

RAFAEL ROVATTI PUPIN

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR FOTOBIOELETROQUÍMICO UTILIZANDO
ELETRODO DE WO₃ 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. capsulatus*.

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 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 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} – $10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $2,4 \times 10^{-4} \mu\text{mol L}^{-1}$ (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 ($10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e comprimento de difusão de buraco maior, na faixa de 150 a 500 nm. Além disso, possui um alto potencial de banda de valência ($>3,0 \text{ eV}$), 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*

capsulatus (*R. capsulatus*) é uma bactéria roxa fotossintética não sulfurosa que apresenta uma versatilidade metabólica muito grande (GRATTIERI, 2020).

Quando células bacterianas são utilizadas, um desafio adicional é imposto ao processo de coleta de elétrons na superfície de um eletrodo, uma vez que o envoltório da célula microbiana não é eletricamente condutor. De acordo com Grattieri e colaboradores, “o processo de transferência de elétrons dos sítios ativos das cadeias de transporte de elétrons dentro das células bacterianas para aceptores de elétrons exógenos (ou seja, uma superfície de eletrodo, minerais ou mediadores redox exógenos) é então definido como transferência extracelular de elétrons (TEE)” (GRATTIERI, 2020).

Um modo de superar tal desafio foi a modificação dos eletrodos com mediadores redox sintéticos para conectar efetivamente a bactéria no substrato e estabelecer uma comunicação eletroquímica permitindo a transferência eletrônica. Como exemplo se tem o uso de polímero redox baseado em quinonas (TORQUATO; GRATTIERI, 2022).

Portanto, diante do exposto acima, o presente relatório aborda os resultados obtidos no estudo de viabilidade de construção de um eletrodo de WO_3 contendo célula intacta de *Rhodobacter capsulatus* utilizando como mediador redox a polidopamina (PDA), a qual também é fotorresponsiva. Uma vez que esse sistema proposto é inédito, no qual os componentes WO_3 , PDA e *R. capsulatus* possuem fotoatividade, os resultados obtidos inicialmente abordam construção do eletrodo modificado WO_3 /PDA-*R. capsulatus* e a resposta eletroquímica para esse sistema, avaliando o efeito de cada componente fotoativo na intensidade de fotocorrente.

2. OBJETIVOS

Avaliar a viabilidade da construção de um sistema fotoeletroquímico contendo célula bacteriana intacta imobilizada na superfície de eletrodo de trióxido de tungstênio utilizando polidopamina como intermediário redox e analisar a resposta do sistema.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Foram utilizados somente reagentes de grau analítico, sem necessidade de purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida pelo sistema *Milli-Q Ultra Pure Water System* da marca Millipore®.

Para os procedimentos analíticos com a *R. capsulatus*, foram preparadas solução tampão MOPS 20 mM a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM e solução tampão MOPS 20 mM a pH 8,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM. O pH das soluções tampão foi ajustado utilizando NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Caracterizações

A morfologia dos eletrodos foi observada utilizando o microscópio eletrônico de varredura com campo de emissão (MEV-FEG; Jeol JSM7500F). O eletrodo modificado com a bactéria foi inicialmente recoberto com carbono antes de ir ao microscópio.

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada utilizando difratômetro modelo Smartlab SE, no intervalo de $10^\circ - 80^\circ$.

3.2.2 Obtenção dos eletrodos de WO_3

A preparação dos eletrodos de WO_3 foi realizada adaptando metodologia previamente aplicada pelo grupo de pesquisa da Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin (SILVA et al., 2022), avaliando-se o tempo de anodização do sistema.

O eletrodo de WO_3 foi preparado a partir da anodização de uma folha de W (Aldrich, 0,3 mm de espessura, 99,95%) de $1,0 \text{ cm}^2$. Os eletrodos foram polidos utilizando lixas d'água de granulometria mais espessa até a mais fina: 800, 1500 e 2000, respectivamente. Os eletrodos foram limpos sob

ultrassonificação durante 10 minutos em acetona, isopropanol e água, respectivamente, e secos sob fluxo de N₂.

Após secos, a anodização eletroquímica foi realizada em uma célula de dois eletrodos de único compartimento composta pelo eletrodo de W, rede de Pt como contra-eletrodo e solução eletrolítica composta por NH₄F 0,7% (m/v) e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Aplicou-se um potencial de 0,0 até 40,0 V, a 1,0 V s⁻¹, e então mantido constante em 40,0 V por determinado tempo. Foi avaliado o efeito do tempo de anodização de 15, 30 e 45 min. Finalizado o processo, os eletrodos foram lavados com água ultrapura, secos sob fluxo de N₂ e levados a tratamento térmico a 450 °C por 2 h com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

3.2.3 Crescimento bacteriano

O crescimento da cepa DSM 152 de *Rhodobacter capsulatus* foi realizado em frasco estéril de 50 mL contendo meio de cultura de crescimento levado à estufa incubadora a 28 °C sob irradiação de lâmpada de LED branco. O meio de crescimento líquido foi o mesmo adotado pelo grupo de pesquisa da Profa. Dra. Valnice Boldrin em outros trabalhos (DE MOURA TORQUATO et al., 2023),(GRATTIERI et al., 2019). Os frascos e o meio de crescimento foram esterilizados antes da utilização, em autoclave (Prismatec, Modelo Vertical CS) a 125 °C por 25 min.

3.2.4 Imobilização da célula bacteriana intacta sob o eletrodo de WO₃

Resumidamente, 40,0 mL do inóculo bacteriano foram coletados após 72 h de crescimento seguindo um procedimento de centrifugação em duas etapas: a primeira foi realizada a 4000 g por 20 min a 20 °C (Centrífuga KASVI X14-4000) e a segunda etapa, após ressuspensão do pellet em solução tampão MOPS a pH 7,00 (descrita no item 3.1) a 12 000 rpm por 15 min (Centrífuga Eppendorf 5424R). Após a obtenção dos pellets de *R. capsulatus*, uma suspensão com concentração de células bacterianas de 2 g mL⁻¹ foi preparada usando tampão MOPS 20 mM a pH 8 (descrita no item 3.1). Uma alíquota dessa suspensão foi então transferida para um tubo de 2 mL juntamente com uma solução estoque de cloridrato de dopamina 5 mmol L⁻¹ preparada em tampão

MOPS a pH 8,0 para obter a concentração final das células bacterianas no tubo de reação de 1 g mL^{-1} . A polimerização aeróbica de PDA na presença de suspensão de células bacterianas foi realizada durante 90 min sob agitação magnética a 500 rpm. A suspensão obtida, contendo células de *R. capsulatus* encapsuladas em matriz de PDA, foi então depositada sobre o eletrodo de WO_3 , 10 uL para 1 cm^2 e, após secagem, foi submetida à polimerização eletroquímica por voltametria cíclica a 20 mV s^{-1} (potenciostato PalmSens4) em solução tampão MOPS a pH 7,00; criando os eletrodos modificados $\text{WO}_3/\text{PDA-}R.\text{caps}$ com a formação de uma matriz de polidopamina redox-adesiva envolvendo as células bacterianas.

O procedimento foi executado a 23°C , concentração de polidopamina (PDA) 5 mmol L^{-1} e 20 ciclos voltamétrico na etapa de eletropolimerização; de modo a garantir a aderência da matriz *PDA-}R. caps* sob a superfície do eletrodo (DE MOURA TORQUATO et al., 2023).

3.2.5 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas de fotocorrente foram obtidas utilizando potenciostato PalmSens4, a partir de uma célula eletroquímica de três eletrodos de compartimento único contendo 40 mL de solução de eletrólito. O eletrodo de trabalho de área $1,0 \text{ cm}^2$ foi o WO_3 sem modificação ou WO_3 modificado com *PDA-}R.\text{capsulatus}*; eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$) como eletrodo de referência e fio de platina (Pt) como contra-eletrodo. A irradiação de luz foi aplicada utilizando uma lâmpada comercial de LED branco quente de 20 W e 1600 lúmens .

Para avaliar a viabilidade do eletrodo modificado, a célula eletroquímica contendo $40,0 \text{ mL}$ solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM foi utilizada contendo tanto o eletrodo de WO_3 quanto o eletrodo $\text{WO}_3/\text{PDA-}R.\text{caps}$ como eletrodos de trabalho. As medidas de corrente foram realizadas tanto no escuro quanto com irradiação de luz a partir da lâmpada de LED; utilizando voltametria cíclica (VC) como técnica principal. Foram realizados dois ciclos no intervalo de $-0,25$ a $+0,52 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , sendo observados o perfil do segundo ciclo medido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico do WO_3

O eletrodo de WO_3 foi obtido pela anodização eletroquímica de uma superfície de 1 cm^2 de tungstênio. O WO_3 é um material fotoativo que, na presença de luz, possui uma amplificação no sinal de corrente, aumentando assim o sinal analítico nessa condição. As condições de anodização influenciam diretamente na fase de WO_3 formada, sendo a monoclinica a que apresenta fotossensibilidade (LAI, 2014; ZYCH et al., 2020).

Desse modo, foram realizadas medidas de voltametria linear (VL) para verificar o ganho de sinal para o eletrodo obtido conforme a condição de anodização avaliada com os tempos de 15, 30 e 45 min de aplicação de potencial. A Figura 1 exibe o sinal de fotocorrente obtido para os diferentes eletrodos em solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM, a qual foi utilizada como eletrólito em todas as medidas voltamétricas.

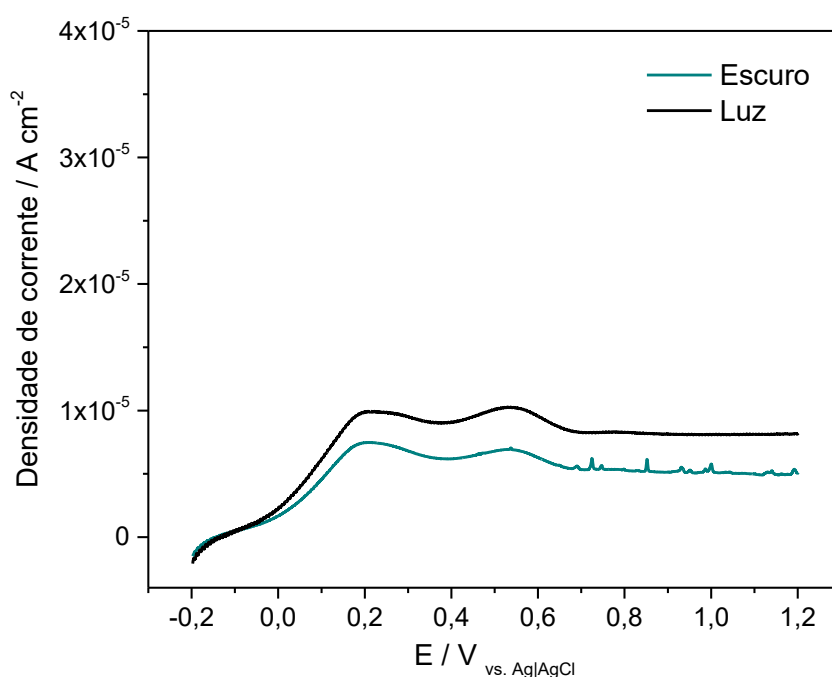


Figura 1 – Voltametria linear para o eletrodo de WO_3 na presença de irradiação com lâmpada LED (luz) e na ausência de irradiação (escuro). Eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (3 M NaCl), contra-eletrodo: fio de platina; velocidade de varredura 10 mV s^{-1} ; medidas realizadas em solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM.

Fonte: autor do trabalho.

A medida voltamétrica foi realizada em uma ampla faixa de potencial, de -0,2 a +1,2 V, para observar o comportamento do WO_3 , não sendo observados picos acima de +0,7 V. Conforme a Figura 1, é possível observar que há ganho de fotocorrente quando o sistema foi irradiado com a lâmpada de LED, com um aumento de aproximadamente 1,5 vezes na densidade de corrente em relação ao sistema no escuro: de $7,32 \times 10^{-6}$ para $1,00 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ no pico em +0,20 V e de $6,9 \times 10^{-6}$ para $1,00 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ no pico em +0,53 V.

Foram fabricados dois eletrodos com tempos de anodização de 30 e 45 min, com o intuito de comparar o efeito do tempo na formação do WO_3 e na fotocorrente obtida. A Figura 2 exibe a comparação dos voltamogramas sob irradiação de luz para os três eletrodos obtidos.

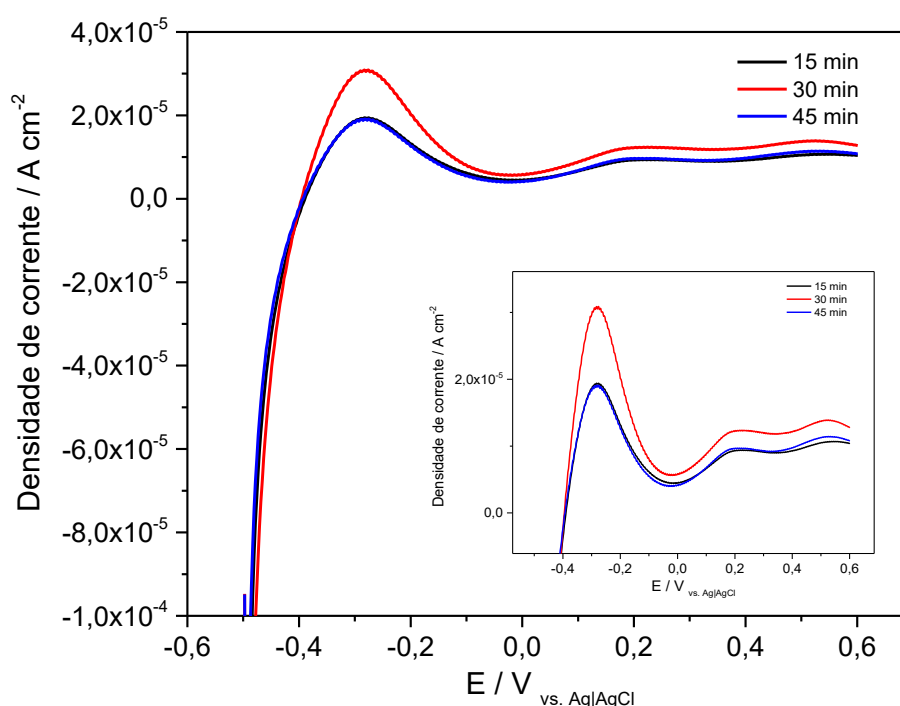


Figura 2 – Voltametrias lineares comparando as fotocorrentes obtidas para os eletrodos fabricados com 15, 30 e 45 min de aplicação de potencial para anodização. O *inset* no voltamograma corresponde à ampliação da diferença de corrente. Eletrodo de referência: $\text{Ag|AgCl (3 M NaCl)}$, contra-eletrodo: fio de platina; velocidade de varredura 10 mV s^{-1} ; medidas realizadas em solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM.

Fonte: autor do trabalho.

A partir da Figura 2 é possível concluir que o melhor tempo de anodização para obtenção do WO_3 é 30 min, tempo no qual o eletrodo apresentou maior

densidade de corrente. No tempo de 45 min ocorre uma diminuição da fotocorrente, possivelmente pela mudança na espessura e formato do WO_3 formado, sendo que ambos os parâmetros influenciam na resposta do material. Tal fato corrobora estudos que mostram que a concentração dos eletrólitos usados e o tempo de anodização modificam a estrutura do WO_3 , que pode ser nanoporos ou nanotubular (LAI, 2014).

Desse modo, adotando 30 min como tempo padrão de anodização, estudos adicionais foram realizados para verificar a estabilidade do eletrodo após a aplicação sucessiva de potencial em medidas voltamétricas sequenciais e do efeito da presença de O_2 na medida; conforme exhibe a Figura 3.

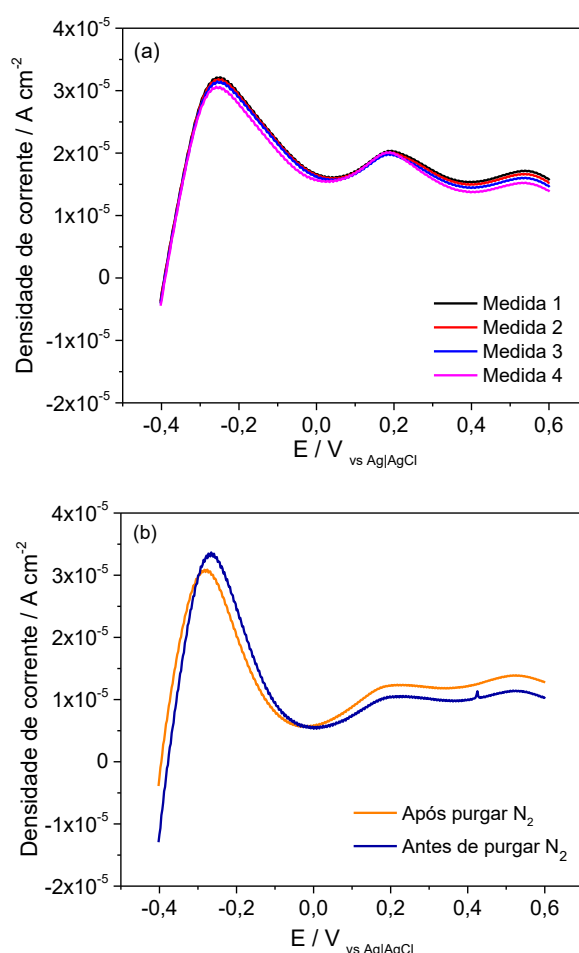


Figura 3 – (a) Valores de fotocorrente para WO_3 após quatro aplicações sucessivas de potencial; (b) comparação da fotocorrente para o eletrodo de WO_3 antes e após borbulhar N_2 na solução de eletrólito por 10 min. Eletrodo de referência: $\text{Ag|AgCl}_{(3 \text{ M NaCl})}$, contra-eletrodo: fio de platina; velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

Fonte: autor do trabalho.

É possível observar que a aplicação de potencial após várias medidas voltamétricas sucessivas não ocasionou mudanças na superfície do eletrodo de WO_3 , uma vez que as medidas de fotocorrente se apresentaram praticamente idênticas (Figura 3a). Observando a Figura 3b, conforme o esperado, a presença de oxigênio na faixa de potencial estudada não interfere na corrente obtida.

4.2 Comportamento eletroquímico dos sistemas WO_3 – Polidopamina – Bactéria intacta

Para investigar o perfil de resposta do sistema contendo a matriz de polidopamina-*R. capsulatus* imobilizada na superfície do WO_3 foram realizadas medidas de voltametria cíclica para o sistema $\text{WO}_3/\text{PDA-}R.\text{capsulatus}$, observando os picos voltamétricos e os valores de fotocorrente obtidos.

Conforme exibe a Figura 4, a densidade de corrente do WO_3 aumentou quando irradiado com a lâmpada de LED, enquanto para o sistema $\text{WO}_3/\text{PDA-}R.\text{capsulatus}$ não houve modificação no valor.

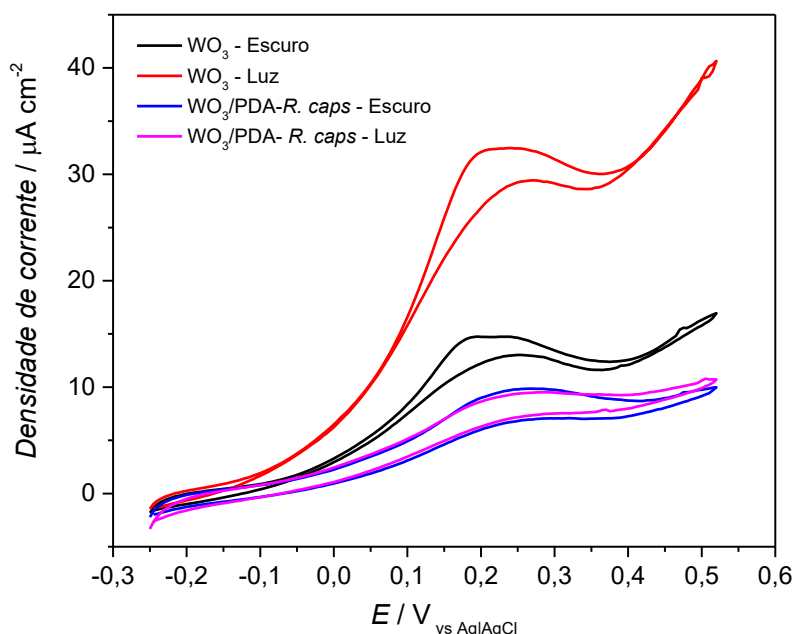


Figura 4 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de WO_3 e o fotoânodo $\text{WO}_3/\text{PDA-}R.\text{capsulatus}$ na presença e na ausência de irradiação de luz. Eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(3\text{ M NaCl})}$, contra-eletrodo: fio de platina; velocidade de varredura 2 mV s^{-1} ; medidas realizadas em solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM.

Fonte: autor do trabalho.

Para o eletrodo de WO_3 utilizado como controle, houve um aumento de fotocorrente de aproximadamente 2,2 vezes ao irradiar o eletrodo; a qual foi de 14,55 μA para 32,40 μA . Contudo, ao irradiar o fotoânodo $\text{WO}_3/\text{PDA-}R.\text{capsulatus}$, não houve nenhuma alteração de fotocorrente na presença ou ausência de luz e, ademais, houve diminuição da fotocorrente do fotoânodo quando comparado ao WO_3 sem modificação.

A suspeita principal pode ser considerada a alta concentração de PDA-*R.capsulatus* depositada, conforme descrito no procedimento experimental. Embora todas as fases sejam fotossensíveis (tanto WO_3 quanto PDA quanto bactéria), o excesso de células bacterianas pode ter acabado inibindo a transferência eletrônica no sistema, devido à dificuldade inerente de se usar uma célula bacteriana intacta.

Além disso, nem mesmo a PDA foi capaz de atuar como mediador permitindo a transferência de elétrons, pois possivelmente a relação de concentração PDA e bactéria não estava na proporção ótima ou a eletropolimerização, nas condições utilizadas, formou uma camada muito espessa da matriz de PDA contendo a célula bacteriana na estrutura.

De modo a verificar as hipóteses levantadas, em primeiro momento foi realizado um ensaio utilizando metade do número de ciclos de varredura utilizados para eletropolimerização. A Figura 5 compara os valores de fotocorrente obtidas com relação às condições iniciais.

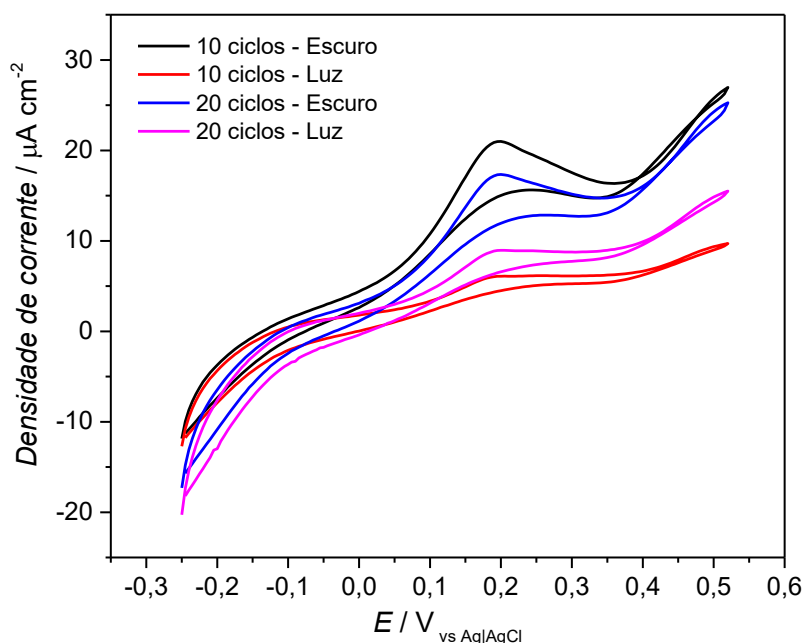


Figura 5 – Efeito do número de ciclos de varredura na eletropolimerização para o sistema $\text{WO}_3/\text{PDA-R. capsulatus}$: 10 ou 20 varreduras pelo método de voltametria cíclica na presença (luz) ou ausência (escuro) de irradiação com lâmpada de LED. Eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(3\text{ M NaCl})}$, contra-eletrodo: fio de platina; velocidade de varredura 2 mV s^{-1} ; medidas realizadas em solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM.

Fonte: autor do trabalho.

Como observado a partir dos voltamogramas na Figura 5, não houve relação entre os resultados, tanto em relação ao número de varreduras realizadas ou em relação à presença ou ausência de irradiação. Tanto para 10 quanto 20 varreduras, a densidade de corrente foi menor sob irradiação do que no escuro; sendo mais uma vez o resultado inverso do esperado.

Durante a realização desse experimento, ao realizar as medidas do controle de WO_3 na presença e ausência de irradiação, foi observado que a ordem de execução influenciava no resultado. Ao realizar a primeira medida no escuro, o valor de fotocorrente para o eletrodo foi menor do que a segunda medida sob irradiação. Para efeito de comparação, outro eletrodo foi submetido a primeira medida sob irradiação e o valor de fotocorrente obtido foi menor do que a medida consecutiva no escuro.

Portanto, pode-se concluir que a ordem da análise estava interferindo no resultado. Possivelmente ao realizar dois ciclos voltamétricos, a variação de um potencial anódico a um potencial catódico causou alterações na superfície do eletrodo a cada ciclo, sendo que as modificações no filme de WO_3 permitiam o aumento da corrente independente da irradiação luminosa ou não.

Para confirmar a hipótese, o sistema foi avaliado utilizando voltametria linear, sendo realizada primeiro a medida no escuro seguida da irradiação de luz. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 6.

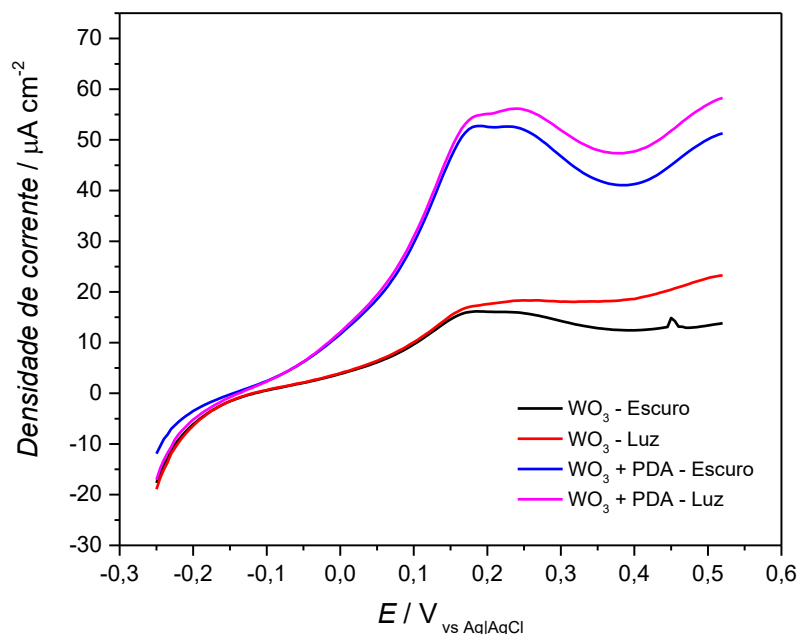


Figura 6 – Medidas de voltametria linear para o eletrodo de WO_3 e o fotoânodo $\text{WO}_3/\text{PDA}-R.\text{capsulatus}$ na presença e na ausência de irradiação de luz. Eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{3 M NaCl})$, contra-eletrodo: fio de platina; velocidade de varredura 2 mV s^{-1} ; medidas realizadas em solução tampão MOPS a pH 7,00 contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM e ácido láctico 50 mM.

Fonte: autor do trabalho.

Como exibido na Figura 6, o sistema $\text{WO}_3/\text{PDA}-R.\text{capsulatus}$ sob irradiação de luz branca de LED quente apresentou fotocorrente 2,8 vezes superior em relação ao WO_3 . Esse efeito era esperado uma vez que a PDA e a bactéria fotossintética apresentam fotoatividade e condução eletrônica.

Contudo, não foi observada variação significativa de densidade de corrente ao comparar o sistema iluminado com o respectivo controle no escuro. Assim, mais investigações se fazem necessárias para compreender essa resposta e poder superar esse desafio.

4.3 Caracterizações

As caracterizações morfológicas e estruturais foram realizadas por medidas de DRX e MEV. A Figura 7 compara os difratogramas de raio X para o W e para o WO_3 sintetizado.

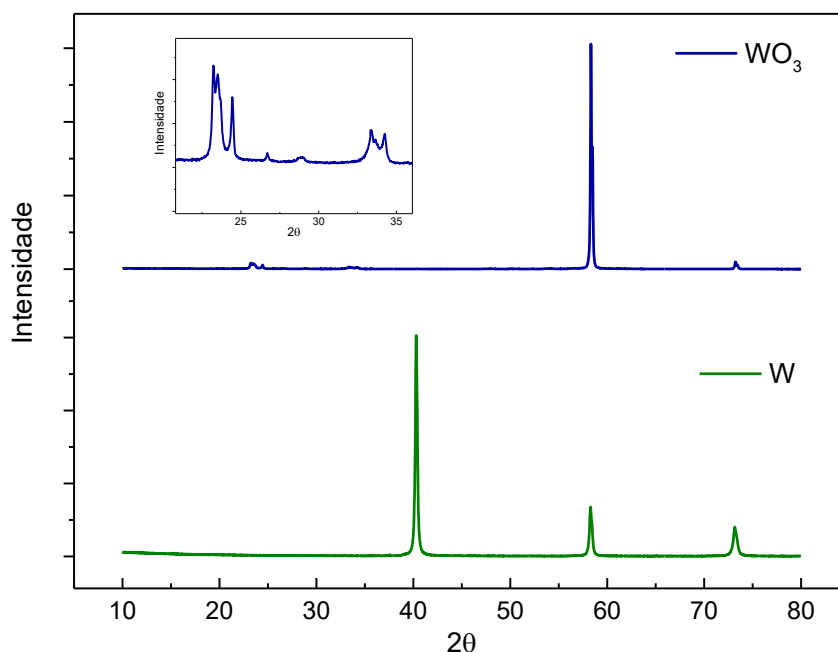


Figura 7 – Difratomogramas de raio X comparando a estrutura cristalina do W e do WO_3 . O *inset* mostra a ampliação da intensidade do difratograma para o WO_3 no intervalo de 2θ de 20° a 35° .

Fonte: autor do trabalho.

A formação do WO_3 pode ser observada comparando-se o difratograma de raios X da folha de W e da folha após a anodização. A partir da Figura 7 é possível observar que o filme de WO_3 formado apresenta uma fase cristalina ordenada. Os picos em 2θ a $40,3^\circ$; $58,3^\circ$ e $73,12^\circ$ são característicos do tungstênio metálico. A formação do WO_3 pode ser observada pelo surgimento em 2θ a $23,2^\circ$; $23,5^\circ$; $24,4^\circ$; $33,4^\circ$ e $34,2^\circ$; os quais são característicos da fase monoclinia (fotoativa) do WO_3 (SILVA et al., 2022; SOUZA et al., 2017).

As imagens de microcopia eletrônica de varredura (Figura 8) permitem observar a diferença na superfície do eletrodo de W, o filme nanoporoso de WO_3 formado e a deposição da matriz PDA-*R. capsulatus* na superfície do eletrodo.

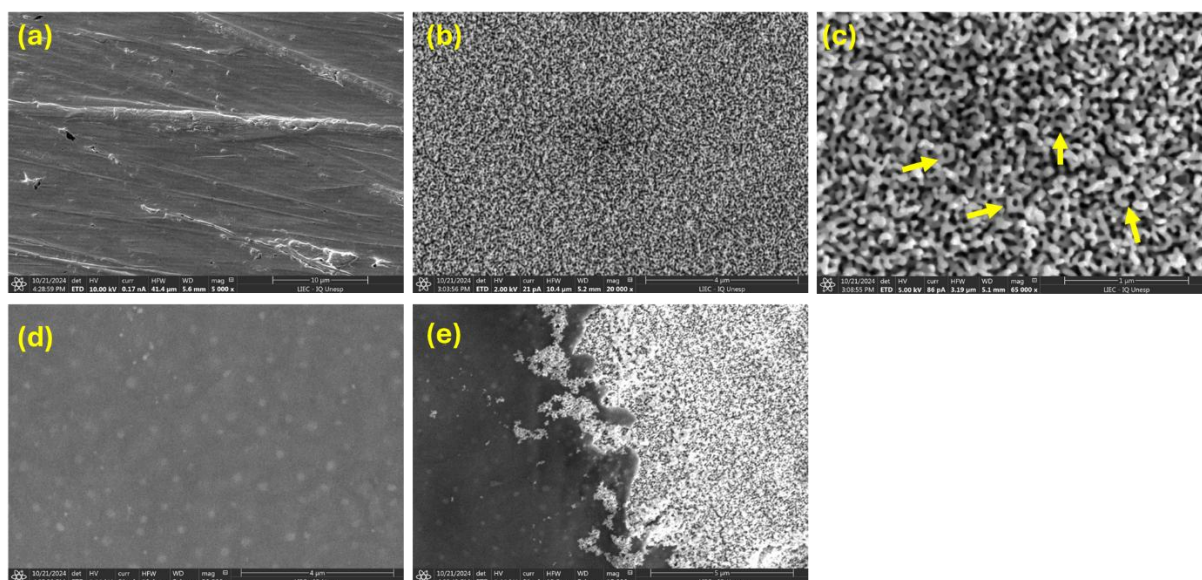


Figura 8 – Imagens de FEG-SEM para (a) o eletrodo de W; (b) filme de WO_3 – ampliação da imagem 20 000x; (c) filme de WO_3 – ampliação da imagem 65 000x; (d) $\text{WO}_3/\text{PDA-R. caps}$ com foco em região central da deposição; (e) $\text{WO}_3/\text{PDA-R. caps}$ com foco na interface entre matriz polimérica/celular depositada e WO_3 .

Fonte: autor do trabalho.

A Figura 8-a exibe a superfície polida do W, lisa e ligeiramente heterogênea. Na Figura 8-b é possível observar o filme de WO_3 formado, com aparência rugosa e, conforme indicado pelas setas na Figura 8-c, de estrutura nanoporosa. A Figura 8-d exibe a camada depositada de *PDA-R. capsulatus* encobrindo toda superfície do WO_3 ; a Figura 8-e exibe a interface entre a matriz depositada e a superfície do WO_3 terminal do eletrodo, sendo possível observar o efeito do recobrimento total.

As Figura 8-d e Figura 8-e corroboram o resultado exibido pelos voltamogramas da Figura 4; uma vez que o recobrimento do WO_3 acaba sendo total e por uma camada espessa da matriz polimérica-celular, o que dificulta a transferência eletrônica mesmo na presença de luz e, assim, há uma queda na fotocorrente do sistema $\text{WO}_3/\text{PDA-R. capsulatus}$ quando comparado ao WO_3 . Desse modo, com a junção dos resultados de voltametria e caracterização por MEV, é possível concluir que, embora o sistema apresente resposta, ela precisa ser corrigida a partir da otimização dos parâmetros que constituem o sistema, como concentração dos reagentes (PDA, célula bacteriana, modo de deposição) e técnica adequada para obtenção da fotocorrente.

Acoplado à análise de MEV, foram realizadas medidas de espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS), técnica que permitiu avaliar

qualitativamente a composição elementar dos substratos analisados; conforme exibe a Figura 9.

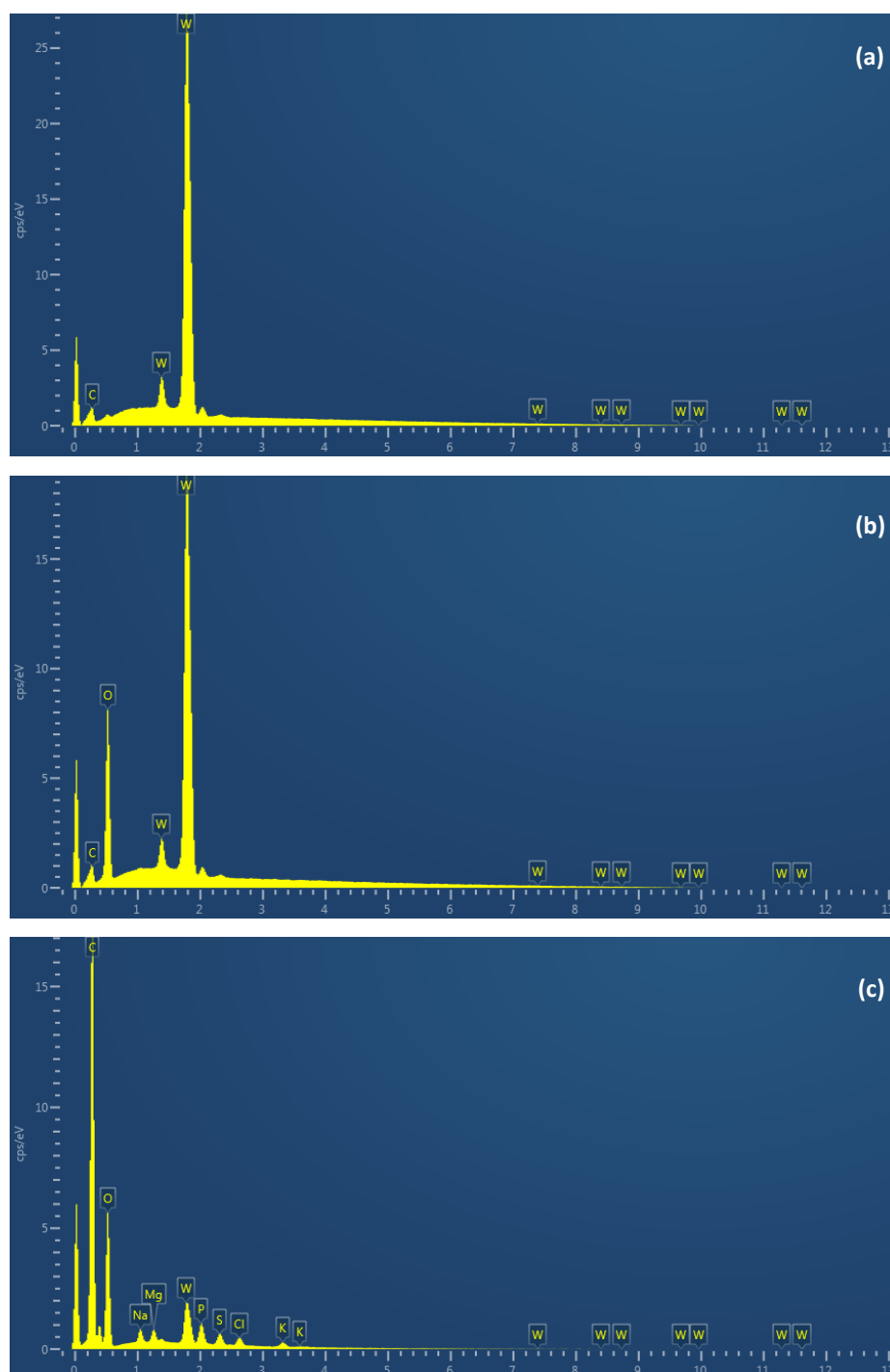


Figura 9 – Espectros de EDS para o (a) eletrodo de W, (b) eletrodo de WO₃ nanoporoso e (c) eletrodo modificado WO₃/PDA-R.caps.

Fonte: autor do trabalho.

Como observado nos espectros de EDS, para o eletrodo lixado e antes da anodização, são observados apenas os picos referentes ao W em 1,4 e 1,8

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.