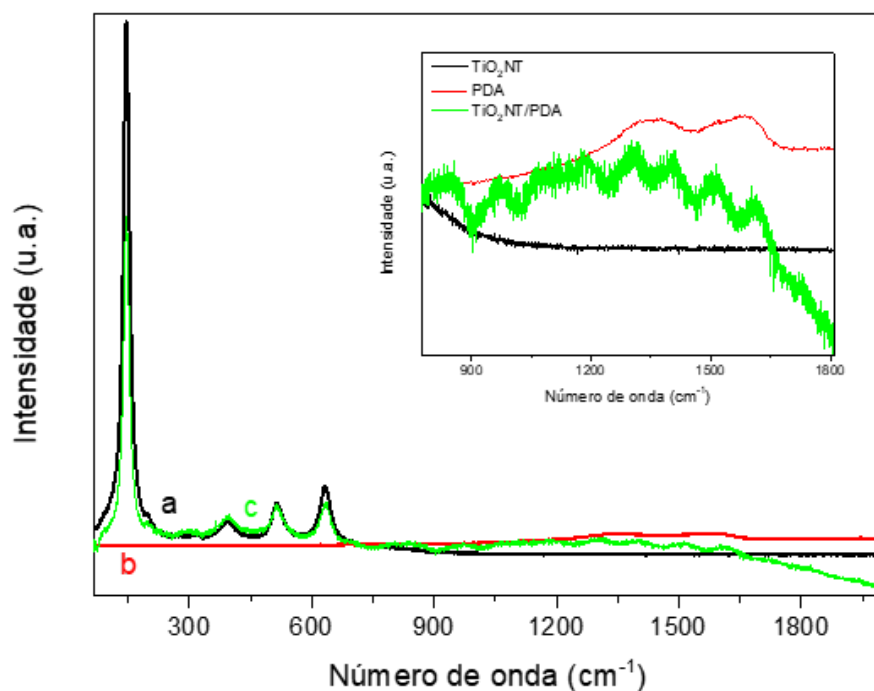


Fonte: autoria própria.

A Figura 41 compara os espectros Raman registrados para os eletrodos TiO₂NT, PDA e TiO₂NT/PDA com o intuito de obter evidências adicionais sobre a polimerização do monômero de dopamina sobre o eletrodo de TiO₂. Na imagem inserida como destaque na Figura 35, podemos ver a aproximação que é dada na região onde a PDA apresenta picos característicos em 1348 e 1598 cm⁻¹, atribuídos à formação de PDA. Desta forma, para o eletrodo

TiO₂NT/PDA houve um leve deslocamento na posição dos picos em 1315 e 1510 cm⁻¹. Os picos Raman característicos do TiO₂ também estão presentes tanto para o espectro do TiO₂NT quanto para TiO₂NT/PDA, em 144, 395, 515 e 635 cm⁻¹ (NAM et al., 2012).

Figura 41. Espectros Raman das amostras a) TiO₂NT, b) PDA e c) TiO₂NT/PDA. Imagem inserida: Aproximação da região onde PDA apresenta picos Raman.



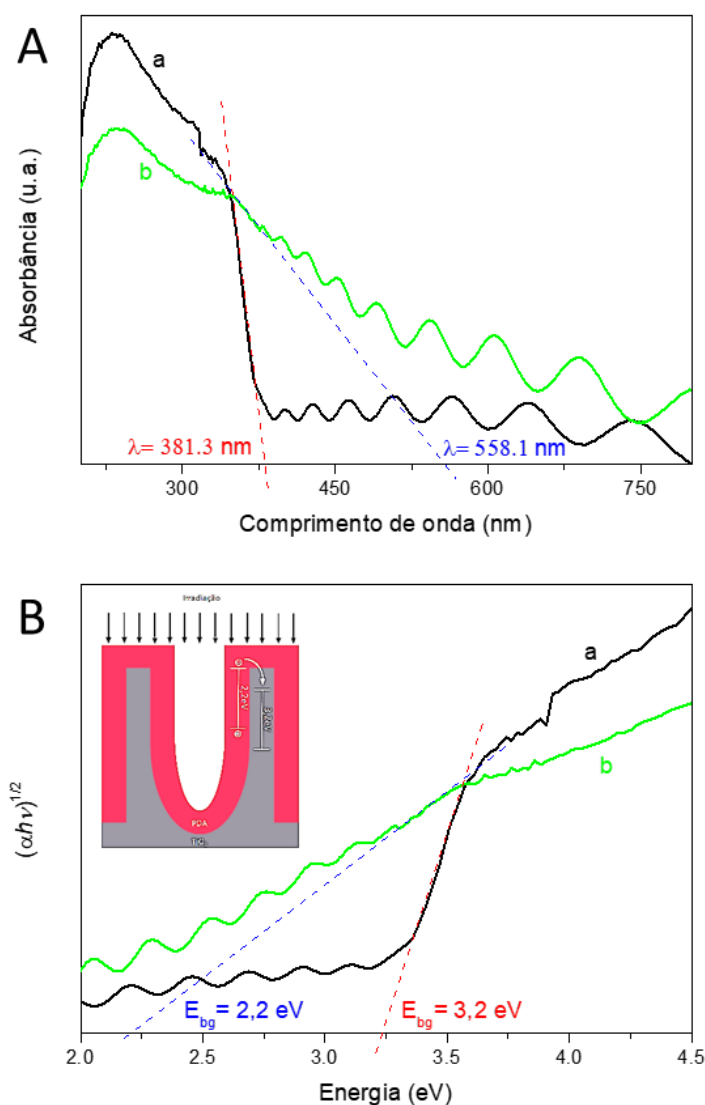
Fonte: autoria própria.

4.2.3.2. Propriedades Ópticas, fotoativas e na transferência de carga dos eletrodos de TiO₂NT-PDA

Os espectros de reflectância difusa do material foram adquiridos para ambos os eletrodos de TiO₂NT e TiO₂NT/PDA com o intuito de testar a fotoatividade do material e mostrados na Figura 42(A). Para isto foram construídos os gráficos de Tauc, usando a equação de Kubelka-Munk (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018) e os resultados mostrados na Figura 42 (B). A partir dos espectros, pode-se inferir que a presença de PDA nos nanotubos de TiO₂ aumentou a absorção óptica do eletrodo nas regiões do visível, (558 nm), enquanto para o eletrodo de TiO₂NT observa-se máxima absorbância em comprimento de onda de 381 nm.

Considerando, o gráfico de Tauc, observa-se que o valor de band gap dos materiais indicam valores ao redor de 3,2 eV para TiO₂NT para 2,2 eV para TiO₂NT/PDA, em concordância ao reportado por outros autores (LOGET et al., 2015; PERINI et al., 2019; TORQUATO et al., 2020). Este comportamento é ilustrado na inserção da Figura 42 (B).

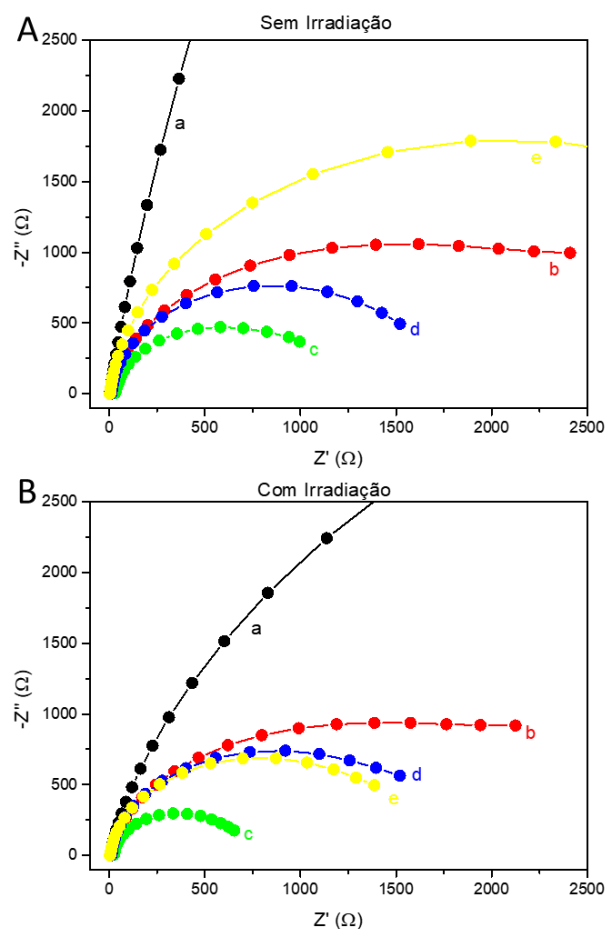
Figura 42. (A) Espectros de Absorção obtidos por Reflectância Difusa e (B) Gráfico de Tauc usando a aproximação de Kubelka-Munk para as amostras a) TiO₂NT e b) TiO₂NT/PDA. Inserção: representação esquemática do efeito da mudança da banda proibida em filmes de polidopamina sobre o eletrodo de Ti/TiO₂ sob irradiação.



Fonte: autoria própria e **Figura inserida:** adaptada de Loget (LOGET et al., 2015).

Para avaliar a influência da PDA na resistência de transferência de carga do material de TiO_2 modificado, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) usando Nyquist (PERINI et al., 2019). Os experimentos foram conduzidos em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo os eletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ os eletrodos de trabalho, um fio de platina como contra-eletródo e Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), como eletródo de referência em $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ como sonda eletroquímica em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ como eletrólito de suporte. A Figura 43 apresenta os gráficos de Nyquist com os espectros de impedância eletroquímica para os diferentes eletrodos em $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Ferri/Ferro em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$; Eletrodo puro de TiO_2NT e eletrodos de TiO_2 recobertos com filmes de diferentes espessuras formados em tempos diferentes de polimerização da dopamina entre 2 h a 8 h.

Figura 43. Gráfico de Nyquist mostrando os espectros de impedância eletroquímica para a) TiO_2NT , b) $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ 2h, c) $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ 4h, d) $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ 6h e e) $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ 8h, em (A) no escuro e em (B) sob irradiação da Luz UV da lanterna de LED. Faixa de Frequência: 10 kHz a 0,10 Hz, Amplitude: 0,01 Vrms e eletrólito 5 mmol L^{-1} Ferri/Ferro em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$.



Fonte: autoria própria.

De acordo com os gráficos na Figura 43, observa-se que quando os eletrodos foram irradiados com a luz UV, há uma diminuição nos semicírculos em todos os tempos de polimerização da PDA, sendo que em ambos os casos o eletrodo de TiO₂NT/PDA de 4 horas foi o que apresentou menor resistência à transferência de carga e o TiO₂NT, a maior resistência à transferência de carga. Esse dado corrobora com os resultados de reflectância difusa que indicam que superfícies de TiO₂ recobertos com PDA melhoram a fotoativação do material em região de maior comprimento de onda, mostrando maior mobilidade dos carregadores de carga na superfície do eletrodo. Desta maneira, a modificação de nanotubos de TiO₂ com polidopamina pode estar facilitar a transferência de elétrons e melhorar a absorção de luz pelo eletrodo, que quando irradiado com luz UV/Vis pode ampliar a região de fotoativação. A Tabela 4, mostra os valores de Resistência à transferência de carga (R_{ct}) dos eletrodos estudados. Os dados obtidos confirmam que a presença de filmes finos de polidopamina (até 4 h de polimerização) causa uma redução na resistência à transferência de carga. Esta diminuição está relacionada ao diâmetro do semicírculo, onde quanto menor este diâmetro, mais fácil é a transferência de elétrons do semicondutor para a sonda de ferricianeto/ferrocianeto (barreira Schottky melhorada). Confirmado pela diminuição dos valores de transferência de carga R_{CT} que diminuiu de aproximadamente 105 K Ω , para o eletrodo de Ti/TiO₂NT nu para 1,21 k Ω para o eletrodo Ti/TiO₂NT-PDA-4h, respectivamente sem irradiação incidida e para 0,709 k Ω para o mesmo eletrodo irradiado, o que mostra que a resistência à transferência de carga da junção Ti/TiO₂/PDA é menor em comparação com apenas Ti/TiO₂NT.

Tabela 4. Valores de Resistência dos eletrodos gerados no programa NOVA2.1 após simulação de circuito equivalente das curvas de impedância.

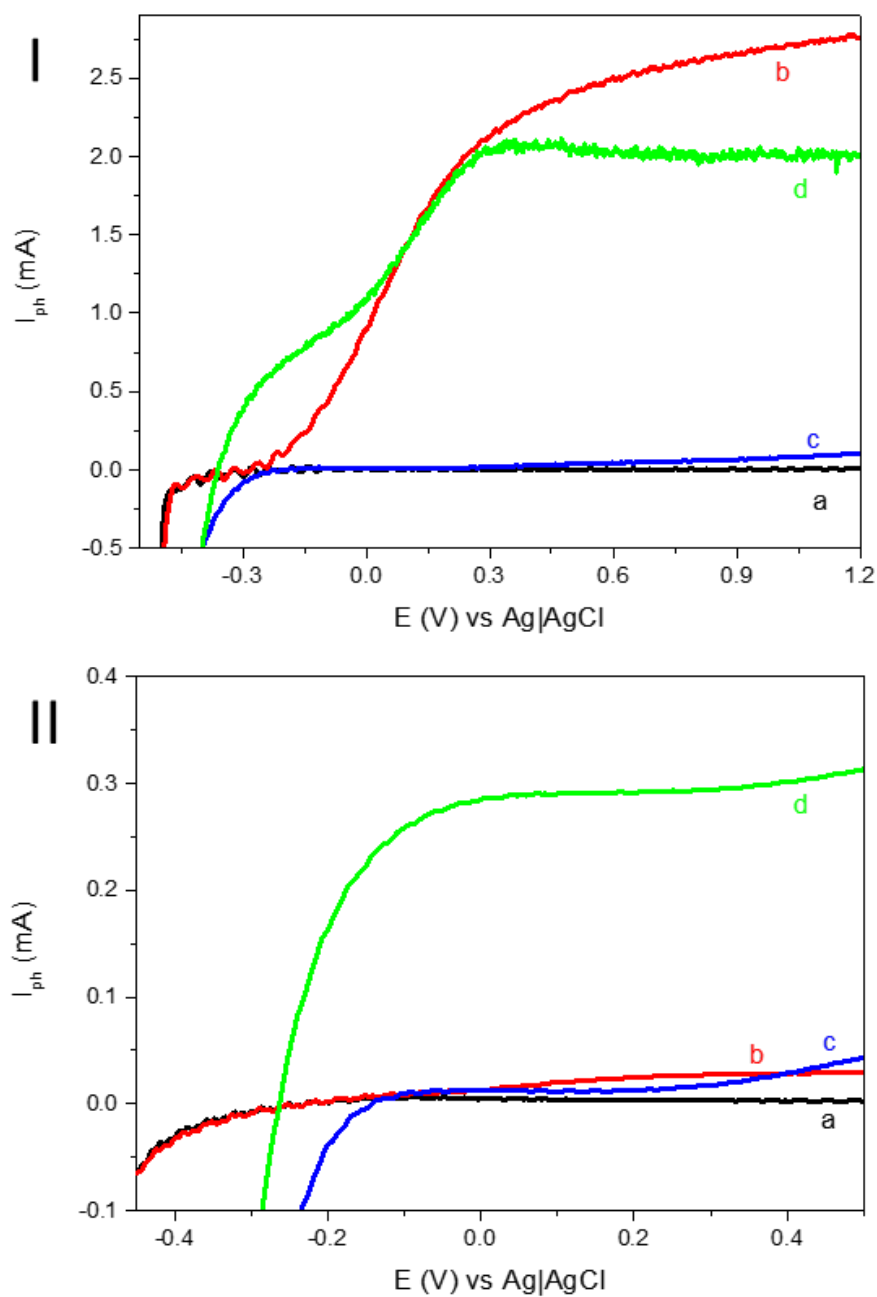
Eletrodos	Resistência (R _{ct} / K Ω)	
	Sem irradiação	Com irradiação
TiO ₂ NT		
	105	16,1
TiO ₂ NT/PDA		
2h	3,14	2,86
4h	1,21	0,71
6h	1,81	1,72
8h	4,08	1,62

Fonte: autoria própria.

A Figura 44 compara as curvas de fotocorrente (I_{ph}) vs potencial (E) utilizando as técnicas de Voltametria Linear (VL) para os eletrodos de TiO_2NT e TiO_2NT/PDA no escuro ou sob irradiação de luz com lâmpada de Xe (I) e lâmpada de LED UV (II). Os resultados indicam que sob irradiação com lâmpada de Xe (I) o eletrodo TiO_2NT obteve uma intensidade maior de fotocorrente comparado ao eletrodo TiO_2NT/PDA , isso se deve à alta intensidade e faixa de excitação na região do espectro que excita o TiO_2NT evitando a recombinação de cargas, entretanto, para o eletrodo TiO_2NT/PDA houveram dois possíveis fenômenos que contribuíram para menores valores de fotocorrente: primeiro, a presença de polidopamina formando um filme na superfície do TiO_2NT pode ter atrapalhado a irradiação de chegar nos nanotubos com maior eficiência, provocando a diminuição na fotocorrente; e segundo, alta excitação dos TiO_2NT presentes na superfície atuou na degradação da polidopamina diminuindo então a absorção em uma região espectral mais ampla. Em outros experimentos, foi possível perceber que a intensa energia luminosa provocada pela lâmpada de Xe incidida nos eletrodos “retirava” a polidopamina nas regiões expostas dos eletrodos e então o sinal de fotocorrente tendia a aumentar e igualar ao obtido com TiO_2NT . Todavia, esse perfil não foi encontrado quando luz de LED de lanterna comercial foi incidida, observa-se então uma maior fotoexcitação dos eletrodos de TiO_2NT/PDA , apresentando intensidade de fotocorrente mais elevada que a obtida pelo eletrodo TiO_2NT , quando submetidos a essa irradiação. Isto é, a irradiação com luz de LED UV ofereceu uma maior estabilidade e segurança para a integridade dos filmes de polidopamina formados nos eletrodos de TiO_2NT/PDA , além de que a faixa de emissão espectral dessa irradiação garantia uma absorção em comprimentos de onda UV-Vis. Observa-se ainda que no intervalo de potencial positivo não há nenhuma corrente tanto para TiO_2NT quanto para TiO_2NT/PDA na ausência de irradiação, conforme esperado para um semiconductor do tipo n. Mas, na região catódica o eletrodo de TiO_2NT/PDA apresenta uma pico de redução ao redor de -0.5 V, indicando que a polidopamina pode ser reduzida neste potencial, seguida da onda de evolução de hidrogênio em potencial mais negativo em ambos os eletrodos.

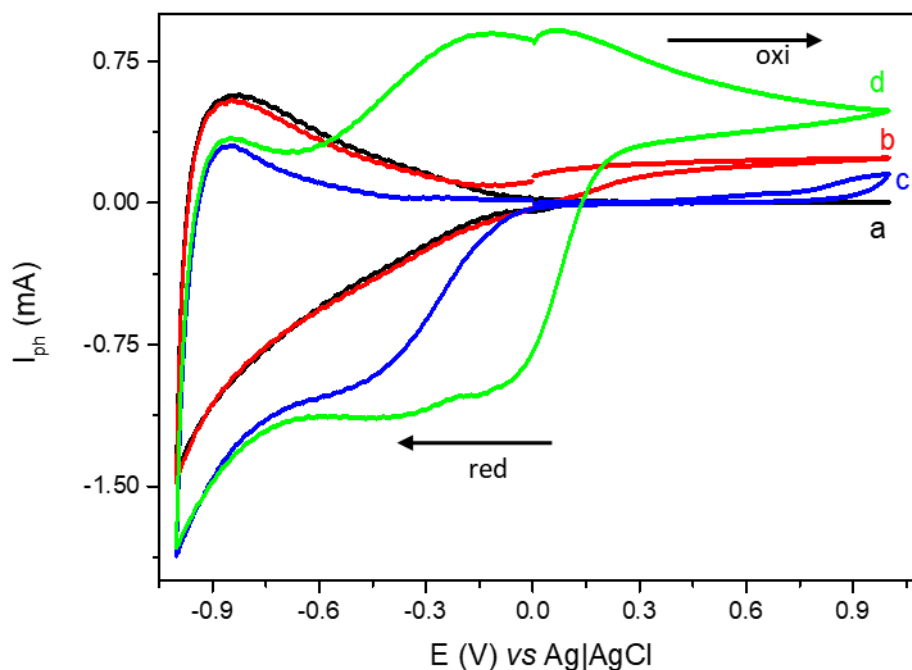
A Figura 45 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos TiO_2NT e TiO_2NT/PDA em Na_2SO_4 0,10 mol L⁻¹ em intervalo de potencial de varredura de -1,0 V a +1,0 V sob velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, na ausência e na presença de luz.

Figura 44. Curvas de Voltametria Linear para obtenção de Fotocorrente vs Potencial utilizando **I)** Lâmpada Xe 300W e **II)** LED UV para: a)TiO₂NT escuro, b)TiO₂NT irradiado, c) TiO₂NT/PDA escuro e d) TiO₂NT/PDA irradiado em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹.



Fonte: autoria própria.

Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de a) TiO₂NT no escuro, b) TiO₂NT irradiado, c) TiO₂NT/PDA no escuro e d) TiO₂NT/PDA irradiado com LED UV (lanterna) em 0,10 mol L⁻¹ Na₂SO₄, em faixa de potencial de -1,0 a +1,0 V, com início em 0,0 V $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura.



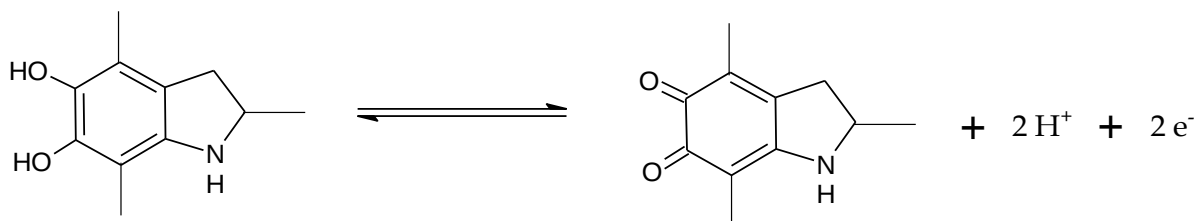
Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos indicam que sem irradiação não há fotocorrente nos voltamogramas para os eletrodos de TiO₂NT e TiO₂NT/PDA. No entanto, quando irradiados estes eletrodos apresentam a ocorrência de ondas acima de -0.2 V para o eletrodo de TiO₂, como esperado (curva vermelha). A curva obtida para o eletrodo de TiO₂NT/PDA quando irradiado (curva verde) apresenta a ocorrência de um par de picos com máxima intensidade em potencial de -0,12/+0,10 V e dois picos de redução na varredura reversa em potenciais de -0,12/ -0,37 V, respectivamente.

Estes dados indicam que provavelmente há a oxidação reversível dos grupos catecóis livres da polidopamina sobre o eletrodo fotoativado, de acordo com o esquema de reação redox apresentado na Figura 46. Isto é, este comportamento é indicativo de que a polimerização da polidopamina ocorre preferencialmente pelos grupos amina, deixando livres os grupos catecóis na superfície do eletrodo para reagir com o analito. Além disto, quando a PDA é

fotossensibilizada pela irradiação UV-Vis, os grupos funcionais dos catecóis presentes na superfície são oxidados a função quinona e de forma reversível na superfície do eletrodo.

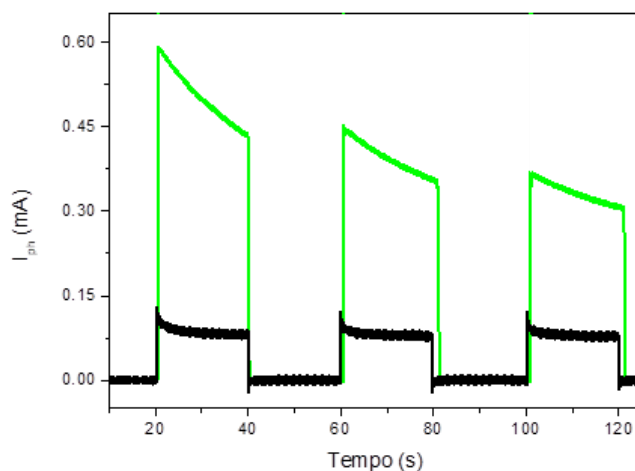
Figura 46. Reação redox reversível envolvendo os grupos hidroxila a cetonas presentes nos filmes de polidopamina sobre o eletrodo de Ti/TiO₂ fotoativado.



Fonte: adaptado de Amiri (AMIRI et al., 2016).

A seguir investigou-se o monitoramento da fotocorrente gerada para eletrodos de TiO₂NT (linha preta) e TiO₂NT/PDA (linha verde) irradiado com luz de LED UV em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ usando medidas de cronoamperometria no modo on (irradiado) e off (escuro) sob potencial fixo de +0.25 V no intervalo de tempo de 125 s e três ciclos sucessivos (Figura 47).

Figura 47. Cronoamperogramas no modo on (irradiado) e off (escuro) registrando fotocorrente gerada sob potencial fixo de +0.25V no intervalo de tempo de 20 s com irradiação e 20 s no escuro. Registro sucessivo de 3 ciclos no intervalo de tempo 120s para: c) TiO₂NT (linha preta) e d) TiO₂NT/PDA (linha verde) irradiado com luz de LED UV em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹.



Fonte: autoria própria.

Os resultados mostram que sob irradiação UV (*on*) a corrente aumenta rapidamente tanto no eletrodo de TiO_2 como no eletrodo de TiO_2PDA mostrando que sob potencial de +0.25 ambos os eletrodos apresentam separação de cargas na superfície do eletrodo. O aumento de fotocorrente ocorre porque sob irradiação UV-Vis em ambos os eletrodos há promoção dos elétrons da banda de valência (e^-) para a banda de condução, que por sua vez podem alcançar o contra eletrodo. Deste modo na banda de valência os buracos (h^+) são gerados a partir da fotoexcitação de TiO_2 e TiO_2/PDA . No entanto, a corrente é maior nos eletrodos de TiO_2/PDA . De acordo com a literatura, o revestimento do PDA no TiO_2NT , um polímero catecolamínico, pode conferir ao eletrodo um sistema de elétrons π conjugados estendido capaz de absorver em um amplo espectro, incluindo a luz visível, além de oferecer alta mobilidade de portadores de carga (LOGET et al., 2015). As composições químicas e propriedades ópticas dos filmes finos de PDA faz com que o polímero atue também como sensibilizador fotônico nos nanotubos de TiO_2NTs (YE; ZHOU; LIU, 2011). Além disso, os grupos catecol podem atuar como plataforma de ancoragem eficaz, capaz de ligar o material sensibilizante a superfícies de interesse analítico com alta densidade e força de ligação, levando a uma mudança no gap do semicondutor (TORQUATO et al., 2020).

Deste modo, a PDA amplia a atividade fotocatalítica do TiO_2 intensificando a resposta fotoeletroquímica do eletrodo. Consequentemente, a fotocorrente gerada no eletrodo de TiO_2 é aproximadamente 5 vezes maior no eletrodo modificado com PDA, mostrando que o processo de separação de cargas é mais efetivo do que no eletrodo sem modificação. Sob potencial constante observa-se que no tempo de 30s há um ligeiro decréscimo de corrente, refletindo que há um processo de transferência de carga que diminui o sinal da corrente vs tempo sob potencial fixo.

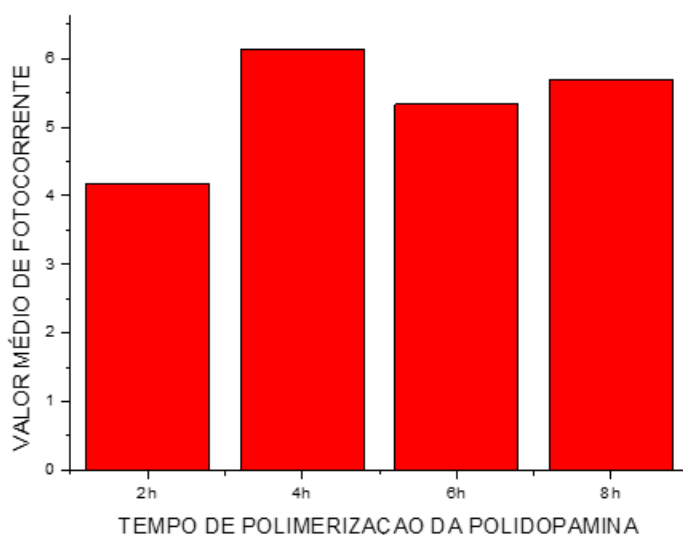
Estes resultados indicam que o uso da PDA como revestimento do eletrodo de TiO_2 pode ser uma excelente ferramenta para construção do sensor fotoeletroquímico, com alta resposta de fotocorrente. Deste modo, investigou-se a seguir a otimização do eletrodo, testando-se o efeito de alguns parâmetros inerentes da fotoeletroquímica capazes de influenciar na eficiência de fotoativação do sensor, tais como potencial aplicado, fonte de irradiação e eletrólito de suporte.

4.2.4. Otimizações dos parâmetros para aplicação do sensor

4.2.4.1. Formação do filme fino de polidopamina

Conforme descrito previamente, a polimerização da dopamina na superfície do eletrodo de TiO_2 pode ser influenciada pelo tempo de polimerização da dopamina e o nível de agitação da suspensão de polimerização utilizando medidas de cronoamperometria no modo *on* (irradiação com LED UV) e *off* (escuro) registrando fotocorrente gerada sob potencial fixo de +0.25V no intervalo de tempo de 30 segundos em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . A Figura 48 apresenta o efeito do tempo de polimerização sobre a relação das fotocorrentes geradas para os eletrodos TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$.

Figura 48. Efeito do tempo de polimerização para formação do filme de polidopamina em relação à fotocorrente gerada para o eletrodo produzido em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} irradiado por LED UV.

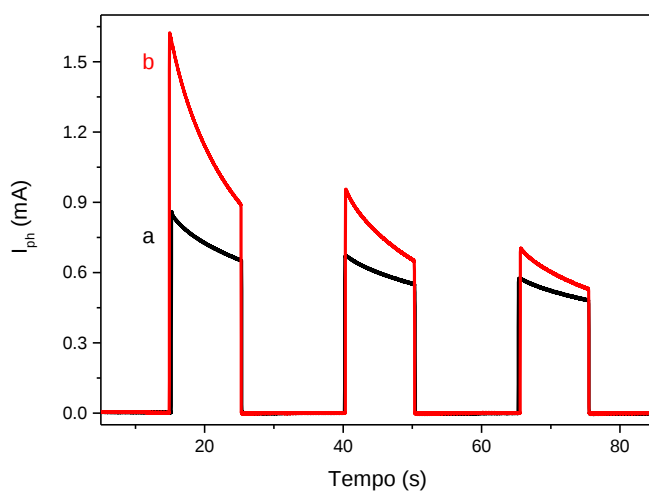


Fonte: autoria própria.

Os resultados mostram um aumento significativo de fotocorrente no eletrodo de nanotubos de TiO_2 recobertos por polidopamina até 4 horas. Por outro lado, estes valores diminuem ligeiramente e se tornam constantes em tempos maiores. Esses dados corroboram com os demais resultados obtidos nas caracterizações feitas onde o tempo de 4 horas apresentou resultados melhores aos demais tempos de revestimento do eletrodo com polidopamina, onde se verificou filmes com espessura adequada para maior velocidade de transferência de carga nas medidas de impedância.

Com o intuito de se obter filmes mais finos e homogêneos pelo controle cinético da reação investigou-se a seguir o efeito da agitação da suspensão na polimerização. Dois níveis de agitação do sistema foram avaliados, agitação magnética intensa, com formação de vórtex e uma agitação magnética mais branda sem formação de vórtex. Os resultados são apresentados na Figura 49. Os cronoamperogramas mostram que a intensidade das fotocorrentes é maior para formação de filme de PDA com branda agitação. Também foi observado que as fotocorrentes obtidas após o terceiro 3º ciclo on/off há maior reprodutibilidade das curvas para medidas seguidas de 3 eletrodos usando mesmo protocolo de agitação, e foi adotado nas medidas seguintes. Isto é, escolheu-se a seguir, preparar filmes com níveis de agitação mais brandos, em tempos de 4 horas de polimerização, sem a formação de vórtex, e as fotocorrentes foram registradas após o terceiro ciclo.

Figura 49. Cronoamperogramas registrados para medidas de fotocorrente entre eletrodos de TiO_2/PDA preparados em níveis de agitação diferentes durante o processo de polimerização da dopamina, a) uma agitação mais intensa com formação de vórtex (linha preta) e b) uma agitação mais branda sem formação de vórtex (linha vermelha).



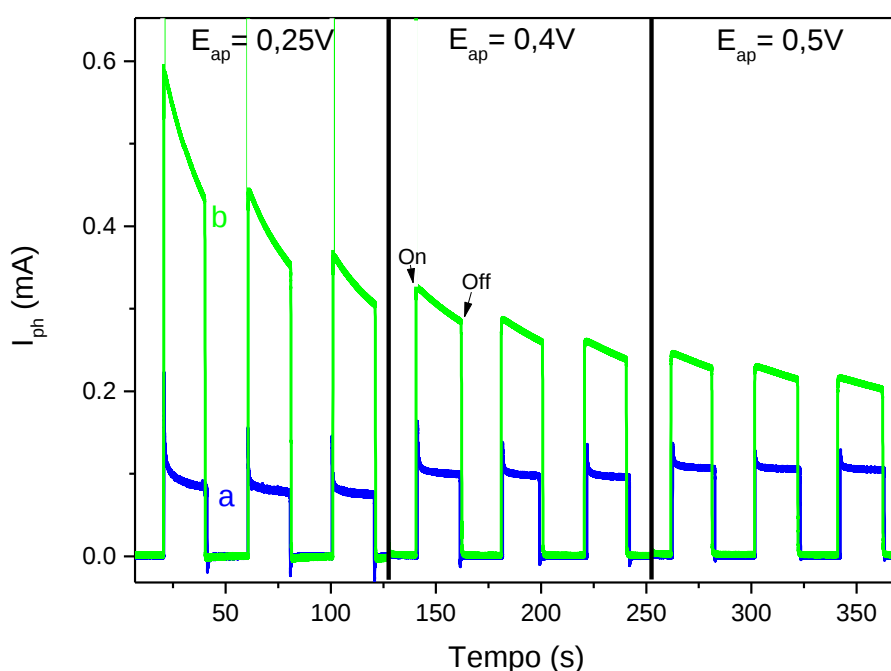
Fonte: autoria própria.

4.2.4.2. Efeito do potencial aplicado

Inicialmente investigou-se o efeito do potencial aplicado sobre o sinal da fotocorrente vs tempo em medidas de cronoamperometria utilizando ciclos *on/off* testando-se a reposta para os eletrodos TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{PDA}$ em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . Os ciclos *on/off* consistem em

3 ciclos consecutivos de *on* (liga o sistema de irradiação) e *off* (desliga o sistema de irradiação) sob potencial controlado de +0,25 V, +0,40 V e +0,50 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), usando como fonte de irradiação uma lanterna de LED UV. Os resultados são mostrados na Figura 50.

Figura 50. Cronoamperograma de fotocorrente vs tempo sob potencial de 0,25V, 0,40V e 0,50 V em ciclos consecutivos de *on* e *off*. Eletrodos de a) TiO₂NT e b) TiO₂NT/PDA irradiado com luz LED UV em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹.



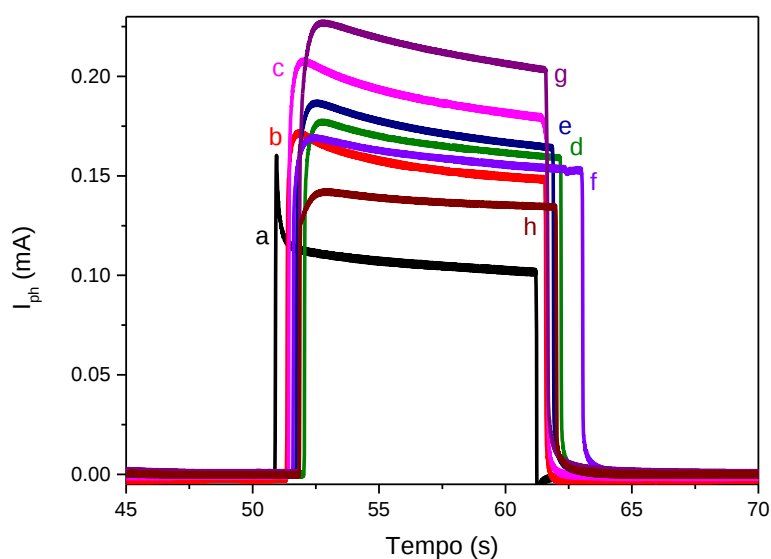
Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos mostram que para o eletrodo de TiO₂, os valores de fotocorrente tem um leve aumento conforme há um aumento de potencial aplicado. Porém, para o eletrodo de TiO₂NT/PDA irradiado com luz LED UV, maior valor de corrente é observada para menores valores de potencial, com máxima eficiência em potencial de +0,25 V. No entanto, o segundo ciclo após a primeiro registrado sob luz observa-se uma perda de ao redor de 30% na intensidade de corrente.

Considerando que os estudos de voltametria cíclica apresentados previamente mostraram a ocorrência de dois picos de redução e dois picos de oxidação, referentes à reações redox dos grupos C-OH (catecol) a C=O (quinonas), da PDA, foi investigado o efeito de uma

pré-oxidação do filme antes do registro do sinal de fotocorrente por cronoamperometria. Isto é, foi estudado a possível regeneração do sinal analítico aplicando-se como etapa intermediária a pré-redução do filme antes do novo registro de fotocorrente com o intuito de restaurar os grupos –OH do filme superficial. A Figura 51 mostra a fotocorrente para TiO₂NT/PDA: b) após primeiro uso; aplicando potencial de redução de -0,2V por 300 segundos c) sem irradiação e d) com irradiação; aplicando potencial de redução de -0,4V 300 segundos e) sem irradiação e f) com irradiação; aplicando potencial de redução -0,4 V e de oxidação de 0,25V por 200 s (100 s para cada potencial) g) sem irradiação e h) com irradiação, antes de cada medida, em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ e utilizando irradiação da luz LED UV. Observa-se nesta Figura 51 melhora significativa da estabilidade do sinal fotoeletroquímico, se entre cada medida houver a aplicação de potencial de redução para regeneração do sinal. Em 5 ciclos consecutivos observa-se a perda de apenas 10% do sinal inicial, e uma boa estabilidade da fotocorrente durante os 30 s de medida. Dessa forma, optou-se por investigar o desenvolvimento do sensor sob potencial de +0,25 V, mas com etapa intermediária de potencial de -0,4V antes do uso do eletrodo.

Figura 51. Cronoamperogramas relacionando do tempo de medida e a fotocorrente gerada. Em a) TiO₂NT, e os seguintes são os testes com o eletrodo de TiO₂NT/PDA: b) após primeiro uso; aplicando potencial de redução de -0,2V por 300 segundos c) sem irradiação e d) com irradiação; aplicando potencial de redução de -0,4V 300 segundos e) sem irradiação e f) com irradiação; aplicando potencial de redução -0,4 V e de oxidação de 0,25 V por 200 s (100 s para cada potencial) g) sem irradiação e h) com irradiação, antes de cada medida, em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ e utilizando irradiação da luz LED UV.



Fonte: autoria própria.

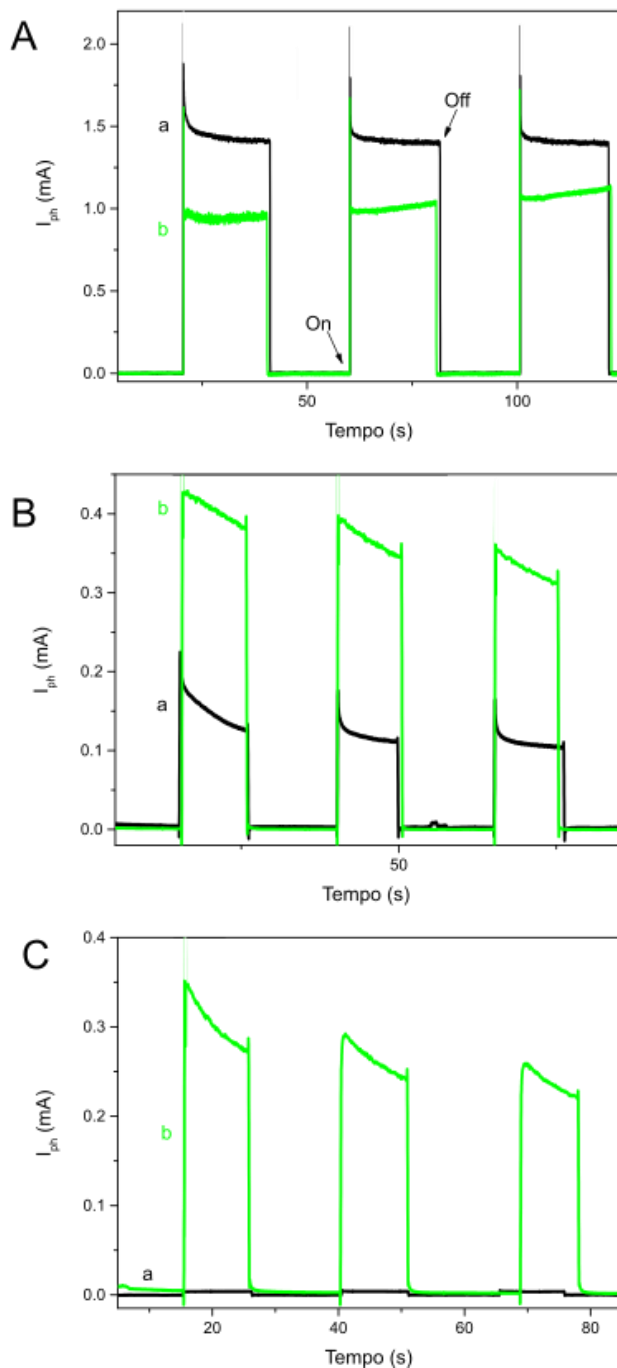
Deste modo, as medidas a seguir foram obtidas usando etapa prévia de limpeza eletroquímica do eletrodo aplicando-se potencial de -0.40V durante 50s antes da reutilização do eletrodo.

4.2.4.3. Efeito da irradiação

O efeito do sistema de irradiação sobre o sinal de fotocorrente vs tempo foi investigada por meio da cronoamperometria usando irradiação on/off comparando-se o desempenho de eletrodo de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ em Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} , sob as seguintes fontes de luz: LED 375 nm, lanterna LED UV, Lâmpada Xe 300 W da Oriel (Newport) com filtro de luz visível e simulador solar.

A Figura 52 apresenta cronoamperogramas comparando a aplicação de irradiação proveniente da Lâmpada de Xe 300 W (Figura 52(A)), com o filtro AM 1.5 que simula o espectro solar (Figura 52 (B)) e com o filtro para visível, com incidência apenas no UV (Figura 52 (C)), comparando o sinal de fotocorrente dos eletrodos TiO_2NT (curvas pretas) e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ (curvas verdes). Da análise da Figura 52, observa-se que de todas as curvas apresentadas para os eletrodos TiO_2NT (preto) e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ (verde), maior valor de fotocorrente é verificada para os sistemas de eletrodos irradiados com luz UV-Vis de alta potência, ou seja luz proveniente de lâmpada de Xe 300 W (Figura 52 (A)). No entanto, como o sistema está sendo irradiado com luz UV-Vis, com grande intensidade de emissão no UV verificou-se que o eletrodo promoveu perda de PDA, resultando em uma fotocorrente inferior à do TiO_2NT puro. Isto é indicativo de que o sistema respondeu prioritariamente à fotoativação do TiO_2NT , e a alta intensidade promoveu visível lixiviação da PDA da superfície do eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{NT-PDA}$.

Figura 52. Cronoamperogramas com diferentes sistemas de irradiação: **A)** Lâmpada Xe 300 W, **B)** Lâmp. Xe com filtro AM 1.5 Simulador Solar e **C)** Lâmp Xe com filtro para visível, onde a) TiO_2NT e b) $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$. $E_{\text{app}} = 0,25\text{V}$ em Na_2SO_4 $0,10\text{ mol L}^{-1}$.

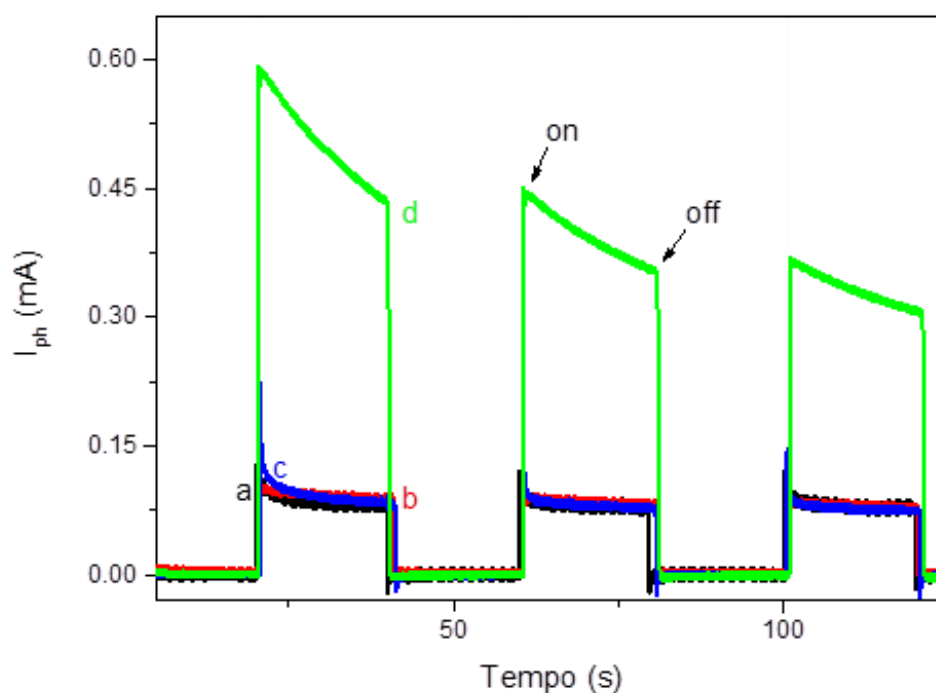


Fonte: autoria própria.

A Figura 53 mostra o efeito da irradiação com luz de LED UV (emissão com pico em 375 nm) e luz de LED UV de lanterna comercial (emissão de 360 a 450 nm) para os eletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$. Na Figura 53 para ambas irradiações de luz LED UV (faixa mais

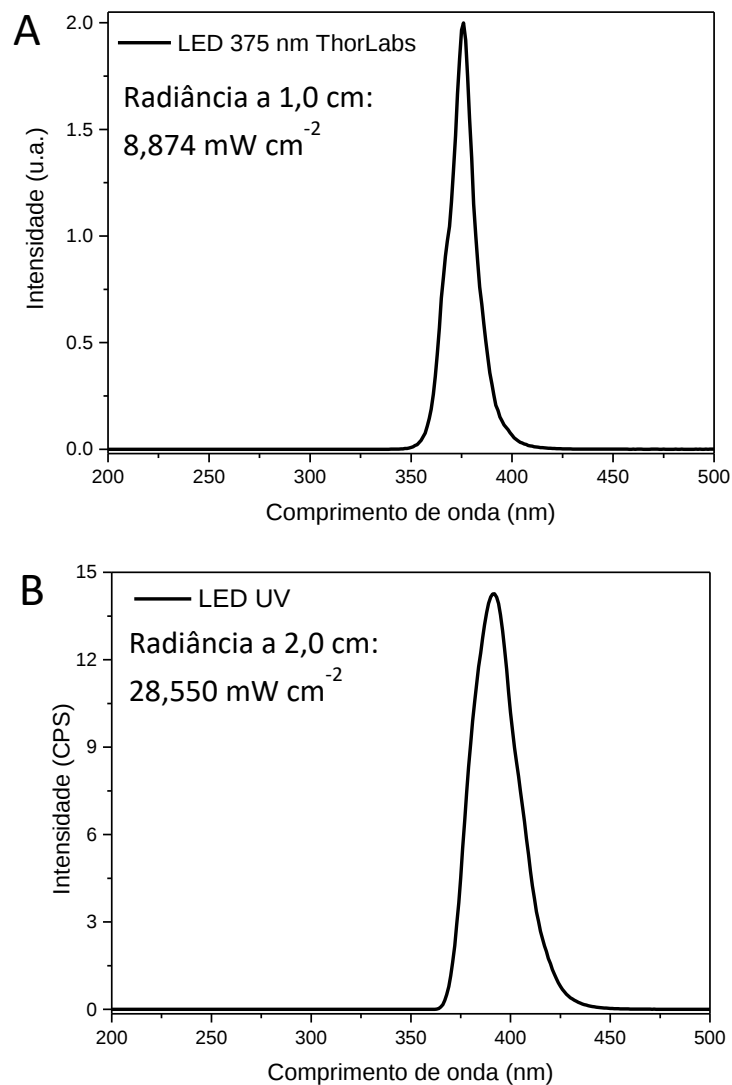
estreita de emissão e faixa mais larga), o eletrodo de TiO₂NT apresentou o mesmo perfil (curvas a e c). No entanto, a curva (b) apresenta o perfil de fotocorrente do TiO₂NT/PDA (quando irradiado em 375 nm) que apesar de absorver em uma faixa espectral mais larga do que o TiO₂NT, este tem preferência para regiões do visível, então não há mudanças significativas no perfil de fotocorrente, se assemelhando ao perfil do TiO₂NT puro. Já o eletrodo TiO₂NT/PDA irradiado com lanterna de LED UV (curva d), apresenta emissão na região acima de 400 nm, ou seja, a região do visível e isso contribui com o aumento expressivo da fotocorrente com relação ao TiO₂NT e com a irradiação de LED 375 nm. A Figura 54, mostra as faixas espectrais e os valores de irradiância em relação à distância da fonte de irradiação dos eletrodos, para LED UV 375 nm (Figura 54 (A)) e lanterna LED UV comercial (Figura 54 (B)).

Figura 53. Cronoamperogramas com sistemas de irradiação diferentes: LED 375 nm Thorlabs a)TiO₂NT e b) TiO₂NT/PDA; e LED UV lanterna comercial c)TiO₂NT e d) TiO₂NT/PDA. E_{app}= +0,25V em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹.



Fonte: autoria própria.

Figura 54. Espectro de emissão nas condições experimentais dos sistemas de irradiação LED UV: (A) LED UV 375 nm (Thorlabs) e da (B) lanterna de LED UV comercial.



Fonte: autoria própria.

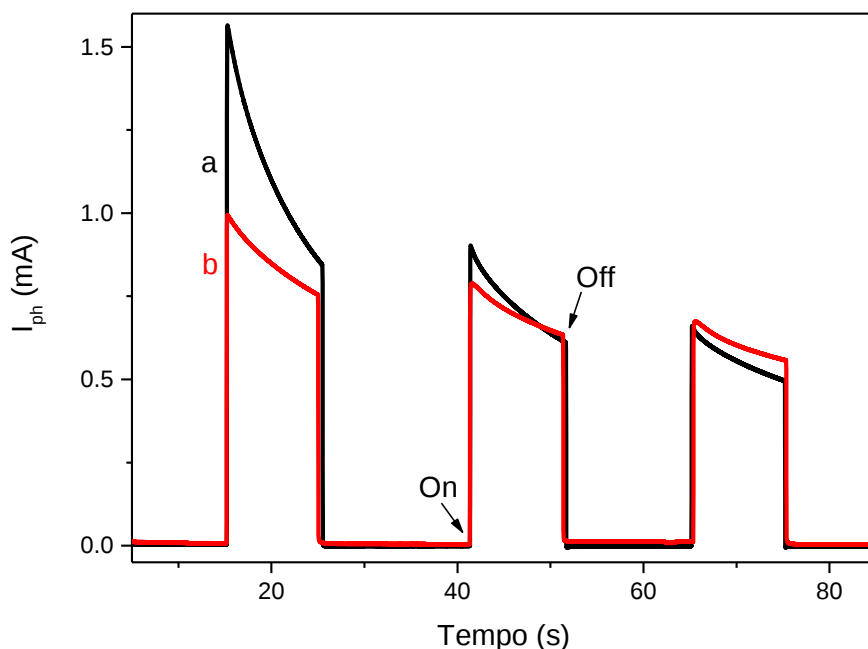
A análise dos dados obtidos com as lâmpadas de LED UV (comercial e com comprimento de onda específico), mostra que o sinal de fotocorrente para o eletrodo de TiO₂NT/PDA foi aproximadamente 5 vezes maior que o eletrodo de TiO₂NT. Também foram observados valores muito maiores de fotocorrente para a irradiação com a lanterna LED UV comercial que sob irradiação de LED 375 nm, isso se deve a radiância apresentada na Figura 54, do LED UV comercial ter valores muito superiores aos do LED 375 nm mesmo em uma distância maior de incidência sobre o eletrodo, outro fator se dá pelo LED UV comercial apresentar uma faixa de comprimentos de onda mais larga que o outro sistema LED, sendo

assim a PDA consegue absorver e fotoexcitar em uma faixa maior de energia. Considerando a facilidade do uso de LED, os bons resultados, maior segurança para o operador, pois é uma luz mais fria e prática durante os ensaios, pois é pequena, portátil e recarregável, utilizou-se nas medidas a seguir a irradiação da lanterna comercial LED UV.

4.2.4.4. Efeito do eletrólito de suporte empregado

A seguir foram testados dois eletrólitos de suporte Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} e tampão fosfato salino (PBS) 0,10 mol L^{-1} em valores de pHs próximos ao neutro; 6,5 e 7,0, respectivamente. Para testar sua influência na fotocorrente do sistema utilizou-se irradiação da LED UV da lanterna comercial e eletrodo $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$. Como a aplicação do sensor é voltada para matrizes aquosas naturais (água tratada e água de rio), sem intenções de correção de pH, os eletrólitos estudados foram escolhidos apenas para reforçar a força iônica da solução e facilitar a mobilidade eletrônica. A escolha do tampão PBS a outros tampões se deve por ser amplamente utilizado em matrizes biológicas, mesmo que o sistema não tenha apresentado variações nos valores de pH durante as medidas. Porém, a escolha do Na_2SO_4 como eletrólito de suporte já havia sido estudada no grupo e segundo Zanoni (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003) a contribuição deste eletrólito confere ao sistema a transferência de e^- para a banda de condução enquanto que os h^+ eram gerados por OH^- . Enquanto que utilizando outros eletrólitos contendo íons Cl^- ou NO_3^- poderiam sofrer oxidação e contribuir com possíveis reações de degradação do analito dependendo do potencial aplicado. A Figura 55 apresenta curvas de cronoamperometria em ciclos *on/off* que relacionam o tempo de medida vs fotocorrente gerada pelo eletrodo estudado frente aos eletrólitos de suporte acima mencionados.

Figura 55. Cronoamperogramas mostrando o efeito do eletrólito sobre a fotocorrente gerada pelo eletrodo $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ em ciclos *on/off*, nos eletrólitos de suporte: a) Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (linha preta) e b) Tampão fosfato salino (PBS) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, (linha vermelha).



Fonte: autoria própria.

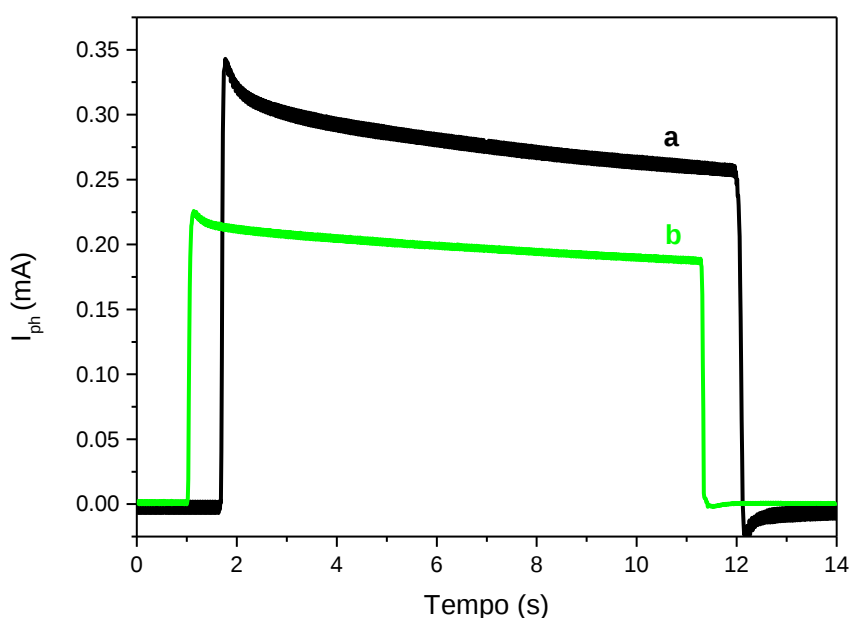
Os resultados obtidos mostram que para o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ há uma expressiva diferença na fotocorrente gerada no primeiro ciclo *on/off* onde o eletrólito de suporte de Na_2SO_4 foi superior, porém ao longo dos ciclos houve uma maior diminuição de fotocorrente com relação ao PBS e ao fim do ciclo não houve diferença significativa entre ambos. Dessa forma, o uso do Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi mantido para os testes posteriores.

4.2.5. Aplicação do sensor

Inicialmente, testou-se o desempenho analítico do sensor fotoeletroquímico sob condições otimizadas do meio eletrolítico ($0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$), pH (6.5), potencial aplicado ($E_{apl} = +0,25 \text{ V}$), regeneração da superfície do sensor entre as medidas de potencial de $-0,40 \text{ V}$ durante 60 s (ciclo de oxidação e redução para recuperação dos grupamentos), e irradiação com lanterna comercial LED UV na ausência e presença de desetilatrastina (DEA). O resultado é apresentado na Figura 56. A análise das curvas obtidas indica que há uma clara inibição da intensidade de fotocorrente quando o analito está presente em relação a corrente original do

sensor sem DEA. Considerando a estrutura química de DEA, observa-se a ocorrência de um grupo amina com $p_{ka} = 3,7$. Considerando que em meio aquoso de pH ao redor de 6,5 o grupo catecol da PDA encontra-se na forma protonada, enquanto que a desetilatrastina encontra-se na forma não protonada pode então ocorrer interação entre grupo amino da desetilatrastina com o grupo catecol do filme. Esta interação possivelmente diminui a fotoativação da PDA, diminuindo sensivelmente a resposta do sensor fotoeletroquímico que depende das cargas geradas e separadas quando sob irradiação.

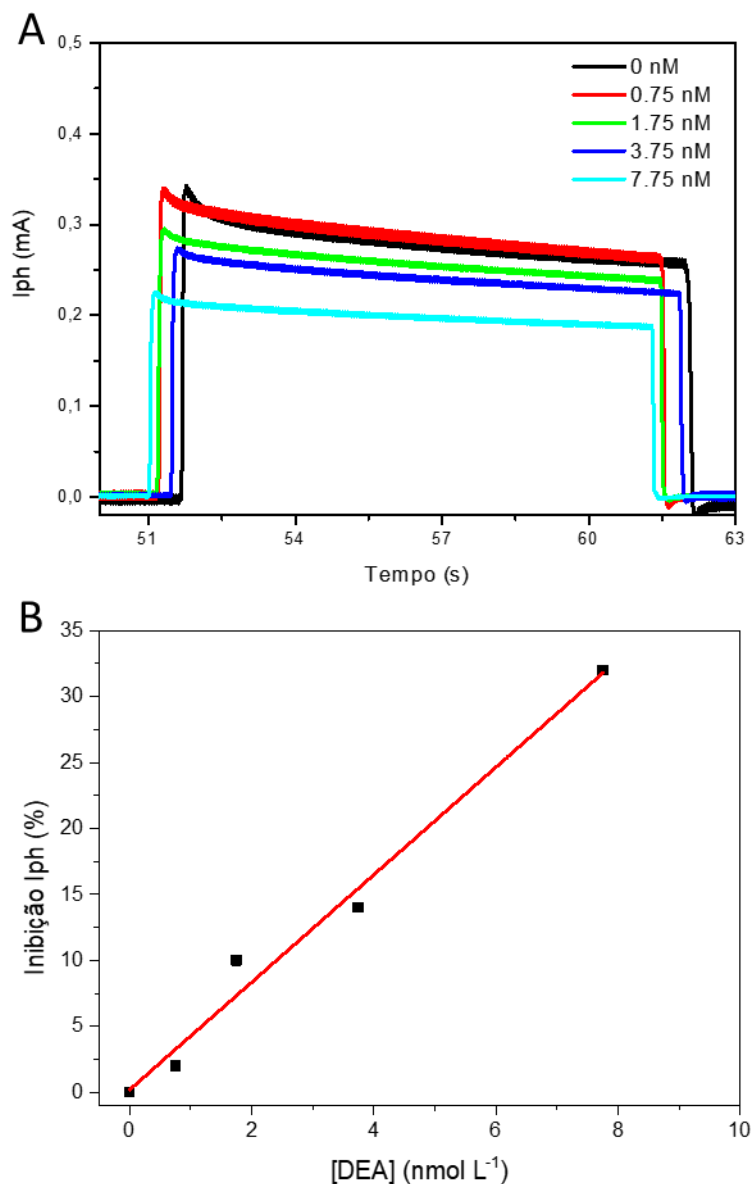
Figura 56. Cronoamperograma ciclo *on/off* para o eletrodo de Ti/TiO₂/PDA antes (a) e após (b) adição do pesticida em concentração de 7,75 nmol L⁻¹ de DEA em 0,10 mol L⁻¹ Na₂SO₄.



Fonte: autoria própria.

A seguir investigou-se a possibilidade de se construir uma curva analítica para o sensor TiO₂NT/PDA quando exposto a diferentes concentrações de DEA. A Figura 57 apresenta os cronoamperogramas (A) registrados antes e após adição de 0,75 nmol L⁻¹ a 7,75 nmol L⁻¹ de DEA em 0,10 mol L⁻¹ Na₂SO₄ expondo o sensor a medidas cíclicas onde a luz era irradiada no sistema e desligada após 10 s (ciclos *on/off*, respectivamente) sob potencial constante de +0,25 V e a Figura 57 (B) apresenta dos dados da construção da curva analítica em função da concentração de DEA em em faixa de concentração de 0,75 nmol L⁻¹ a 7,75 nmol L⁻¹ de DEA vs inibição da fotocorrente em porcentagem.

Figura 57. (A) Cronoamperogramas em ciclos *on/off* para o eletrodo de TiO₂NT/PDA em 0,10 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e potencial de +0.25 V, antes (curva preta) e após adição do herbicida em concentração entre 0,75 a 7,75 nmol L⁻¹ DEA. **(B)** Curva analítica obtido para inibição de fotocorrente (%) do sensor fotoeletroquímico para as mesmas concentrações de DEA em (A).



Fonte: autoria própria.

Uma correlação linear entre a resposta de inibição de fotocorrente e a concentração de DEA foi obtida no intervalo de 0,75 a 7,75 nmol L⁻¹, que pode ser descrita pela equação: $I_{ph} (\%) = 0,19 (\pm 1,21) + 4,07 (\pm 0,31) [DEA] (\text{nmol L}^{-1})$ $r^2 = 0,98$. A partir da equação estimou-se os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) usando a seguinte correlação: $LD = 3Sd/b$ e $LQ = 10Sd/b$, onde Sd é o desvio padrão da resposta da curva e b é o coeficiente angular da curva analítica. Desta maneira os valores encontrados para LD e LQ foram 0,89 e 2,98 nmol L⁻¹.

¹, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que o sensor fotoeletroquímico apresenta alta detectabilidade de DEA.

O desempenho do sensor FEQ foi comparado com outros trabalhos na literatura para determinação de DEA ou atrazina (ATZ), já que são escassos trabalhos específicos para determinação de DEA e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação do método desenvolvido neste trabalho com outros métodos analíticos descritos na literatura.

Método/material	Analito	Faixa Linear (nmol L ⁻¹)	LD (nmol L ⁻¹)	Fonte:
Cromatográfico	ATZ	9,3 - 463	2,32	(PENG et al., 2007)
MEFL-CLAE ¹	DEA	13 - 800	4,26	
Eletroquímico				
ANCO/ECV ²	ATZ	2,32 - 464	1,39	(DURAI; BADHULIKA, 2020)
El. Diamante-B ³	ATZ	50 - 40000	10	(ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013)
NTCMC ⁴	ATZ	2320 – 92700	1390	(TORTOLINI et al., 2016)
ECV/BMIMNTF ₂ /ZnTRP ⁵	ATZ	212 - 2500	230	(CALFUMÁN et al., 2019)
FEQ TiO ₂ NT/PDA	DEA	0,75 – 7,75	0,89	Presente trabalho

Fonte: autoria própria.

¹MEFL-CLAE – Micro-extração fase líquida – CLAE.

² ANCO/ECV – Al₂NiCoO₅/Eletrodo de carbono vítreo.

³ El. Diamante – B – Eletrodo de diamante dopado com Boro.

⁴ NTCMC – Nanotubos de carbono com multi camadas

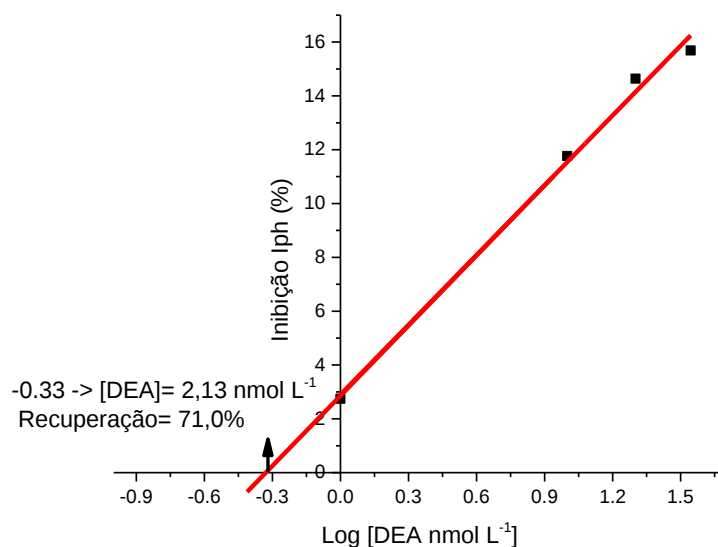
⁵ ECV/BMIMNTF₂/ZnTRP – Eletrodo de carbono vítreo/ tetraarutenato metaloporfirina Zn (II)e 1-butyl- 3- metilimidazol bis (trifluorometilsulfonil) imida.

Os resultados apresentados na Tabela 5, comparam o desempenho do método aqui proposto com outros métodos da literatura na determinação de DEA ou ATZ, e pode-se

perceber que o método aqui proposto apresentou um limite de detecção muito baixo comparados com os demais sensores eletroquímicos e com a técnica de cromatografia líquida.

A potencialidade do método foi ainda analisada testando a recuperação da metodologia em amostras de água de tratada (coletada da torneira). Um volume de 50 mL de água tratada foi adicionado uma quantidade corrigida de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, e contaminados propositalmente com $3,00 \text{ nmol L}^{-1}$ de DEA. A seguir o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ foi inserido na amostra e os cronoamperogramas registrados frente a adição de padrão de soluções de DEA em concentrações de $10,0$, $20,0$, $35,0 \text{ nmol L}^{-1}$. Os resultados obtidos da curva de adição de padrão são mostrados na Figura 58.

Figura 58. Curva de adição de padrão relacionando a inibição de Iph (%) e a concentração do Log [DEA] nmol L^{-1} em solução Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ preparado com amostra de água de torneira (pH 7,0) e sucessivas adições de padrão DEA nas concentrações de $10,0$, $20,0$ e $35,0 \text{ nmol L}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

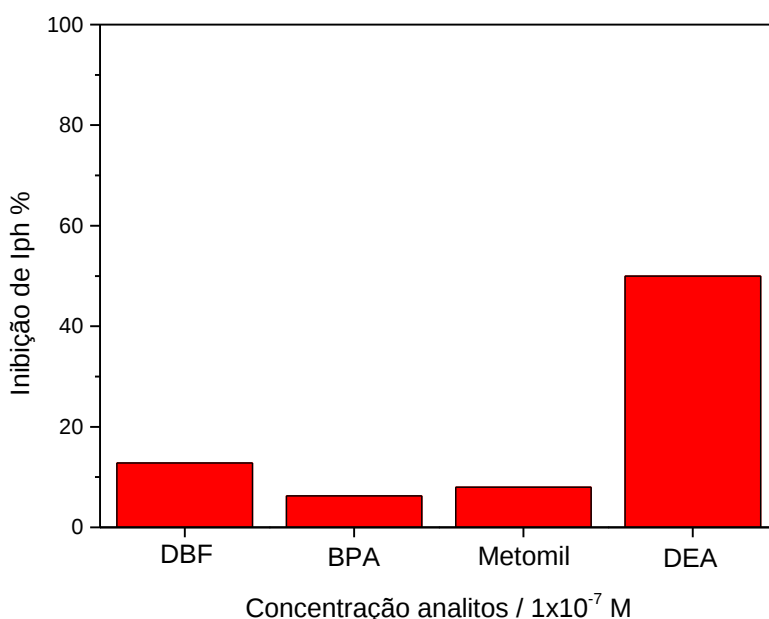
A partir do gráfico representado na Figura 58, houve uma correlação linear entre a resposta de inibição de fotocorrente e a concentração de DEA obtida com as adições de padrão em 10 , 20 e 35 nmol L^{-1} , e é descrita pela equação: $\text{Iph (\%)} = 2,90 (\pm 0,54) + 8,64 (\pm 0,48) [\text{DEA}] (\text{nmol L}^{-1})$ $r^2 = 0,99$, para $n=3$. Os resultados obtidos através da extrapolação da reta até o eixo x, indicam que a recuperação é de $2,13 \text{ nmol L}^{-1}$ do analito em água de torneira, sugerindo concordância de $71,0\%$ entre o valor adicionado e o valor recuperado. Este valor de recuperação

se enquadra nos limites definidos pelo guia de métodos padrão (AOAC, 2016), onde para valores na faixa de ppb (partes por bilhão) a recuperação média pode variar de 40 a 120%. Estes resultados confirmam que o sensor desenvolvido pode ser uma boa metodologia para análise de DEA em água mesmo em concentrações muito baixas.

4.2.6. Estudo de interferentes

A seletividade do sensor fotoeletroquímico foi testada registrando-se as respectivas curvas cronoamperométricas nas mesmas condições otimizadas previamente, porém em soluções contendo $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de dibutilftalato (DBF), bisfenol-A (BPA), e metomil. Os resultados foram comparados com a inibição conduzida para a mesma concentração de DEA. A seguir a Figura 59 ilustra o efeito da presença desses compostos possíveis interferentes na inibição de fotocorrente. A inibição promovida pelos interferentes foram de: 12,8% para o DBF, 6,25% para o BPA e 8% para o metomil. Dessa forma, observa-se que o sistema não é específico para o analito de interesse porém possui uma boa seletividade com relação às interações que ocorrem na superfície do eletrodo frente aos outros poluentes. Estes resultados indicam que o grupos -OH do catecol possuem uma maior afinidade com o herbicida DEA.

Figura 59. Inibição do sinal de fotocorrente obtida para o sensor cronoamperometrico em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo concentrações de $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos compostos de DBF, BPA, Metomil e DEA sob irradiação de LED UV comercial.

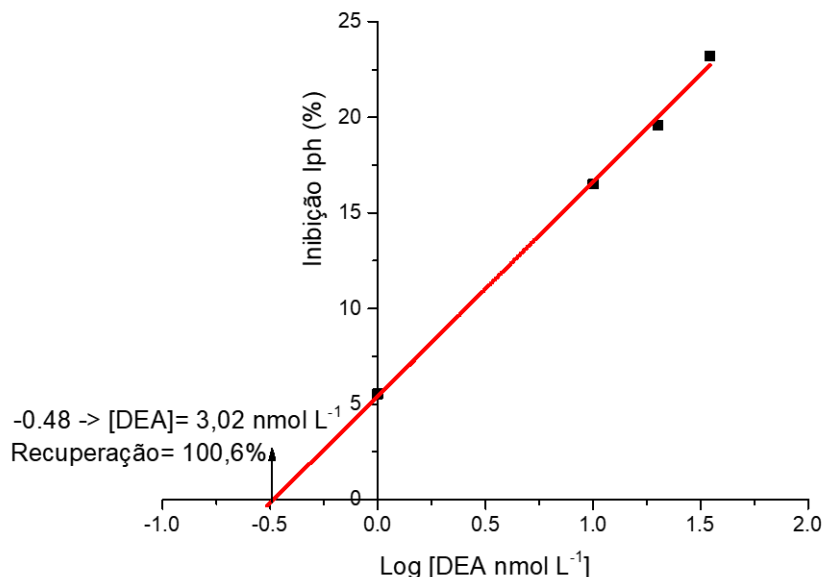


Fonte: autoria própria.

4.2.7. Aplicação do método em água de rio

O método desenvolvido foi inicialmente aplicado em amostras de água de rio coletadas do Rio d'Ouro, Araraquara-SP, conforme descrito na parte experimental. As amostras foram previamente filtradas em membranas de fluoreto de polivinilideno 0,45 μm antes dos testes e a solução eletrolítica foi preparada diretamente nas amostras. A recuperação foi realizada através de contaminação proposital da amostra com uma concentração conhecida de 3 nmol L^{-1} de DEA. O método utilizado para a recuperação foi por adição de padrão de soluções de DEA em concentrações de 10,0, 20,0 e 35,0 nmol L^{-1} . A Figura 60 apresenta os resultados da amostra fortificada antes e após adições de padrão sucessivas de DEA. Após a extrapolação da reta obtida a concentração encontrada foi de 3,02 nmol L^{-1} de DEA, mostrando uma recuperação de 100,6% quando ambas as concentração adicionada e recuperada são comparadas. A relação da curva de adição de padrão foi linear na faixa de concentração adicionada de 10,0 a 35,0 nmol L^{-1} e foi possível obter as seguintes informações: $r^2 = 0,99$, equação da reta $I_{\text{ph}} (\%) = 5,45 (\pm 0,44) + 11,2 (\pm 0,40) [\text{DEA}] (\text{nmol L}^{-1})$, para $n=3$. Estes resultados também estão dentro da faixa de concentração de ppb onde a média de recuperação varia de 40 a 120%, isto é um ótimo indício de que mesmo para matrizes complexas com mínimo tratamento prévio, o método proposto para determinar DEA alcançou ótimos resultados. Deste modo, é possível concluir que o sensor cronoamperométrico pode ser adequado para monitoramento de desetilatrastina em baixa concentração em água de rio.

Figura 60. Curva de adição de padrão relacionando a inibição de Iph (%) e a concentração do Log [DEA nmol L⁻¹] em solução Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ preparado com amostra de água do Rio d'Ouro (pH 7,0) e sucessivas adições de padrão DEA nas concentrações de 10, 20, 35 nmol L⁻¹.



Fonte: autoria própria.

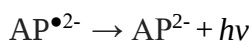
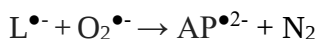
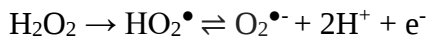
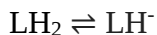
4.3.SENSOR ELETROQUIMILUMINESCENTE

4.3.1.Detecção de Dibutylfitalato por Eletroquimiluminescência

Estudos envolvendo a técnica de ECL foram testados nesta etapa do trabalho para monitoramento de DBF visando futura aplicação em matrizes aquosas que possam ter descarte de águas contaminadas com o plastificante proveniente de esmaltes de unhas. A técnica de ECL foi escolhida para este propósito pois é uma técnica simples, rápida e inovadora que explora as interações químicas entre analito de interesse e o luminóforo, podendo aumentar ou suprimir o sinal resultante das reações entre luminóforo, eletrodo e co-reagente.

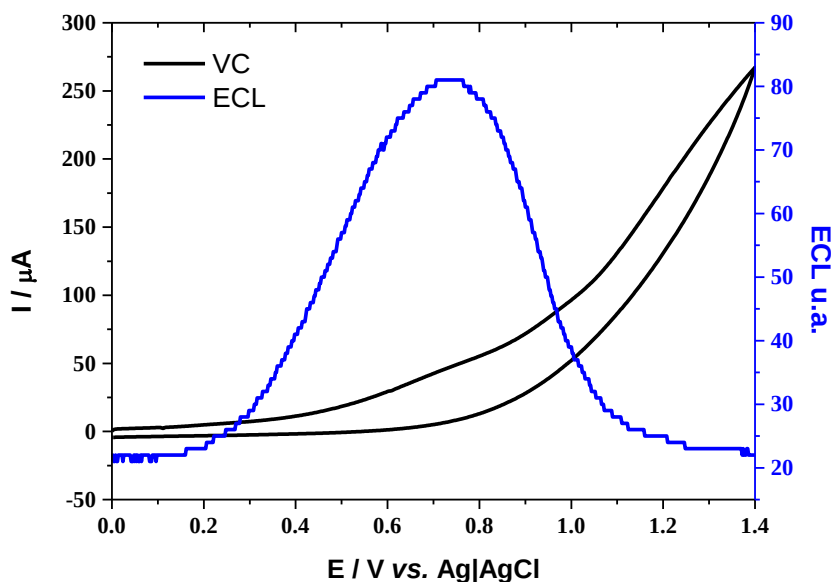
Para conhecer melhor o sistema, foi realizado um teste prévio para identificar o potencial onde a reação ECL teria início. A Figura 61 apresenta um voltamograma cíclico e uma curva de Intensidade de ECL com relação ao potencial aplicado, obtidos para reações de ECL usando $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Luminol como luminóforo em NaOH 0,01 mol L⁻¹ (eletrólito) e presença de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ peróxido de hidrogênio como co-reagente. O voltamograma cíclico não apresenta picos de oxidação ou redução do Luminol na faixa de potencial escolhida, porém o

resultado de sinal de ECL apresentou um pico bem definido em potencial de aproximadamente 0,75 V correspondendo a formação da espécie emissora de luz, o 3-aminofalato, conforme a seguinte reação:



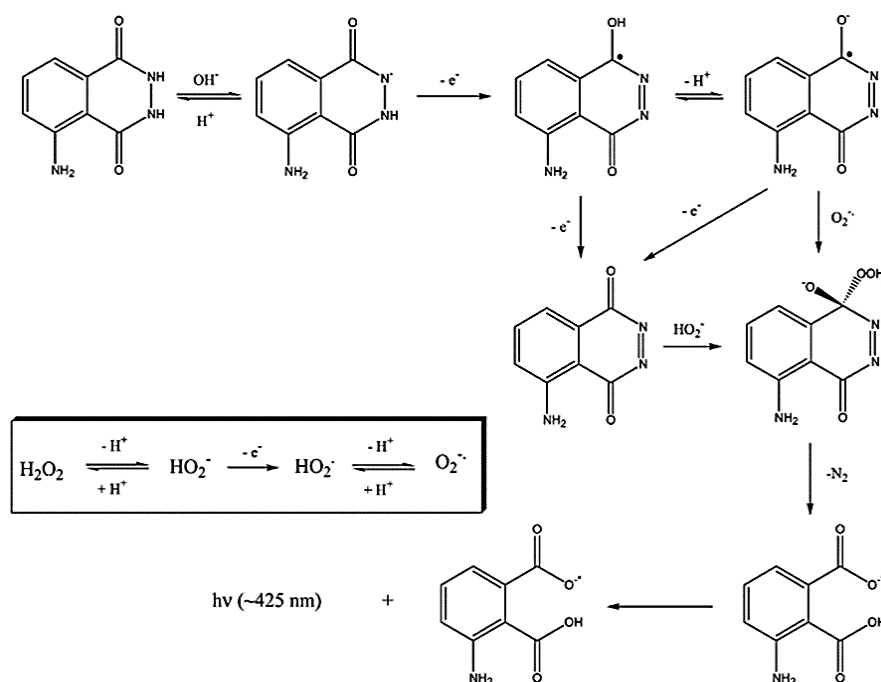
Onde, LH_2 é o Luminol, e o AP^{2-} e $\text{AP}^{\bullet 2-}$ são o íon 3-aminofalato, e seu estado excitado emissor de luz característica do luminol em 425 nm (FANG et al., 2017). Para melhor entendimento a reação é mostrada na Figura 62.

Figura 61. Intensidade de ECL e Voltamograma Cíclico do Luminol sob eletrodo de carbono impresso. Modo de varredura: Voltametria Cíclica, velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} , eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Luminol: $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

Figura 62. Mecanismo de ECL do Luminol em solução alcalina com H₂O₂ como co-reagente.

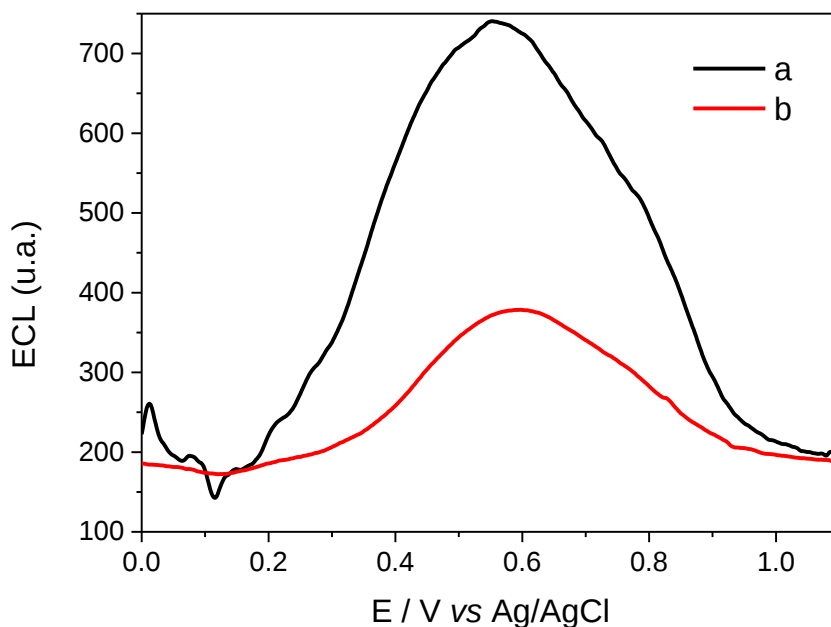


Fonte: Retirado de Richter (RICHTER, 2004).|

A reação de ECL do luminol com H₂O₂ em meio alcalino é similar à de quimiluminescência (CL) que é gerada sob oxidação química. O Luminol é desprotonado em solução básica para formar um ânion que pode sofrer oxidação eletroquímica. Esta espécie intermediária é eletrooxidada na presença de H₂O₂ e produz o 3-aminofталato em estado excitado, que produz então a característica emissão de luminol a 425 nm. Esta reação resulta na oxidação irreversível do luminol em espécies não renováveis (FANG et al., 2017; RICHTER, 2004). Desta forma, os demais experimentos foram feitos utilizando Voltametria de Varredura Linear e medidas de ECL para luminol na presença do DBF.

O efeito da concentração de DBF na reação de 1,0x10⁻⁷ mol L⁻¹ de Luminol foi investigada em meio de NaOH 0,01 mol L⁻¹, H₂O₂ 0,01 mol L⁻¹ e a concentração de DBF foi 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹. Os resultados obtidos de ECL apresentaram uma diminuição de 49 % no sinal ECL resultante, indicando que o DBF promove uma significativa supressão do sinal de ECL do Luminol e poderia ser utilizado para monitorar o DBF (Figura 63).

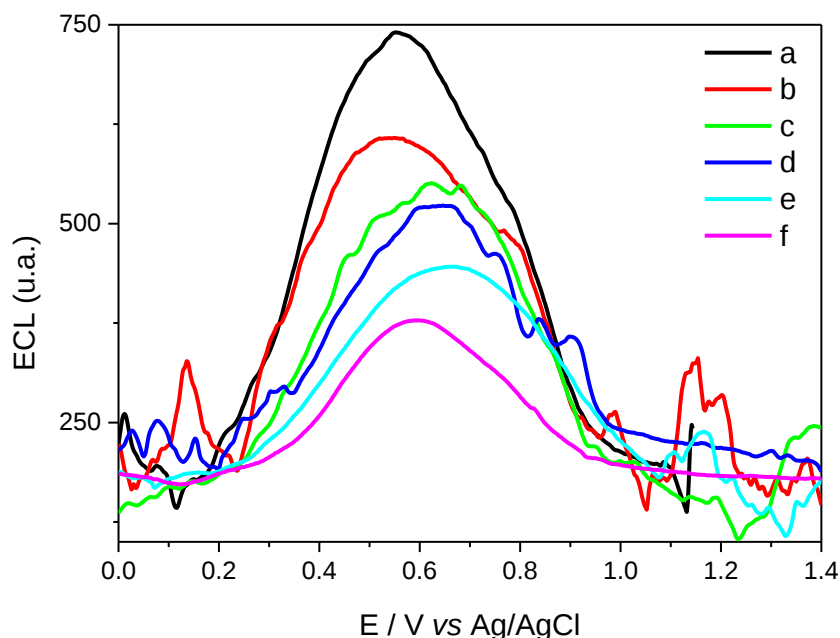
Figura 63 - Intensidade do sinal de ECL vs Potencial aplicado para: a) Luminol a 1×10^{-7} mol L⁻¹ em meio alcalino de NaOH 0,01 mol L⁻¹ e b) DBF $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em eletrodo impresso de carbono. Modo de varredura: Voltametria Linear, velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹, faixa de potencial aplicado: 0,0 a 1,1 V.



Fonte: autoria própria.

A seguir investigou-se a influência no sinal de ECL do Luminol usando soluções de DBF na faixa de concentração de 1×10^{-8} a 1×10^{-5} mol L⁻¹. A Figura 64, a seguir, apresenta a resposta analítica no sinal de ECL proveniente do Luminol sendo suprimido em função do aumento da concentração de DBF. A curva (a) da figura 64, apresenta o branco, ou seja, o controle do experimento onde não houve adição de DBF, apresentando assim apenas o sinal de ECL do Luminol. A partir destes dados foi construído uma curva analítica de Inibição de ECL (%) vs Log da concentração de DBF e a respectiva curva é mostrada na Figura 65.

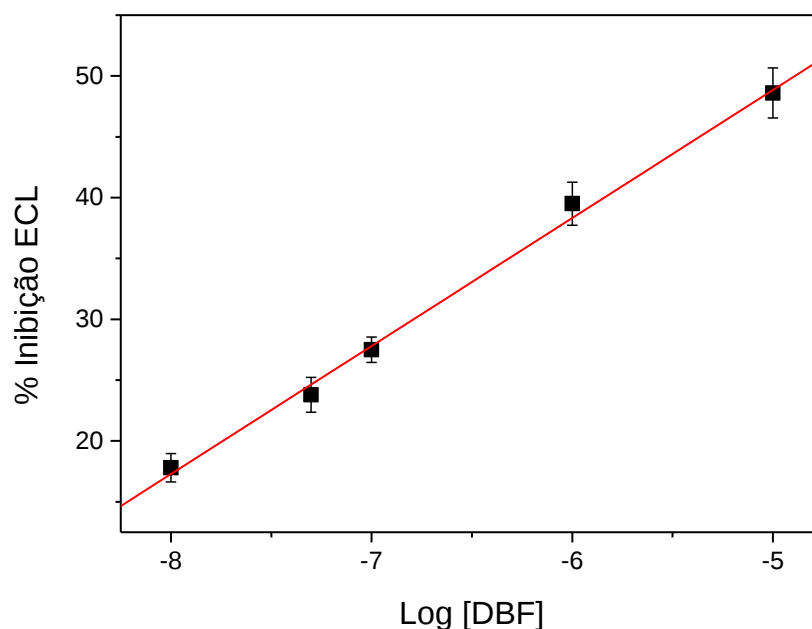
Figura 64. Intensidade do sinal de ECL do Luminol a 1×10^{-7} mol L⁻¹ em meio alcalino de NaOH 0,01 mol L⁻¹, inibido pela variação da concentração de DBF: a) 0, b) $1,0 \times 10^{-8}$, c) $5,0 \times 10^{-8}$, d) $1,0 \times 10^{-7}$, e) $1,0 \times 10^{-6}$ e f) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em eletrodo impresso de carbono. Modo de varredura: Voltametria Varredura Linear, velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹, faixa de potencial aplicado: 0,0 a 1,4 V.



Fonte: autoria própria.

A curva analítica apresenta relação linear entre porcentagem de inibição de ECL vs log da concentração de DBF na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, com um coeficiente de correlação de 0,99366, n=5, de acordo com a equação: %Inb=101,45 (%) +10,52(% L mol⁻¹) Log[DBF]. O limite de detecção (LD) é de 0,26 nmol L⁻¹ e o limite de quantificação (LQ) é de 0,89 nmol L⁻¹, e foram calculados a partir das fórmulas: LD= 3,3 Sd b⁻¹ e LQ= 10 Sd b⁻¹, onde Sd foi obtido como o desvio padrão do intercepto com o eixo Y e b é a inclinação da reta.

Figura 65. Curva analítica de calibração. Relação entre o logaritmo da concentração de DBF e a porcentagem de inibição do sinal de ECL.



Fonte: autoria própria.

Esses resultados indicam que a técnica de ECL pode ser uma boa opção para detecção de DBF em baixas concentrações, por exemplo, como aquelas previstas em amostras ambientais. Os LD e LQ obtidos foram comparados com métodos da literatura como: método de quimiluminescência e métodos cromatográficos, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação entre métodos para a detecção de DBF.

Métodos	IL-DLLME-HPLC ¹	SPE-GC-MS ²	MF-Chemiluminescência ³	ECL (método proposto)
FL	$7,10 \times 10^{-8} - 3,59 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$6,40 \times 10^{-8} - 1,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3,84 \times 10^{-8} - 2,08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,00 \times 10^{-8} - 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
LD	$6,00 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$6,40 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	$2,09 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$0,26 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte:	(FAN; LIU; XIE, 2014)	(DEL CARLO et al., 2008)	(QIU et al., 2013)	--
---------------	-----------------------	--------------------------	--------------------	----

¹ IL-DLLME-HPLC = Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid microextraction couple with high performance liquid chromatography. Líquido Iônico e Microextração Líquido-Líquido Dispersivo acoplado a Cromatografia Líquida de Alto Desempenho.

² SPE-GC-MS = Solid Phase Extraction and Gas Chromatography couple with mass spectrometry. Extração em fase sólida e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas.

³ MF-Chemiluminescence – Microflow chemiluminescence. Quimiluminescência por MicroFluxo.

Os resultados apresentados nas Figuras 64 e 65 mostram que o aumento da concentração de DBF influencia no sinal de ECL do Luminol inibindo a intensidade do sinal. Deste modo, investigou-se a interação de DBF com os demais reagentes e eletrólito em 3 experimentos: A) DBF e NaOH; B) DBF, H₂O₂ e NaOH, e C) DBF, Luminol (ausência de H₂O₂) e NaOH, onde as concentrações utilizadas foram DBF 1x10⁻⁵ mol L⁻¹, Luminol 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, H₂O₂ 1x10⁻² mol L⁻¹ e NaOH 1x10⁻² mol L⁻¹. Os experimentos foram monitorados pelas medidas do sinal de ECL e Voltametria cíclica, sendo o intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V e velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. A Figura 66 apresenta os experimentos e mostra que não há qualquer tipo de sinal de ECL ou voltamétrico referente a uma possível interação ou reação entre DBF e os demais reagentes, na ausência de luminol, que possa produzir luz.

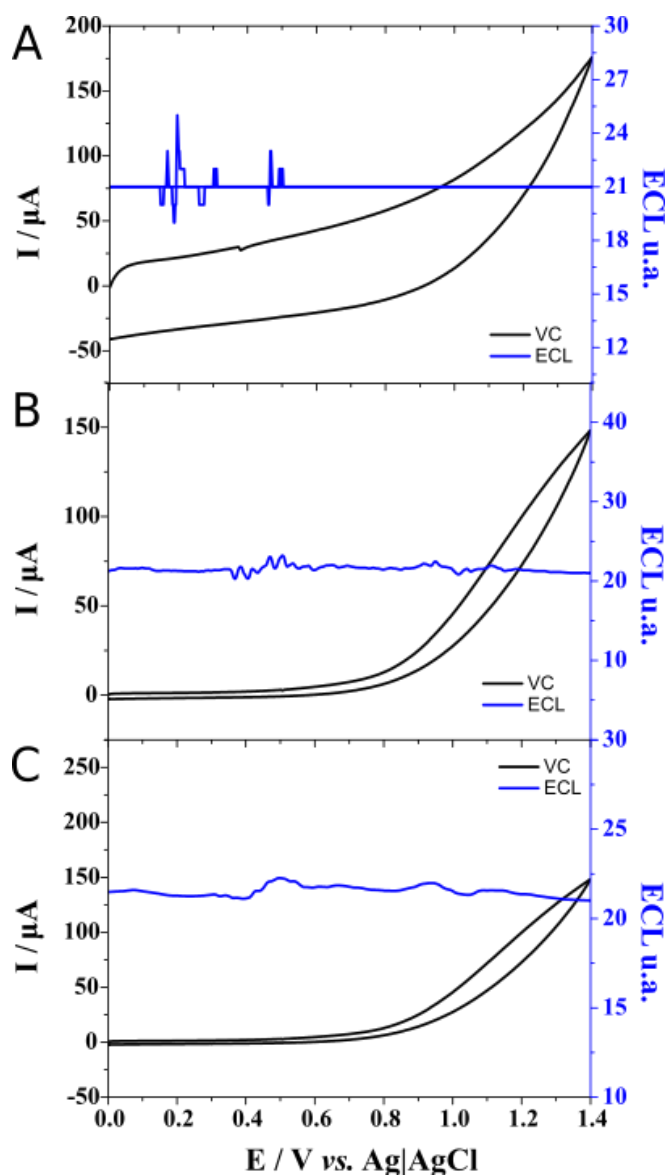
O sinal de ECL proveniente do Luminol pode ser afetado por várias razões, como, compostos que podem interagir ou reagir com o H₂O₂ ou com as espécies reativas de oxigênio eletrogeradas, diminuindo assim a disponibilidade desses reagentes para oxidar o Luminol, podem também alterar as propriedades redox ou reatividade química atuando como antioxidantes ou podem absorver o comprimento de onda do emissor (ULIANA; YAMANAKA, 2020).

Qiu e colaboradores (QIU et al., 2013) sugerem um mecanismo no qual a presença de DBF aumentou a CL do Luminol através da hidrólise de DBF em ácido ftálico e butanol. Sugeriram que o aumento da CL seria proveniente da formação de radicais butanol que ao retornar para o estado fundamental emitiria luz. Porém não foi observado em outros trabalhos. Já Guo e colaboradores (GUO et al., 2013) relataram a inibição de sinal de CL do Luminol devido a interação e subsequente formação de um complexo entre DBF e Mb (mioglobina) que alterou a conformação da biomolécula e assim inibiu o sinal de CL do sistema Luminol-Mb.

Dai e colaboradores (DAI et al., 2008) sugerem que a inibição de ECL do Luminol ocorreu quando o analito (Vitamina C), um antioxidante, interagiu primeiramente com o oxigênio em solução formando um produto ocasionando a diminuição de oxigênio dissolvido em solução e assim inibindo a intensidade de ECL do Luminol. Já para Zhuang e colaboradores (ZHUANG; ZHANG; CAO, 2008), a inibição de ECL do Luminol pode ter ocorrido pela reação entre o BPA oxidado com ânions radical Luminol, o que leva a diminuição da formação do radical 3-aminofthalato, responsável pela emissão de luz ao retornar para o estado fundamental.

Os gráficos A, B e C da Figura 66, evidenciam que não há reação entre DBF e demais reagentes que ocorra emissão de ECL. Deste modo, possivelmente, pode ocorrer a hidrólise de DBF em meio alcalino em duas etapas como reportado na literatura, gerando na primeira etapa monobutylfthalato (MBF) e butanol e, na segunda etapa ácido ftálico e butanol (STAPLES et al., 1997; WOLFE; STEEN; BURNS, 1980). O mecanismo de inibição de ECL do Luminol na presença de DBF pode ocorrer pela interação entre DBF ou seus produtos de hidrólise, que são mais reativos, com as espécies reativas de oxigênio diminuindo assim a disponibilidade dessas espécies para reagirem com o Luminol e assim, diminuir a intensidade de ECL proveniente do ânion radical 3-aminofthalato. Entretanto, não foi possível elucidar como ocorrem essas interações.

Figura 66. Voltamogramas cíclicos e ECL vs Potencial dos experimentos: **A)** DBF + NaOH, **B)** DBF + H₂O₂ e **C)** DBF + Luminol. Sendo que: DBF 1×10^{-5} mol L⁻¹, Luminol $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, H₂O₂ 1×10^{-2} mol L⁻¹ e NaOH 1×10^{-2} mol L⁻¹ no Intervalo de Potencial: 0,0V a 1,4V à velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em eletrodo de carbono impresso.



Fonte: autoria própria.

A seletividade do sensor ECL para DBF foi investigada através de medidas da resposta do sensor a possíveis interferentes de DBF presentes em esmaltes. Os cálculos de concentração foram feitos baseados na concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹ de DBF em formulação usual de esmalte, que é cerca de 7% DBF, 27 % de acetato de etila, 12% de tolueno e 5% de isopropanol. Deste modo investigou-se a seguir a interferência do sinal para cada um dos compostos escolhidos na concentração correspondente, monitorando para isto a supressão do sinal de 1×10^{-5}

7 mol L^{-1} de Luminol em hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio na ausência de DBF, resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Relação de variação no sinal de ECL e inibição de ECL (Inb) dos experimentos com interferentes.

Sinal	Interferentes (%)			
	Branco	Acetato de Etila	Tolueno	Isopropanol
ECL	100	99	97	109
Inb ECL	0	1	3	-9

Fonte: autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram que na ausência do composto DBF, os possíveis interferentes não causam inibição no sinal de ECL. Estes estudos demonstram que o método de ECL é uma opção interessante, simples, rápida e inovadora para detecção de DBF.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra 3 exemplos de materiais nanoestruturados mais eficientes para análise e degradação de contaminantes orgânicos usando a irradiação de luz. Inicialmente, propõe-se a degradação FEC de DBF usando eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$. A estratégia mostrou-se eficaz para tratamento de águas contaminadas com até $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ de DBF. Utilizando condições otimizadas de $1,5 \text{ V}$ de potencial aplicado, $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ em pH inicial 6, foi possível obter 100% de remoção do contaminante após 60 min de tratamento. A fotoatividade do $\text{TiO}_2\text{NT-ZrO}_2$ foi aumentada em 50%, em comparação com o TiO_2NT . Estudo da mobilidade eletroforética de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ em meio aquoso indicou que a modificação com ZrO_2 cria sítios ácidos melhorando a adsorção de água no fotocatalisador, contribuindo para melhorar a eficiência do método. A identificação CLAE-EM/EM dos intermediários formados nos primeiros 10 minutos de oxidação da FEC mostrou que os radicais hidroxila formados durante o processo eram vitais na fotodegradação do DBF.

A seguir a construção do sensor FEQ baseado em plataformas de TiO_2NT , foi estudado para monitoramento de DBF e os resultados mostraram-se bastante promissores e foram importantes para o desenvolvimento do sensor para DEA. O revestimento superficial do eletrodo de TiO_2NT com polidopamina (PDA) resultou na preparação de um sensor FEQ ($\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$) com boas características para determinação de DEA. A PDA mostrou-se fotoativa em regiões do espectro visível e contribuiu com maior intensidade de fotocorrente monitorada com luz LED UV. O sensor apresentou recuperações de 71,0 % em testes utilizando amostra contaminada com DEA de água de torneira e foi empregado com êxito em amostras de rio após as otimizações do sistema com 100,6% de recuperação da água de rio propositalmente contaminada. Além disso, o sensor apresentou baixo limite de detecção (nmo L^{-1}) e uma relação linear satisfatória diante da baixa faixa de concentração utilizada entre 0,75 a $7,75 \text{ nmo L}^{-1}$. Desta maneira, a plataforma de eletrodos de $\text{TiO}_2\text{NT/PDA}$ é uma alternativa viável para análises de herbicidas como a DEA.

Os resultados preliminares envolvendo a eletroquimiluminescência (ECL) também mostraram ser possível detectar DBF por meio de um método simples e rápido. Neste método a detecção de DBF foi medida com relação à inibição do sinal de ECL proveniente da reação do ânion radical 3-aminofalato que ao retornar para o estado fundamental emite luz. O método combina as vantagens da eletroquímica com a quimiluminescência e assim é possível alcançar alta sensibilidade com LD de $0,26 \text{ nmol L}^{-1}$, um valor muito menor quando comparado com outras técnicas na literatura para detecção de DBF. O sistema apresentou também boa

reprodutibilidade e os possíveis interferentes testados não apresentaram interferência no monitoramento de DBF durante os experimentos. Também foi sugerido um possível mecanismo de inibição de sinal do ECL do Luminol pelo DBF ou seus derivados, onde podem interagir com as espécies reativas de oxigênio presentes nas misturas e assim diminuir a disponibilidade dessas espécies para reagirem com o Luminol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, J. et al. Synthesis of porous TiO₂/ZrO₂ photocatalyst derived from zirconium metal organic framework for degradation of organic pollutants under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103096, jun. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 83, de 17 de Junho de 2016. Dispõe sobre o "Regulamento Técnico MERCOSUL sobre lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes". **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 de Junho de 2016.
- AHUACTZIN-PÉREZ, M. et al. Kinetics and pathway of biodegradation of dibutyl phthalate by *Pleurotus ostreatus*. **Fungal Biology**, v. 122, n. 10, p. 991–997, out. 2018.
- AMIRI, M. et al. Poly-dopamine films: Voltammetric sensor for pH monitoring. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 53–58, jun. 2016.
- ANH, T. M. et al. Conductometric tyrosinase biosensor for the detection of diuron, atrazine and its main metabolites. **Talanta**, v. 63, n. 2, p. 365–370, maio 2004.
- Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis: Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. AOAC Internacional: Maryland. 2016.
- BABAMIRI, B.; BAHARI, D.; SALIMI, A. Highly sensitive bioaffinity electrochemiluminescence sensors: Recent advances and future directions. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 142, p. 111530, out. 2019.
- BAGHERI, H.; KHALILIAN, F. Immersed solvent microextraction and gas chromatography–mass spectrometric detection of s-triazine herbicides in aquatic media. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1–2, p. 81–87, abr. 2005.
- BAJT, O. et al. Photocatalytic Degradation of Dibutyl Phthalate: Effect of Catalyst Immobilization. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 130, n. 4, p. 041005, 1 nov. 2008.
- BAJT, O.; MAILHOT, G.; BOLTE, M. Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, n. 3, p. 239–248, out. 2001.
- BAKKER, E.; TELTING-DIAZ, M. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2781–2800, 1 jun. 2002.
- BASHEER, C.; LEE, H. Hollow fiber membrane-protected solid-phase microextraction of triazine herbicides in bovine milk and sewage sludge samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1047, n. 2, p. 189–194, 27 ago. 2004.

BATUL, R. et al. Recent progress in the biomedical applications of polydopamine nanostructures. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 7, p. 1204–1229, 2017.

BESSEGATO, G. G. et al. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415–441, set. 2015.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. Em: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). . **Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science**. [s.l.] InTech, 2014.

BETHSASS, J.; COLANGELO, A. European Union Bans Atrazine, While the United States Negotiates Continued Use. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 12, n. 3, p. 260–267, jul. 2006.

BLASKIEVICZ, S. F. et al. Semiconductor photoelectroanalysis and photobioelectroanalysis: A perspective. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 135, p. 116154, fev. 2021.

BOLAT, G.; YAMAN, Y. T.; ABACI, S. Molecularly imprinted electrochemical impedance sensor for sensitive dibutyl phthalate (DBP) determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 299, p. 127000, nov. 2019.

CALFUMÁN, K. et al. Quick and Easy Modification of Glassy Carbon Electrodes with Ionic Liquid and Tetra-ruthenated Porphyrins for the Electrochemical Determination of Atrazine in Water. **Electroanalysis**, v. 31, n. 4, p. 671–677, abr. 2019.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (ED.). **Canadian environmental quality guidelines**. Hull, QC: CCME, 1999.

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

CHIOU, C. et al. Photochemical mineralization of di-n-butyl phthalate with H₂O₂/Fe³⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 344–349, 31 jul. 2006.

DAI, H. et al. An electrochemiluminescent biosensor for vitamin C based on inhibition of luminol electrochemiluminescence on graphite/poly(methylmethacrylate) composite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5113–5117, jun. 2008.

DEL CARLO, M. et al. Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 111, n. 3, p. 771–777, dez. 2008.

DI CORCIA, A. et al. Ultratrace Determination of Atrazine and Its Six Major Degradation Products in Water by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography–Electrospray/Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 6, p. 1658–1663, 1 jun. 1997.

DURAI, L.; BADHULIKA, S. Highly selective trace level detection of Atrazine in human blood samples using lead-free double perovskite Al₂NiCoO₅ modified electrode via differential pulse voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 325, p. 128792, dez. 2020.

FAN, Y.; LIU, S.; XIE, Q. Rapid determination of phthalate esters in alcoholic beverages by conventional ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**, v. 119, p. 291–298, fev. 2014.

FANG, C. et al. Progress of the Electrochemiluminescence Biosensing Strategy for Clinical Diagnosis with Luminol as the Sensing Probe. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 7, p. 1587–1593, jul. 2017.

FARZANEHFAR, V. et al. Determination of dibutyl phthalate neurobehavioral toxicity in mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 94, p. 221–226, ago. 2016.

FERRARI, R. et al. Inter-laboratory validation of solid-phase microextraction for the determination of triazine herbicides and their degradation products at ng/l level in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 795, n. 2, p. 371–376, fev. 1998.

FOSTER, A. S. et al. Modelling of point defects in monoclinic zirconia. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 303, n. 1, p. 101–107, maio 2002.

FREITAS, R. G.; SANTANNA, M. A.; PEREIRA, E. C. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays in Ionic Liquid for Water Splitting. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 404–411, ago. 2014.

FU, X. et al. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 2, p. 647–653, jan. 1996.

GARCÍA-LÓPEZ, E. et al. ZrO₂ Based materials as photocatalysts for 2-propanol oxidation by using UV and solar light irradiation and tests for CO₂ reduction. **Catalysis Today**, v. 313, p. 100–105, set. 2018.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1–35, jun. 2017.

GEORGIEVA, J. et al. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO₂–WO₃ photoanodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 30–46, abr. 2012.

GOODARZI, S. Titanium Dioxide Nanotube Arrays: A Novel Approach Into Periodontal Tissue Regeneration On The Surface Of Titanium Implants. **Advanced Materials Letters**, v. 7, n. 3, p. 209–215, 10 mar. 2016.

GUARALDO, T. T. et al. Hydrogen production and simultaneous photoelectrocatalytic pollutant oxidation using a TiO₂/WO₃ nanostructured photoanode under visible light irradiation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 188–196, mar. 2016.

GUO, J. et al. A rapid and sensitive method for the determination of dibutyl phthalate in wine by flow-injection chemiluminescence analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, n. 2, p. 226–231, set. 2013.

HALMANN, M. Photodegradation of di-n-butyl-o&m-phthalate in aqueous solutions. p. 9, [s.d.].

HONG, S. et al. Bio-inspired strategy for on-surface synthesis of silver nanoparticles for metal/organic hybrid nanomaterials and LDI-MS substrates. **Nanotechnology**, v. 22, n. 49, p. 494020, 9 dez. 2011.

HUANG, S.-B. et al. Analytical Method for the Determination of Atrazine and Its Dealkylated Chlorotriazine Metabolites in Water Using SPE Sample Preparation and GC-MSD Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 25, p. 7252–7258, 1 dez. 2003.

HUANG, Y. et al. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. **Chemosphere**, v. 119, p. 295–301, jan. 2015.

HUN, X. et al. A photoelectrochemical sensor for ultrasensitive dopamine detection based on single-layer NanoMoS 2 modified gold electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2017.

JEANNOT, R. et al. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. **Journal of Chromatography A**, v. 879, n. 1, p. 51–71, maio 2000.

JIN, D. et al. Biodegradation of di-n-butyl phthalate by an isolated *Gordonia* sp. strain QH-11: Genetic identification and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221–222, p. 80–85, jun. 2012.

JUSTINO, C. I. L.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. A. P. Critical overview on the application of sensors and biosensors for clinical analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 36–60, dez. 2016.

KAMBUR, A.; POZAN, G. S.; BOZ, I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂–ZrO₂ binary oxide nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 149–158, abr. 2012.

KANECO, S. et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 1, p. 59–66, dez. 2006.

KANG, H. et al. Urinary metabolites of dibutyl phthalate and benzophenone-3 are potential chemical risk factors of chronic kidney function markers among healthy women. **Environment International**, v. 124, p. 354–360, mar. 2019.

KHROLENKO, M.; DŻYGIEL, P.; WIECZOREK, P. Combination of supported liquid membrane and solid-phase extraction for sample pretreatment of triazine herbicides in juice prior to capillary electrophoresis determination. **Journal of Chromatography A**, v. 975, n. 1, p. 219–227, out. 2002.

KULMALA, S.; KANKARE, J. CHEMILUMINESCENCE | Electrogenated. Em: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. B9780124095472000000.

LACOURSE, W. R.; KRULL, I. S. Photoelectrochemical detection in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 118–124, maio 1985.

LAU, T. K.; CHU, W.; GRAHAM, N. The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study. **Chemosphere**, v. 60, n. 8, p. 1045–1053, ago. 2005.

LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology. Em: **The Triazine Herbicides**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 1–12.

LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 19 out. 2007.

LEE, H. A. et al. Material-Independent Surface Chemistry beyond Polydopamine Coating. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 3, p. 704–713, 19 mar. 2019.

LEIJON, J.; BOSTRÖM, C. Freshwater production from the motion of ocean waves – A review. **Desalination**, v. 435, p. 161–171, jun. 2018.

LI, J. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Detection by Electrochemiluminescence Generating Ag/TiO₂ Nanotubes. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 17, p. 7357–7361, 1 set. 2010.

LI, L. et al. Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO₂ film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, n. 2–3, p. 172–177, out. 2005.

LI, L.; XIE, C.; XIAO, X. Polydopamine modified TiO₂ nanotube arrays as a local drug delivery system for ibuprofen. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 56, p. 101537, abr. 2020.

LI, X. et al. Electrochemical sensor based on magnetic graphene oxide@gold nanoparticles-molecular imprinted polymers for determination of dibutyl phthalate. **Talanta**, v. 131, p. 354–360, jan. 2015.

LI, Y. et al. Photoelectrochemical CaMV35S biosensor for discriminating transgenic from non-transgenic soybean based on SiO₂@CdTe quantum dots core-shell nanoparticles as signal indicators. **Talanta**, 2016.

LIU, Q. et al. “Signal on” electrochemiluminescence pentachlorophenol sensor based on luminol-MWCNTs@graphene oxide nanoribbons system. **Talanta**, v. 134, p. 448–452, mar. 2015.

LIU, W.-J. et al. Composite Fe₂O₃ and ZrO₂/Al₂O₃ photocatalyst: Preparation, characterization, and studies on the photocatalytic activity and chemical stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 9–18, jan. 2012.

LIU, X. et al. A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 191, p. 408–414, fev. 2014.

LOGET, G. et al. Highly controlled coating of biomimetic polydopamine in TiO₂ nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 52, p. 41–44, mar. 2015.

MAIER, G. P.; BERNT, C. M.; BUTLER, A. Catechol oxidation: considerations in the design of wet adhesive materials. **Biomaterials Science**, v. 6, n. 2, p. 332–339, 2018.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

MELO, L. F. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH₂ and C18 solid-phase extraction materials. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, n. 1–2, p. 75–81, maio 2005.

MIKHAILOV, M. M.; VEREVKIN, A. C. The Variation of Band Gap Width in Zirconium Oxide Powders on Grinding. **Russian Physics Journal**, v. 47, n. 6, p. 600–604, jun. 2004.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação no 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (antiga Portaria MS Nº 2914/2011) Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem: Substâncias Químicas – Agrotóxicos. Brasília, DF.

MÖDER, M. et al. Determination of polar pesticides in soil by solid phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography-electrospray/mass spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 363, n. 7, p. 680–685, 9 abr. 1999.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, 11 jul. 2017.

MUSARURWA, H.; CHIMUKA, L.; TAVENGWA, N. T. Green pre-concentration techniques during pesticide analysis in food samples. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 9, p. 770–780, 2 set. 2019.

MUSARURWA, H.; TAWANDA TAVENGWA, N. Extraction and electrochemical sensing of pesticides in food and environmental samples by use of polydopamine-based materials. **Chemosphere**, v. 266, p. 129222, mar. 2021.

MYLCHREEST, E. et al. Disruption of Androgen-Regulated Male Reproductive Development by Di(n-Butyl) Phthalate during Late Gestation in Rats Is Different from Flutamide. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 156, n. 2, p. 81–95, abr. 1999.

NAH, Y.-C.; PARAMASIVAM, I.; SCHMUKI, P. Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 13, p. 2698–2713, 10 set. 2010.

NAM, H. J. et al. A New Mussel-Inspired Polydopamine Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells: Controlled Synthesis and Charge Transfer. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 44, p. 14000–14007, 29 out. 2012.

NASSAN, F. L. et al. Dibutyl-phthalate exposure from mesalamine medications and serum thyroid hormones in men. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 222, n. 1, p. 101–110, jan. 2019.

NI, S. et al. Innovations upon antioxidant capacity evaluation for cosmetics: A photoelectrochemical sensor exploitation based on N-doped graphene/TiO₂ nanocomposite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 259, p. 963–971, abr. 2018.

PARIDA, V. K. et al. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105966, out. 2021.

PENG, J. et al. Determination of atrazine, desethyl atrazine and desisopropyl atrazine in environmental water samples using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction and high performance liquid chromatography. **Microchimica Acta**, v. 158, n. 1–2, p. 181–186, abr. 2007.

PENSABENE, J. W.; FIDDLER, W.; DONOGHUE, D. J. Supercritical Fluid Extraction of Atrazine and Other Triazine Herbicides from Fortified and Incurred Eggs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1668–1672, 1 maio 2000.

PERINI, J. A. L. et al. Contribution of thin films of ZrO₂ on TiO₂ nanotubes electrodes applied in the photoelectrocatalytic CO₂ conversion. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 25, p. 254–263, maio 2018.

PERINI, J. A. L. et al. Ag/polydopamine-modified Ti/TiO₂ nanotube arrays: A platform for enhanced CO₂ photoelectroreduction to methanol. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 596–605, dez. 2019.

Portaria N0 1.469 - Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. p. 33, [s.d.].

POYNTON, H. C.; ROBINSON, W. E. Contaminants of Emerging Concern, With an Emphasis on Nanomaterials and Pharmaceuticals. Em: **Green Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 291–315.

PRABHU, A. et al. Reviewing the use of chitosan and polydopamine for electrochemical sensing. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 32, p. 100885, abr. 2022.

PRADO, T. M. et al. Bismuth vanadate/graphene quantum dot: A new nanocomposite for photoelectrochemical determination of dopamine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 285, p. 248–253, abr. 2019.

PRASAD, B.; SURESH, S. Biodegradation of Dimethyl Phthalate, Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate and Their Mixture by VariovoraxSp. **International Journal of Environmental Science and Development**, p. 283–288, 2012.

QIAO, Y. et al. Enhancing the Electrochemiluminescence of Luminol by Chemically Modifying the Reaction Microenvironment. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 15, p. 9629–9636, 7 ago. 2018.

QIU, H. et al. A microflow chemiluminescence sensor for indirect determination of dibutyl phthalate by hydrolyzing based on biological recognition materials. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 75, p. 123–129, mar. 2013.

QURESHI, M. S. et al. Methods for the Determination of Endocrine-Disrupting Phthalate Esters. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 146–159, 3 mar. 2016.

REN, Y. et al. Catalytic ozonation of di-n-butyl phthalate degradation using manganese ferrite/reduced graphene oxide nanofiber as catalyst in the water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 526, p. 347–355, set. 2018.

RICHTER, M. M. Electrochemiluminescence (ECL). **Chemical Reviews**, v. 104, n. 6, p. 3003–3036, 1 jun. 2004.

ROBERTSON, A. M.; LESTER, J. N. Supercritical fluid extraction of s-triazines and phenylurea herbicides from sediment. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 2, p. 346–351, fev. 1994.

SALAZAR-BELTRÁN, D. et al. Determination of phthalates in bottled water by automated on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography with uv detection. **Talanta**, v. 168, p. 291–297, jun. 2017.

SCHWEITZER, L.; NOBLET, J. Water Contamination and Pollution. Em: **Green Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 261–290.

SHAHID, M. K. et al. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 442, p. 213993, set. 2021.

SHEN, G.; LEE, H. K. Hollow Fiber-Protected Liquid-Phase Microextraction of Triazine Herbicides. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 648–654, 1 fev. 2002.

SHI, Z.; LI, G.; HU, Y. Progress on the application of electrochemiluminescence biosensor based on nanomaterials. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 9, p. 1600–1606, set. 2019.

SHIPITALO, M. J.; OWENS, L. B. Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Surface Runoff from Conservation Tilled Watersheds. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 5, p. 944–950, 1 mar. 2003.

SHU, J.; TANG, D. Recent Advances in Photoelectrochemical Sensing: From Engineered Photoactive Materials to Sensing Devices and Detection Modes. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 363–377, 7 jan. 2020.

SIN, J.-C. et al. Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by Photocatalysis: A Review. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–23, 2012.

SØRENSEN, L. K. Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 20, n. 7, p. 1135–1143, 15 abr. 2006.

SOUSA, K. A. P. et al. Amperometric Photosensor Based on Acridine Orange/TiO₂ for Chlorogenic Acid Determination in Food Samples. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 10, p. 2731–2741, out. 2018.

STAPLES, C. A. et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. **Chemosphere**, v. 35, n. 4, p. 667–749, ago. 1997.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 159–173, abr. 2003.

SUNG, Y.-M.; CHAOUMEAD, A.; PARK, M.-W. Electrochemiluminescence Cell Fabrication Using TiO₂ Nanotube Produced by Anodic Oxidation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 2, p. 1276–1279, 1 fev. 2012.

SUNGKEEREE, P. et al. Biodegradation of endocrine disrupting dibutyl phthalate by a bacterial consortium expressing *Sphingobium* sp. SM42 esterase. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 8, p. 1040–1045, ago. 2016.

ŠVORC, L.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, p. 294–300, maio 2013.

TORQUATO, L. D. M. et al. Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu₂O nanostructures anchored on TiO₂NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 261, p. 118221, fev. 2020.

TORTOLINI, C. et al. Inhibition-based biosensor for atrazine detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 552–558, mar. 2016.

TRIPATHY, J. et al. Polydopamine-Coated TiO₂ Nanotubes for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde Under Visible Light. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 5, p. 5353–5358, 1 maio 2016.

TUCCI, M. et al. A Storable Mediatorless Electrochemical Biosensor for Herbicide Detection. **Microorganisms**, v. 7, n. 12, p. 630, 29 nov. 2019.

ULIANA, C. V.; YAMANAKA, H. Simple, fast, and ultrasensitive method for textile dye determination based on luminol electrochemiluminescence (ECL) inhibition. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1927–1933, ago. 2020.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Center for Environmental Assessment. Integrated Risk Information System (IRIS). **Chemical Assessment Summary**. Atrazine. 1993.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Center for Environmental Assessment. Integrated Risk Information System (IRIS). **Chemical Assessment Summary**. Atrazine. 1997.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Center for Environmental Assessment. Integrated Risk Information System (IRIS). **Chemical Assessment Summary**. Atrazine. 2018.

VANDECASTEELE, K. et al. Identification and Quantification of 77 Pesticides in Groundwater Using Solid Phase Coupled to Liquid–Liquid Microextraction and Reversed-Phase Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3093–3101, 1 jul. 2000.

WANG, J. et al. Engineered photoelectrochemical platform for the ultrasensitive detection of caffeic acid based on flower-like MoS₂ and PANI nanotubes nanohybrid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 276, p. 322–330, dez. 2018a.

WANG, Z. et al. Enhanced catalytic ozonation treatment of dibutyl phthalate enabled by porous magnetic Ag-doped ferrosin MnFe₂O₄ materials: Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 42–52, dez. 2018b.

WHITNACK, G. C.; ST. CLAIR GANTZ, E. Polarographic Determination of Phthalate Esters in Plastics. **Analytical Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 553–556, 20 abr. 1953.

WOLFE, N. L.; STEEN, W. C.; BURNS, L. A. Phthalate ester hydrolysis: Linear free energy relationships. **Chemosphere**, v. 9, n. 7–8, p. 403–408, jan. 1980.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Compendium of WHO and other UN guidance on health and environment**. Geneva: World Health Organization, 2021. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/344476>>. Acesso em: 12 mar. 2022.

XU, X. et al. Photoelectrochemical aptasensor based on CdTe quantum dots-single walled carbon nanohorns for the sensitive detection of streptomycin. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2017a.

XU, X. et al. Photoelectrochemical aptasensor based on CdTe quantum dots-single walled carbon nanohorns for the sensitive detection of streptomycin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 251, p. 564–571, nov. 2017b.

YANG, W. et al. TiO₂ nanotubes modified with polydopamine and graphene quantum dots as a photochemical biosensor for the ultrasensitive detection of glucose. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 14, p. 6105–6117, maio 2020.

YANG, Y.; WANG, X.; LI, L. Crystallization and Phase Transition of Titanium Oxide Nanotube Arrays. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 2, p. 632–635, fev. 2008.

YE, Q.; ZHOU, F.; LIU, W. Bioinspired catecholic chemistry for surface modification. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 4244, 2011.

YU, H.; CALDWELL, D. J.; SURI, R. P. In vitro estrogenic activity of representative endocrine disrupting chemicals mixtures at environmentally relevant concentrations. **Chemosphere**, v. 215, p. 396–403, jan. 2019.

ZANONI, M. et al. PANORAMA DA ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA NO BRASIL. **Química Nova**, 2017.

ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 55–63, abr. 2003.

ZHANG, J. et al. Size-Controlled microporous SiO₂ coated TiO₂ nanotube arrays for preferential photoelectrocatalytic oxidation of highly toxic PAEs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118400, jul. 2020.

ZHANG, K.; NOONAN, G. O.; BEGLEY, T. H. Determination of 2,6-diisopropylnaphthalene (DIPN) and *n*-dibutylphthalate (DBP) in food and paper packaging materials from US marketplaces. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 25, n. 11, p. 1416–1423, nov. 2008.

ZHANG, N. et al. Quantum-dots-based photoelectrochemical bioanalysis highlighted with recent examples. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 207–218, ago. 2017.

ZHANG, R.-X. et al. Novel binding procedure of TiO₂ nanoparticles to thin film composite membranes via self-polymerized polydopamine. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 179–188, jun. 2013.

ZHANG, X. et al. A new photoelectrochemical aptasensor for the detection of thrombin based on functionalized graphene and CdSe nanoparticles multilayers. **Chemical Communications**, v. 47, n. 17, p. 4929, 2011.

ZHANG, Z.-X.; ZHAO, C.-Z. Progress of Photoelectrochemical Analysis and Sensors. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 436–444, mar. 2013.

ZHAO, W.-W. et al. Quantum Dots: Electrochemiluminescent and Photoelectrochemical Bioanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 19, p. 9520–9531, 6 out. 2015.

ZHOU, X. et al. Photoreduction preparation of Cu₂O@polydopamine nanospheres with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 254, p. 55–61, out. 2017.

ZHUANG, Y.-F.; ZHANG, J.-T.; CAO, G.-P. Simple and Sensitive Electrochemiluminescence Method for Determination of Bisphenol a Based on its Inhibitory Effect on the Electrochemiluminescence of Luminol. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 55, n. 5, p. 994–1000, out. 2008.

ZIEMBOWICZ, S.; KIDA, M.; KOSZELNIK, P. Development of an analytical method for dibutyl phthalate (DBP) determination in water samples using gas chromatography. **E3S Web of Conferences**, v. 44, p. 00200, 2018.