RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 10/09/2026.

RAFAEL ROVATTI PUPIN

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR FOTOBIOELETROQUÍMICO UTILIZANDO ELETRODO DE WO_3 MODIFICADO COM BACTÉRIA FOTOSSINTÉTICA PARA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Química de Araraquara

Supervisora: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin

PROGRAMA DE PÓS-DOUTORADO DA UNESP

Araraquara

2025

RESUMO

O presente relatório aborda a obtenção de eletrodo de WO_3 a partir da anodização do tungstênio metálico e a modificação dessa superfície com a deposição da bactéria *Rhodobacter capsulatus*.

Foi preparado o eletrodo de WO_3 a partir da anodização de um eletrodo de tungstênio na presença de NH_4F e Na_2SO_4, o qual foi posteriormente tratado termicamente. As caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS) e difratometria de raios X (DRX) mostraram que o WO_3 foi formado na superfície com morfologia e fase adequadas.

A deposição da *R. capsulatus* sobre a superfície do WO_3 para formação do eletrodo biohíbrido foi realizada por meio de eletropolimerização, utilizando a polidopamina (PDA) como agente de adesão e mediador redox. A deposição da matriz PDA-*R. capsulatus* foi caracterizada por MEV, DRX e EDS.

O estudo eletroquímico do sistema mostrou que medidas de voltametria cíclica causaram alterações na superfície do eletrodo modificado, não sendo possível chegar a conclusões a respeito do comportamento do sistema.

As medidas de fotocorrente realizadas por voltametria linear exibiram um aumento na intensidade do sinal de fotocorrente após as modificações, confirmando a viabilidade do sistema WO_3 modificado com PDA-*R. caps*ulatus.

Palavras chaves: bactéria roxa, biossensor, fotobioeletroquímica.

1. INTRODUÇÃO

Os sensores são dispositivos que transformam uma informação química em um sinal analítico útil. A informação química pode ser relacionada com a concentração de uma espécie específica da amostra ou a composição total do sistema analisado e, a informação química, pode provir de uma reação química da espécie de interesse ou de uma propriedade física do sistema (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991).

O sensor químico contém duas partes essenciais: uma fase receptora e uma fase transdutora. Na fase receptora a informação química é transformada em uma forma de energia que será medida pelo transdutor, o qual converte essa energia em uma informação analítica. A fase receptora (fase de reconhecimento) é um componente de suma importância, uma vez que permite que o sensor seja seletivo a um analito em específico ou grupos de analitos, eliminando a interferência de outros componentes que façam parte da matriz da amostra (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991).

Os sensores podem ser classificados de acordo com o princípio de funcionamento do transdutor. Os do tipo eletroquímico chamam a atenção devido ao seu baixo custo, portabilidade, simplicidade de construção e facilidade de operação quando comparados a outros tipos de sensores ou técnicas analíticas como a cromatografia ou a espectrometria de massas (ZHU et al., 2015).

Os sensores eletroquímicos medem o sinal elétrico durante uma reação química, relacionando esse sinal com a concentração do analito, e podem ser classificados de acordo com o parâmetro eletroquímico medido: potenciométrico, voltamétrico, amperométrico, impedimétrico e condutimétrico. Cada tipo de sensor se baseia em um princípio eletroquímico diferente e fornece uma resposta diferente, como a condutividade, a corrente, a concentração de um íon etc. (MADADELAHI et al., 2025).

A literatura reporta uma vasta gama de sensores eletroquímicos desenvolvidos para detecção de poluentes (fármacos, pesticidas), patógenos (vírus, bactéria), biomoléculas e metais pesados, por exemplo. Desse modo, os sensores podem ser aplicados com versatilidade em diferentes áreas, como

monitoramento de processos industriais, monitoramento ambiental, segurança de alimentos, aplicações biomédicas, entre outras (MADADELAHI et al., 2025).

Como a reação eletroquímica acontece na superfície do eletrodo de trabalho, de modo a aumentar sua seletividade e sensibilidade, os desenvolvimentos na área vem consistindo na integração de nanomateriais nos eletrodos para aumentar a performance analítica.

Uma variedade de materiais pode ser utilizada como matriz para imobilização do elemento de reconhecimento seletivo, como alguns exemplos: nanomateriais baseados em metais (nanopartículas, óxidos, redes metalorgânicas – MOFs), nanomateriais a base de carbono (diamante, nanotubos, grafite, grafeno), polímeros e polímeros condutores e materiais compósitos (SAPUTRA, 2023).

Atualmente, entre os avanços na área de sensores, há o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos. Ao contrário dos sensores eletroquímicos tradicionais, que requerem um potencial elétrico específico para detecção, os sensores fotoeletroquímicos utilizam luz como fonte de excitação, gerando um par elétron-lacuna. Devido a diferença na forma de energia da forma de excitação e do sinal obtido, a irradiação de luz sobre a superfície do eletrodo aumenta o potencial redox do sistema e reduz sua dependência do potencial elétrico. Como resultado, esses sensores geram uma fotocorrente semelhante à dos processos catalíticos, o que geralmente confere maior sensibilidade e limites de detecção mais baixos (LIU; ZHAN; CAI, 2024; SUO et al., 2025).

No princípio de funcionamento do sensor fotoeletroquímico a absorção de luz excede o limite de energia da largura de banda proibida. Os elétrons são excitados e deslocados em direção à banda de condução para formar elétrons fotogerados, enquanto lacunas são deixadas na banda de valência, levando à separação do fotoportador e à transferência de carga (SUO et al., 2025; ZANG et al., 2018).

Os materiais fotoeletroativos são os principais componentes na construção de um sensor fotoeletroquímico, uma vez que atuam como um conversor fotoelétrico sob irradiação luminosa produzindo sinais de fotocorrente. Entre os materiais mais reportados, podem ser exemplificados pontos quânticos, óxidos de metais semicondutores, MOFs, nanomateriais a base de carbono, entre outros (LI et al., 2023).

Sensores fotoeletroquímicos empregando óxidos metálicos estão entre os mais reportados na literatura, como WO_3, TiO_2, SnO_2, ZnO e Fe_2O_3, por exemplo (LIU; ZHAN; CAI, 2024; ZHANG et al., 2023).

Wei e colaboradores desenvolveram um sensor fotoeletroquímico baseado na heterojunção de nanofolhas de WO_3 e nanopartículas de $BiVO_4$ para detecção de amoxicilina. Os nanomateriais foram sintetizados de modo que as nanopartículas ficassem uniformemente distribuídas, e o sistema WO_3/$BiVO_4$ foi modificado pela eletropolimerização de um polímero molecularmente impresso na superfície, constituindo assim o eletrodo de trabalho seletivo. O sensor apresentou faixa linear ampla de concentração, 10^{-3}– 10^{3} µmol L^{-1} e limite de detecção de $2{,}4\times10^{-4}$ µmol L^{-1} (WEI et al., 2025).

Entre os óxidos metálicos, o WO_3 é um semicondutor do tipo *n* amplamente empregado, com uma lacuna de banda adequada, no intervalo de 2,5 a 2,8 eV, e boa fotoestabilidade. Comparado a outros óxidos ele apresenta melhor mobilidade de elétrons (10^{-12} cm^2 V^{-1} s^{-1}) e comprimento de difusão de buraco maior, na faixa de 150 a 500 nm. Além disso, possui um alto potencial de banda de valência (>3,0 eV), o que confere ao WO_3 sua excelente capacidade de oxidação, que atende aos requisitos de detecção fotoeletroquímica anódica (SHANDILYA et al., 2022; ZHANG et al., 2023).

Os sensores também podem ser classificados de acordo com o material utilizado como elemento de reconhecimento. Quando a fase de reconhecimento é um componente biológico, os sensores são denominados biossensores. O elemento de reconhecimento biológico pode ser, como exemplos, enzimas, proteínas, ácidos nucleicos, células inteiras (como bactérias e fungos) ou organelas (mitocôndrias e parede celular) (SAPUTRA, 2023).

Considerando o princípio dos sensores fotoeletroquímicos, utilizar um material biológico que permita a transferência eletrônica adequada entre o biofotocatalisador e a superfície do eletrodo levaria a uma geração eficiente de fotocorrente. Nesse cenário, utilizar um organismo fotossintético amplificaria a transferência eletrônica (GRATTIERI et al., 2019).

Bactérias roxas não sulfurosas são organismos fotossintéticos que atraem atenção devido ao seu metabolismo versátil, uma vez que ela pode crescer em meio aeróbio no escuro utilizando oxigênio como aceptor de elétron final e em meio anaeróbio na presença de luz produzindo hidrogênio. A *Rhodobacter*

KeV (Figura 9-a) e, após a anodização, a presença do WO_3 formado é observada pelo aparecimento do pico de oxigênio em aproximadamente 0,5 KeV (Figura 9-b). A deposição da matriz PDA-*R. caps* pode ser verificada pelo aparecimento de picos referentes ao C, Na, Mg, P, S, Cl e K, conforme exibido na Figura 9-c.

Portanto, as técnicas de caracterização confirmam que a anodização eletroquímica para formação do WO_3 foi eficiente e que a eletropolimerização permitiu a adesão da matriz PDA-*R. caps* na superfície do eletrodo de WO_3.

Contudo, a partir dos resultados obtidos, observa-se a necessidade de otimizar a quantidade da matriz PDA-*R. caps* de modo a não bloquear a superfície do WO_3 e verificar se o procedimento de eletropolimerização pode ser o responsável por causar interferências na medida de fotocorrente. Uma alternativa viável a ser avaliada seria utilizar o método de autopolimerização, no qual cada componente é adicionado em individualmente em etapas consecutivas.

5. Conclusões

O eletrodo de WO_3 foi fabricado adequadamente, conforme exibido pelas caracterizações de MEV, EDS e DRX. Comparando as medidas de fotocorrente para o WO_3 sob irradiação e o controle no escuro, não foram observadas variações significativas, sendo necessário investigar com mais experimentos.

A matriz PDA-R. capsulatus foi eletrodepositada com sucesso na superfície do WO_3, uma vez que a mesma permaneceu aderida na superfície do eletrodo até o final das medidas. Ao comparar a medida de fotocorrente para o sistema WO_3/PDA-*R. caps* e somente o WO_3, obteve-se um valor de fotocorrente 2,8 vezes superior para o primeiro. Contudo, entre as medidas de fotocorrente para o WO_3/PDA-*R. caps* sob irradiação e o controle no escuro, não foram observadas variações significativas, sendo necessário investigar com mais experimentos.

Portanto, com base nos resultados discutidos, é possível concluir que o sistema proposto WO_3/PDA-*R. caps* é viável. Entretanto, serão necessários mais estudos específicos em sua construção e otimização de modo a torná-lo aplicável na área de fotoeletroquímica.

6. ORIENTAÇÕES

Não se aplica.

7. DISCIPLINAS MINISTRADAS COM A RESPECTIVA CARGA HORÁRIA E/OU A REALIZAÇÃO DE ATIVIDADES DE EXTENSÃO

Atividade de extensão: "*Pint of Science* – Edição 2025". Membro responsável pela divulgação do evento em Araraquara-SP. Realização: 21 de maio de 2025.

8. COMENTÁRIOS DO SUPERVISOR

O trabalho desenvolvido apresenta caráter (bio)tecnológico e abrange áreas como materiais e foto(bio)eletroquímica, com aspecto inovativo uma vez que todos os componentes do sensor proposto são fotorresponsivos; permitindo assim a construção de um sistema de identificação altamente sensível.

Dado o ineditismo desse sensor, que compreende a imobilização de uma molécula biológica sobre uma superfície semicondutora utilizando um agente ancorante, sendo todos os componentes fotoativados, a série de experimentos realizados mostram a viabilidade do sistema proposto; atingindo-se um dos objetivos iniciais da proposta.

Portanto, a pesquisa desenvolvida pelo pós-doutorando foi realizada de forma satisfatória, cujo êxito dos resultados exibem a exequibilidade do sensor e lançam perspectivas para a otimização e finalização do trabalho.

REFERÊNCIAS

DE MOURA TORQUATO, L. D. et al. Photobioelectrocatalysis of Intact Photosynthetic Bacteria Exposed to Dinitrophenol. **ChemElectroChem**, v. 10, n. 12, p. e202300013, 2023.

GRATTIERI, M. et al. Understanding Biophotocurrent Generation in Photosynthetic Purple Bacteria. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 2, p. 867–873, 2019.

GRATTIERI, M. Purple bacteria photo-bioelectrochemistry: enthralling challenges and opportunities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 19, n. 4, p. 424–435, 2020.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1991.

LAI, C. W. Photocatalysis and photoelectrochemical properties of tungsten trioxide nanostructured films. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

LI, H. et al. Recent progress in photoelectrochemical sensors to quantify pesticides in foods: Theory, photoactive substrate selection, recognition elements and applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 164, p. 117108, 2023.

LIU, S.; ZHAN, J.; CAI, B. Recent advances in photoelectrochemical platforms based on porous materials for environmental pollutant detection. **RSC Advances**, v. 14, n. 12, p. 7940–7963, 2024.

MADADELAHI, M. et al. Electrochemical sensors: Types, applications, and the novel impacts of vibration and fluid flow for microfluidic integration. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 272, p. 117099, 2025.

SAPUTRA, H. A. Electrochemical sensors: basic principles, engineering, and state of the art. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 154, n. 10, p. 1083–1100, 2023.

SHANDILYA, P. et al. Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO3 based photocatalysts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 428, p. 128218, 2022.

SILVA, C. C. G. et al. Assessment of WO3 electrode modified with intact chloroplasts as a novel biohybrid platform for photocurrent improvement. **Bioelectrochemistry**, v. 147, p. 108177, 2022.

SOUZA, B. C. A. et al. Antifungal properties of high efficient W/WO3 electrodes acting under UV-Vis and visible light and chloride medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 11, p. 2084–2093, 2017.

SUO, Z. et al. **Research progress of photoelectrochemical sensors in food detection**. **Food Research International**Elsevier Ltd, 2025.

TORQUATO, L. D. DE M.; GRATTIERI, M. Photobioelectrochemistry of intact photosynthetic bacteria: Advances and future outlook. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 34, p. 101018, 2022.

WEI, Y. et al. Highly sensitive photoelectrochemical sensor based on MOF(CAU-17)-derived WO3 nanoleaves/BiVO4 nanoparticles heterojunctions for the detection of amoxicillin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 426, 2025.

ZANG, Y. et al. **Current Advances in Semiconductor Nanomaterial-Based Photoelectrochemical Biosensing**. **Chemistry - A European Journal**Wiley-VCH Verlag, 2018.

ZHANG, B. et al. Synthesis, functionalization and photoelectrochemical immunosensing application of WO3-based semiconductor materials. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 165, p. 117149, 2023.

ZHU, C. et al. **Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures**. **Analytical Chemistry**American Chemical Society, 2015.

ZYCH, M. et al. Improving photoelectrochemical properties of anodic WO3 layers by optimizing electrosynthesis conditions. **Molecules**, v. 25, n. 12, 2020.