

CAMILA DOMINGUES MENDONÇA VERBINNEN

**Development of semiconductor-based photoelectrochemical sensing strategies for phenolic compounds in natural and supply water**

São Carlos

2022

CAMILA DOMINGUES MENDONÇA VERBINNEN

**Development of semiconductor-based photoelectrochemical sensing strategies for phenolic compounds in natural and supply water**

**Original Version**

Ph.D. Thesis presented to the Graduate Program in Chemistry at the São Carlos Chemical Institute, University of São Paulo, Brazil and University of Antwerp, Belgium to obtain the dual degree: Doctor of Sciences (concentration area: Analytical and Inorganic Chemistry) and Doctor of Bioscience Engineering.

Supervisor: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

Advisor: Prof. Dr. Karolien De Wael

São Carlos / Antwerp

2022

## RESUMO

Uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos têm sido frequentemente descartados no meio ambiente sem controle por indústrias e atividades agrícolas. Isto tem causado impactos significativos no desenvolvimento e na saúde dos organismos vivos, e na biodiversidade. Portanto, o desafio do monitoramento e/ou remediação desses contaminantes permanece. Esta tese apresenta o desenvolvimento de três estratégias de sensoriamento baseadas em sensores fotoeletroquímicos para o monitoramento de contaminantes fenólicos. Os conhecidos semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  foram utilizados para a construção de novas configurações para análise nM de compostos fenólicos na água. O  $\text{TiO}_2$  comercial foi previamente calcinado para aumentar o tamanho de seus poros. As configurações empregando fotossensores baseados em  $\text{TiO}_2$  foram integradas em uma célula de fluxo fotoeletroquímico. O sistema em fluxo favoreceu uma maior sensibilidade do método através de sequências periódicas de lavagem do eletrodo, reduzindo significativamente o envenenamento do eletrodo. Primeiramente, foi desenvolvido um método simples baseado na imobilização do  $\text{TiO}_2$  em eletrodos de grafite impressos em tela. Sob luz UV, o fotossensor desenvolvido apresentou um alto desempenho para a detecção de 4-aminofenol. Um segundo estudo foi desenvolvido através da impregnação de nanopartículas de ouro na estrutura de  $\text{TiO}_2$ . A incorporação de nanopartículas de ouro pode ampliar a região de absorção de luz de  $\text{TiO}_2$  e melhorar sua atividade fotocatalítica para a detecção de hidroquinona sob luz visível. Em ambos os sistemas, a detecção foi possível devido à presença de espécies reativas de oxigênio na superfície do  $\text{TiO}_2$  sobre a luz, que participam do processo de oxidação do analito. Ao aplicar um potencial redutor, a forma oxidada do analito é reduzida e é registrada uma resposta amperométrica mensurável proporcional à concentração inicial do analito. A terceira configuração proposta é um fotossensor baseado em  $\text{ZnO}$  para a quantificação de 4-nitrofenol sob luz UV-A. O  $\text{ZnO}$  nanoestruturado foi sintetizado eletroquimicamente sobre o substrato de vidro FTO, sem o uso de catalisadores ou camada semente. Um tratamento de recozimento pós-crescimento melhorou significativamente as propriedades físico-químicas dos nanobastões de  $\text{ZnO}$ . A modificação posterior dos nanobastões de  $\text{ZnO}$  com um fotossensibilizador (ácido perileno) aumentou a resposta de fotocorrente e a sensibilidade. Neste sistema, o mecanismo de detecção é baseado na diminuição da resposta de fotocorrente na presença de uma molécula coletora de elétrons, como o 4-nitrofenol. A diminuição da fotocorrente é proporcional ao aumento da concentração de 4-nitrofenol na solução. A aplicabilidade das configurações fotoeletroquímicas de sensoriamento baseadas em semicondutores foi verificada para análise de compostos fenólicos em amostras de água natural e de abastecimento. As abordagens robustas e sensíveis propostas foram projetadas para o monitoramento *in loco* de compostos fenólicos. Os resultados encorajadores confirmam o potencial desses fotossensores como ferramentas promissoras para fins de sensoriamento a nível de traços.

**Palavras-chave:** Sensores baseados em semicondutores. Estratégias de sensoriamento fotoeletroquímico. Dióxido de titânio. Análise de injeção de fluxo (FIA). Óxido de zinco. Fotossensibilizador. Compostos fenólicos.

## ABSTRACT

A wide variety of organic and inorganic compounds have been frequently released into the environment without control by industries and agricultural activities. This has caused significant impact on the development and health of living organisms, and biodiversity. Therefore, the challenge of monitoring and/or remediation of these contaminants remains. This thesis presents the development of three sensing strategies based on photoelectrochemical sensors to monitor phenolic contaminants. The well-known semiconductors  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  were used for building novel setups for nM analysis of phenolic compounds in water. Commercial  $\text{TiO}_2$  was previously calcined to enlarge its pore size. The setups employing  $\text{TiO}_2$ -based photosensors were integrated into a photoelectrochemical flow cell. The flow system favored higher sensitivity of the method by periodic wash sequences of the electrode, significantly reducing the electrode fouling. Firstly, a straightforward method was developed based on the immobilization of  $\text{TiO}_2$  on screen printed graphite electrodes. Under UV light, the developed photosensor presented high performance for the detection of 4-aminophenol. A second study was developed by impregnating gold nanoparticles into  $\text{TiO}_2$  structure. The incorporation of gold nanoparticles can broaden the light absorption region of  $\text{TiO}_2$  and improve its photocatalytic activity for the detection of hydroquinone under visible light. In both systems, the detection was possible due to the presence of reactive oxygen species at the surface of  $\text{TiO}_2$  upon light, which participate in the oxidation process of the analyte. By applying a reductive potential, the oxidized form of the analyte gets reduced and a measurable amperometric response proportional to the initial analyte concentration is recorded. The third proposed setup is a  $\text{ZnO}$ -based photosensor for the quantification of 4-nitrophenol under UV-A light. Nanostructured  $\text{ZnO}$  was electrochemically synthesized on FTO glass without the use of catalysts or seed layer. A post-growth annealing treatment significantly improved  $\text{ZnO}$  nanorods physicochemical properties. Subsequent modification of  $\text{ZnO}$  nanorods with a photosensitizer (perylene acid) increased the photocurrent response and the sensitivity. In this system, the detection mechanism is based on the decrease of the photocurrent response at the presence of an electron harvesting molecule, such as 4-nitrophenol. The decrease in photocurrent is proportional to the increase of 4-nitrophenol concentration in the solution. The applicability of the photoelectrochemical semiconductor-based sensing setups was verified to analyze phenolic compounds in natural and supply water samples. The proposed robust and sensitive approaches were designed for the on-site monitoring of phenolic compounds. The encouraging results confirm the potential of these photosensors as promising tools for trace-level sensing purposes.

**Keywords:** Semiconductor-based sensors. Photoelectrochemical sensing strategies. Titanium dioxide. Flow injection analysis (FIA). Zinc oxide. Photosensitizer. Phenolic compounds.