

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

LUCAS VINICIUS LEITE MARTONI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS  
IMPRESSOS MODIFICADOS COM NANOESFERAS DE CARBONO  
PARA A QUANTIFICAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM  
AMOSTRAS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO**

São Carlos

2023

LUCAS VINICIUS LEITE MARTONI

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS IMPRESSOS  
MODIFICADOS COM NANOESFERAS DE CARBONO PARA A QUANTIFICAÇÃO  
DE POLUENTES EMERGENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Tese apresentada ao Instituto de Química  
de São Carlos da Universidade de São  
Paulo como parte dos requisitos para  
obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e  
Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio  
Spinola Machado

**Exemplar revisado**

O exemplar original encontra-se em  
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:**



**Data:** 08/01/2024

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Martoni, Lucas Vinicius Leite

Desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos impressos modificados com nanoesferas de carbono para a quantificação de poluentes emergentes em amostras de água de abastecimento / Lucas Vinicius Leite Martoni. — São Carlos, 2023.

112 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

1. Nanoesferas de carbono. 2. Ftalocianina de cobalto (II). 3. Eletrodos impressos. 4. Poluentes emergentes. 5. Hidroquinona e paracetamol. I. Título.



## AGRADECIMENTOS

O autor agradece encarecidamente:

- Ao orientador Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado pela orientação e pelos ensinamentos;
- Ao Dr. Paulo Augusto Raymundo-Pereira pela coorientação e colaboração;
- Às agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por todo suporte para que fosse possível desenvolver este trabalho;
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001;
- À banca examinadora composta pela Prof. Dra. Adriana Nunes Correia, Prof. Dra. Djeneine de Souza, Prof. Dra. Juliana Cancino Bernardi, Dr. Paulo Augusto Raymundo-Pereira e Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado pelas importantes contribuições que deram para melhorar a qualidade do documento final;
- Aos colegas Ma. Leticia Gomes de Melo, Dra. Nathalia Oezau Gomes, Dr. Thiago Martimiano do Prado, Dr. Marcelo Luiz Calegari e Prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos ao longo do doutorado;
- Ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME);
- Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e à Universidade de São Paulo (USP);
- A todos os meus grandes amigos que me deram suporte durante todo período;
- Aos meus familiares por todo amor e carinho.

## EPÍGRAFE

“A vida sem ciência é uma espécie de morte.”

(Sócrates)

## RESUMO

Nesta tese, foram desenvolvidos métodos fotoeletroquímicos miniaturizados a partir de eletrodos impressos (SPEs) modificados com nanoesferas de carbono (CSS) e com essas associadas ao fotossensibilizador ftalocianina de cobalto (II) – CoPc, e foram aplicados na quantificação de poluentes emergentes. As CSS foram sintetizadas a partir da glicose, usando rota ambientalmente amigável e, por meio de diferentes técnicas de caracterização, foi possível concluir que apresentaram formato esférico, com diâmetro médio de  $150 \pm 30$  nm, band gap ( $E_g$ ) de 1,3 eV e cuja superfície era composta por carbono (81,95%) e oxigênio (18,05%), sendo que a hibridização dos átomos de carbono era de 50,4% de  $sp^3$  e 46,4% de  $sp^2$ . SPEs foram modificados com as CSS sintetizadas e aplicados na determinação de hidroquinona (HQ), tendo o sensor apresentado faixa linear de 3,0 a 23,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , sensibilidade de 0,069 ( $\pm 0,004$ )  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$  e limite de detecção (LOD) de 2,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . SPEs também foram modificados com as CSS sintetizadas e com o fotossensibilizador CoPc e foram aplicados na quantificação de paracetamol em amostras de água de abastecimento e de medicamento (comprimido). Esse sensor apresentou faixa linear de 1,5 a 14,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , sensibilidade de 0,083 ( $\pm 0,002$ )  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$  e LOD de 0,85  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Quando comparado com o eletrodo modificado apenas com as CSS, o valor da sensibilidade foi cerca de 2,8 vezes maior e do LOD cerca de 1,34 vezes menor para o eletrodo em que há a presença do fotossensibilizador. Também foi verificado que os sensores desenvolvidos eram seletivos (valores de interferência inferiores a 20% nos dois casos) e reprodutíveis (verificado em experimentos intra-dia e interdias), sendo que no sensor em que há a presença da CoPc também foi estudada sua estabilidade ao longo do tempo, tendo sido constatado que era estável por 57 dias.

Palavras-chave: Nanoesferas de carbono. Ftalocianina de cobalto (II). Eletrodos impressos. Poluentes emergentes. Hidroquinona. Paracetamol.

## ABSTRACT

In this work, miniaturized photoelectrochemical (PEC) sensors based on screen-printed electrodes (SPEs) modified with carbon spherical shells (CSS) and CSS associated with the photosensitizer cobalt phthalocyanine (II) – CoPc were developed and applied for emerging pollutants quantification. CSS were synthesized by glucose, by an eco-friendly route, and characterized by different techniques. It was concluded that CSS have spherical shape, with average diameter of  $150 \pm 30$  nm, band gap ( $E_g$ ) of 1.3 eV, and surface composition of 81.95% of carbon and 18.05% of oxygen, with 50.4% of those carbons in the  $sp^3$  and 46.4% in the  $sp^2$  hybridization. SPEs were modified with synthesized CSS and applied in hydroquinone (HQ) determination, having the sensor presented linear range from 3.0 to 23.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , sensitivity of 0.069 ( $\pm 0.004$ )  $\mu\text{A L mol}^{-1}$  and limit of detection (LOD) of 2.7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . SPEs were also modified with CSS and with the photosensitizer CoPc and were applied in the quantification of acetaminophen (paracetamol) in tap water and tablet. This sensor showed a linear range from 1.5 to 14.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , sensitivity of 0.083 ( $\pm 0.002$ )  $\mu\text{A L mol}^{-1}$ , and LOD of 0.85  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . When compared with SPE modified only with CSS, the sensitivity was 2.8 folds higher and LOD 1.34 times lower for the electrode modified with CSS and CoPc. Other parameters were evaluated, and it was verified that both sensors were selective (values of interference less than 20% for the studied compounds) and reproducible (verified intra-day and interdays), and in the sensor which there is the presence of CoPc, the stability over the time was also studied, having been found to be stable for 57 days.

Palavras-chave: Carbon spherical shells. Cobalt (II) phthalocyanine. Screen-printed electrodes. Emerging pollutants. Hydroquinone. Acetaminophen.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo dos sensores fotoeletroquímicos na presença de (A) espécie doadora de elétrons e (B) espécie aceptora de elétrons.....	25
Figura 2 – Modelo do SPE utilizado com suas respectivas dimensões.....	38
Figura 3 – (A e B) Imagens de SEM das CSS e (C) o respectivo histograma de distribuição de tamanho. Magnificação: 50.000 vezes. ....	42
Figura 4 – Imagens de TEM para as CSS nas magnificações (A) 80.000 vezes e (B e C) 400.000 vezes. ....	43
Figura 5 - Espectro FTIR para as CSS na região do infravermelho médio (4.000 – 400 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	45
Figura 6 – Espectros de XPS para as CSS. (A) Espectro íntegro na faixa de 1200 a 0 eV, indicando os elementos identificados nessa faixa, (B) espectro relativo ao C 1s e (C) espectro relativo ao O 1s.....	46
Figura 7 – (A) Gráfico de Tauc obtido para as CSS e (B) esquema da diferença de energia entre as bandas de valência e condução em um semiconductor. ....	49
Figura 8 – Imagens FEG-SEM da CoPc nas magnificações (A) 10.000 vezes e (B) 25.000 vezes.....	51
Figura 9 - Imagens de TEM da CoPc nas magnificações (A) 50.000 vezes, (B) 120.000 vezes e (C) respectivo histograma de distribuição de tamanho. ....	52
Figura 10 – Espectro de absorção da CoPc em DMSO. ....	53
Figura 11 – Cartela de SPEs.....	54
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos referentes ao tratamento eletroquímico do SPE. Condições experimentais: $E_i = E_f = - 2,5 \text{ V}$ , $E_\lambda = + 2,5 \text{ V}$ , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , dois ciclos. ....	55
Figura 13 – Imagens de FEG-SEM de (A) SPE, (B) SPE modificado com CSS 5,0 $\text{mg mL}^{-1}$ , (C) SPE modificado com CoPc 1,0 $\text{mg mL}^{-1}$ , (D) SPE modificado com CSS 5,0 $\text{mg mL}^{-1}$ e CoPc 1,0 $\text{mg mL}^{-1}$ . Mapeamento EDS do eletrodo modificado com CSS e CoPc para os elementos (E) carbono, (F) oxigênio, (G) nitrogênio e (H) cobalto. Magnificação: (A a D) 25.000 vezes, (E a H) 20.000 vezes. ....	56
Figura 14 – Diagrama de Nyquist obtido com os eletrodos SPE, SPE modificado com CSS 5,0 $\text{mg mL}^{-1}$ , SPE modificado com CoPc 1,0 $\text{mg mL}^{-1}$ e SPE modificado com CSS 5,0 $\text{mg mL}^{-1}$ e com CoPc 1,0 $\text{mg mL}^{-1}$ (círculos) e o respectivo circuito de Randles	

modificado (linhas). Condições experimentais: $K_4[Fe(CN)_6]$ e $K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte. ....	57
Figura 15 – Otimização da concentração da suspensão de CSS. A) Respostas de fotocorrente, B) gráfico de $\Delta I$ em função da concentração da suspensão. Condições experimentais: E = 0,1 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,08, LED UV, $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . ....	59
Figura 16 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da otimização da fonte luminosa. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , E = 0,1 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,08, $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . ....	60
Figura 17 - Otimização do potencial aplicado. A) Respostas de fotocorrente, B) gráfico de $\Delta I$ em função do potencial aplicado. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> PB pH = 7,08, LED UV, $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . ....	61
Figura 18 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da otimização do eletrólito suporte. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , LED UV, E = 0,2 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . ....	62
Figura 19 – (A) Respostas de fotocorrente obtidas para o sensor na presença de HQ (de 3,0 a 23,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e (B) respectiva curva de calibração (n = 3). Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , E = 0,20 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LED UV. ....	63
Figura 20 – Respostas de fotocorrente obtidas em amostras de água de abastecimento. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , E = 0,20 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, LED UV. ....	64
Figura 21 – Respostas de fotocorrente obtidas na presença e na ausência dos interferentes (A) ácido ascórbico, (B) hidroclorotiazida, (C) L-prolina, (D) $\beta$ -estradiol, (E) tiamina, (F) diuron, (G) pentaclorofenol e (H) o respectivo gráfico de barras. Condições experimentais: $C_{\text{hidroquinona}} = C_{\text{interferente}} = 13,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH = 7,18, LED UV, E = 0,20 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl. ....	66
Figura 22 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da reprodutibilidade do método para medidas realizadas em: (A e B) mesmo dia (n = 5) e (C e D) dias diferentes (n = 3). Condições experimentais: $C_{\text{hidroquinona}} = 13,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , E = 0,20 V vs	

<i>pseudo</i> Ag/AgCl, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH = 7,18, LED UV.....	68
Figura 23 – (A) Respostas de fotocorrente para medidas consecutivas (n = 5) realizadas com o mesmo eletrodo referentes ao estudo da repetibilidade do método e (B) porcentagem de fotocorrente após cada uma das medidas. Condições experimentais: C <sub>hidroquinona</sub> = 13,0 μmol L <sup>-1</sup> , E = 0,20 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH = 7,18, LED UV. ....	69
Figura 24 – Voltamogramas lineares obtidos para os compostos fenólicos (A) hidroquinona, (B) catecol e (C) paracetamol. Condições experimentais: concentração igual a 50 μmol L <sup>-1</sup> , concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH = 7,18, LED UV com t <sub>on/off</sub> = 10 s, v = 2 mV s <sup>-1</sup> . ....	72
Figura 25 – Voltamogramas lineares obtidos para os compostos (A) ácido salicílico, (B) ácido acetilsalicílico, (C) sulfametoxazol, (D) trimetoprima, (E) nonilfenol, (F) hidrocloreto de desiprprina, (G) ácido nicotínico – vitamina B3, (H) niacinamida – vitamina B3, (I) piridoxina – vitamina B6, (J) ergocalciferol – vitamina D2, (K) morina, (L) paroxetina. Condições experimentais: concentração igual a 50 μmol L <sup>-1</sup> , concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH = 7,18, LED UV com t <sub>on/off</sub> = 10 s, v = 2 mV s <sup>-1</sup> .....	73
Figura 26 – Respostas de fotocorrente para os SPEs obtidas em na presença de paracetamol. Condições experimentais: C <sub>paracetamol</sub> = 50 μmol L <sup>-1</sup> , E = 0,30 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,13, LED branca. ....	76
Figura 27 – Otimização da concentração da suspensão de CoPc. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de ΔI em função da concentração da suspensão. Condições experimentais: E = 0,3 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> , C <sub>paracetamol</sub> = 50 μmol L <sup>-1</sup> . ....	77
Figura 28 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da forma de modificação do eletrodo. Condições experimentais: E = 0,3 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , C <sub>paracetamol</sub> = 50 μmol L <sup>-1</sup> .....	78
Figura 29 – Otimização do potencial aplicado na cronoamperometria. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de ΔI em função do potencial aplicado. Condições	

experimentais: PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , C <sub>paracetamol</sub> = 50 μmol L <sup>-1</sup> . .....	79
Figura 30 – Otimização da fonte luminosa. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de ΔI em função da fonte luminosa. Condições experimentais: E = 0,3 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , C <sub>paracetamol</sub> = 50 μmol L <sup>-1</sup> . .....	80
Figura 31 – Otimização do eletrólito suporte. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de ΔI em função do eletrólito suporte. Condições experimentais: E = 0,3 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, LED branca, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , C <sub>paracetamol</sub> = 50 μmol L <sup>-1</sup> . .....	81
Figura 32 – Respostas de fotocorrente obtidas na presença de paracetamol (de 1,5 a 14,0 μmol L <sup>-1</sup> ) com os eletrodos (A) SPE, (B) SPE + CoPc, (C) SPE + CSS, (D) SPE + CSS + CoPc e (E) respectivas curvas analíticas (n = 3). Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> (quando aplicado), E = 0,30 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,12, LED branca. ....	82
Figura 33 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de paracetamol para os obtidos na condição (A) ausência de luz e (B) presença de luz. (C) Comparação entre as curvas de calibração (n = 3). Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , E = 0,30 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, PB pH = 7,12, LED branca. ....	83
Figura 34 – Respostas de fotocorrente obtidas para as amostras (A) água de abastecimento, (B) medicamento. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , E = 0,3 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl, LED branca. ....	85
Figura 35 – Respostas de fotocorrente obtidas na presença e na ausência dos interferentes (A) hidroclorotiazida, (B) valsartana, (C) ácido ascórbico, (D) tiamina, (E) niacinamida, (F) β-estradiol, (G) etinilestradiol, (H) L-prolina, (I) glicina, (J) pentaclorofenol, (K) diuron e (L) respectivo gráfico de barras. Condições experimentais: C <sub>paracetamol</sub> = C <sub>interferente</sub> = 7,75 μmol L <sup>-1</sup> , concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL <sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> PB pH = 7,10, LED branca, E = 0,30 V vs <i>pseudo</i> Ag/AgCl. ....	88
Figura 36 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da reprodutibilidade do método para medidas realizadas em: (A e B) mesmo dia (n = 5) e (C e D) dias	

diferentes ( $n = 3$ ). Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,10, LED branca. ....90

Figura 37 – (A) Respostas de fotocorrente obtidas para cinco medidas consecutivas ( $n = 5$ ) realizadas usando um mesmo eletrodo e (B) porcentagem do valor da fotocorrente após cada uma das medidas. Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,10, LED branca.....91

Figura 38 – (A) Respostas de fotocorrente obtidas para o estudo da estabilidade do método avaliada durante o período de 78 dias e (B) variação da magnitude da fotocorrente ao longo dos dias. Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,10, LED branca. ....92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados no trabalho .....	32
Tabela 2 – Composição dos nanomateriais obtida por EDS .....	43
Tabela 3 – Dados referentes à deconvolução dos picos C 1s e O 1s .....	47
Tabela 4 – Comparação do valor de $E_g$ para diferentes materiais à base de carbono .....	50
Tabela 5 – Valores de recuperação obtidos para determinação de HQ em amostras de água de abastecimento .....	65
Tabela 6 - Interferência registrada para diversos contaminantes presentes em amostras de água de abastecimento .....	67
Tabela 7 – Métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos da literatura para determinação de HQ em amostras de água.....	70
Tabela 8 – Parâmetros calculados a partir das curvas analíticas.....	84
Tabela 9 – Valores de recuperação obtidos para determinação de paracetamol em amostras de água de abastecimento e de medicamento. ....	86
Tabela 10 – Valores de interferência obtidos para os compostos selecionados para o estudo da seletividade do método.....	89
Tabela 11 – Métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos da literatura para determinação de paracetamol em diferentes amostras.....	94

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Síntese das CSS.....	37
Esquema 2 – Mecanismo provável do sensor na presença do analito HQ. ....	58
Esquema 3 – (A) Provável mecanismo do sensor fotoeletroquímico, (B) perfil esperado das respostas de fotocorrente para os SPEs. ....	75

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação da aproximação de Kubelka-Munk.....	49
Equação 2 – Cálculo do limite de detecção (LOD) pela metodologia proposta por Miller & Miller.....	63

## LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

<b>CA</b>	Cronoamperometria, do inglês <i>Chronoamperometry</i>
<b>CB</b>	Banda de condução, do inglês <i>Conduction Band</i>
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CoPc</b>	Ftalocianina de cobalto (II), do inglês <i>Cobalt (II) phtalocianine</i>
<b>CSS</b>	Nanoesferas de carbono, do inglês <i>Carbon Spherical Shells</i>
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DPV</b>	Voltametria de pulso diferencial, do inglês <i>Pulse Differential Voltammetry</i>
<b>DRS</b>	Espectroscopia de reflectância difusa, do inglês <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
<b>EA</b>	Aceptor de elétrons, do inglês <i>Electron Acceptor</i>
<b>ED</b>	Doador de elétrons, do inglês <i>Electron Donor</i>
<b>EDS</b>	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
<b>E<sub>g</sub></b>	Banda proibida ou <i>Band Gap</i>
<b>EIS</b>	Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	Nitreto de carbono grafítico
<b>GC</b>	Cromatografia gasosa, do inglês <i>Gas Chromatography</i>
<b>GQDs</b>	Pontos quânticos de grafeno, do inglês <i>Graphene quantum dots</i>
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<b>HQ</b>	Hidroquinona, do inglês <i>hydroquinone</i>
<b>LOD</b>	Limite de detecção, do inglês <i>Limit Of Detection</i>
<b>LV</b>	Voltametria linear, do inglês <i>Linear Voltammetry</i>
<b>MS</b>	Ministério da Saúde
<b>PB</b>	Tampão fosfato, do inglês <i>Phosphate Buffer solution</i>
<b>SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>

<b>SPE</b>	Eletrodos impressos, do inglês <i>Screen-Printed Electrodes</i>
<b>SWV</b>	Voltametria de onda quadrada, do inglês <i>Square Wave Voltammetry</i>
<b>TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>
<b>UNESCO</b>	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura, do inglês <i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
<b>UV</b>	Ultravioleta, do inglês <i>Ultraviolet</i>
<b>VB</b>	Banda de valência, do inglês <i>Valence Band</i>
<b>Vis</b>	Visível, do inglês <i>Visible</i>
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês <i>X Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) .....	20
1.2	Poluentes emergentes .....	20
1.2.1	Hidroquinona (HQ).....	21
1.2.2	Paracetamol.....	22
1.3	Métodos analíticos para determinação de poluentes emergentes .....	23
1.4	Nanoesferas de carbono (CSS) .....	26
1.5	Fotossensibilizadores.....	27
1.6	Eletrodos impressos (SPE) .....	28
1.7	Estado da Arte .....	29
2	Objetivos.....	31
3	Material e Métodos .....	32
3.1	Reagentes.....	32
3.2	Instrumentação .....	34
3.2.1	Medidas fotoeletroquímicas.....	34
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) .....	34
3.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	35
3.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	35
3.2.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	35
3.2.6	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS).....	36
3.2.7	Espectrofotometria na região do UV-Vis.....	36
3.3	Síntese das nanoesferas de carbono (CSS).....	36
3.4	Confecção do eletrodo impresso (SPE) .....	37
3.5	Modificação dos eletrodos.....	38

3.6	Desenvolvimento dos métodos analíticos .....	39
3.7	Preparo de amostra.....	40
3.8	Tratamento de dados .....	41
4	Resultados e discussões .....	42
4.1	Síntese e caracterização das CSS.....	42
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) .....	42
4.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	43
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
4.1.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	45
4.1.5	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS).....	48
4.2	Caracterização da CoPc .....	50
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM)	51
4.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	51
4.2.3	Espectrofotometria na região do UV-Vis.....	52
4.3	Preparo e caracterização dos SPEs.....	53
4.4	Desenvolvimento de um sensor baseado em SPE modificado com CSS para determinação do poluente emergente hidroquinona (HQ) .....	57
4.4.1	Otimização dos parâmetros experimentais.....	58
4.4.2	Curva de calibração.....	62
4.4.3	Aplicação em amostra de água de abastecimento .....	63
4.4.4	Seletividade, reprodutibilidade e repetibilidade .....	65
4.4.5	Comparação com outros métodos.....	69
4.4.6	Outras possíveis aplicações para o sensor .....	71

4.5	Desenvolvimento de um sensor baseado em SPE modificado com CSS e com o fotossensibilizador CoPc para determinação do poluente emergente paracetamol	74
4.5.1	Otimização dos parâmetros experimentais.....	76
4.5.2	Curva de calibração.....	81
4.5.3	Comparação entre técnicas analíticas.....	83
4.5.4	Aplicação em amostra de água de abastecimento e de medicamento..	84
4.5.5	Seletividade, reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade .....	86
4.5.6	Comparação com outros métodos.....	93
5	Conclusão.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE A – Atividades realizadas durante o doutorado.....	111

## 1 INTRODUÇÃO

O número crescente de fontes de contaminação dos recursos naturais, como água, solo e ar, traz grande preocupação pela sua capacidade inerente de prejudicar a saúde dos seres humanos e dos demais seres vivos, causando sérios desequilíbrios nos ecossistemas. Devido a essas consequências, esse problema tem sido motivo de preocupação em todo o planeta (MORIN-CRINI *et al.*, 2022; XIAO *et al.*, 2023; YADAV *et al.*, 2021).

Estudos recentes também identificaram esse problema no Brasil. A instituição Repórter Brasil fez um estudo para identificar os municípios brasileiros que haviam identificado substâncias que geram riscos à saúde ao menos uma vez no período de 2018 a 2020 em água de abastecimento. Para tal, a instituição utilizou dados disponíveis no Sistema de Informação de Vigilância de Qualidade de Água para Consumo Humano (Sisagua) do Ministério da Saúde (MS). Tal estudo foi denominado de Mapa da Água. Os resultados apresentados foram preocupantes. Grande parte dos municípios não haviam enviado informações ou os dados enviados eram inconsistentes, de modo que faltam informações para avaliar a qualidade de água nesses locais. Dentre as localizações em que há essas informações, em muitos casos foram identificadas substâncias que causam riscos à saúde, sendo que em alguns casos foram identificadas substâncias maiores riscos de gerar doenças crônicas, como o câncer, o que é altamente preocupante (REPÓRTER BRASIL, 2023).

No ano de 2022, a mesma instituição (Repórter Brasil) estudou a presença de agrotóxicos em água de abastecimento utilizando novamente dados do Sisagua do MS. Os resultados, assim como do estudo anterior, foram preocupantes. Mais da metade dos municípios não realizou testes válidos para agrotóxicos, o que foi denominado como um apagão de dados pela instituição. Dentre os municípios que realizaram os testes, 6 em cada 10 identificaram ao menos um agrotóxico, sendo que houve casos em que foram identificados 27 agrotóxicos diferentes. A instituição ainda demonstrou grande preocupação nesses casos, uma vez que ainda há poucos estudos sobre a interação desses compostos e os males que isso pode causar a saúde (REPÓRTER BRASIL, 2023).

A contaminação dos recursos hídricos é especialmente preocupante porque muitas vezes as etapas de tratamento de água realizadas nas estações de tratamento não são capazes de eliminar por completo todos os poluentes (MORIN-CRINI *et al.*, 2022; ROUTH *et al.*, 2021). Como consequência, os seres humanos e outros seres vivos acabam por ter contato com esses poluentes por meio da água de abastecimento.

Dessa forma, fica evidente a problemática da contaminação dos recursos naturais e as consequências que isso pode causar ao meio ambiente e aos seres vivos. A solução dessa questão faz parte dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU) (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU), 2023; UNITED NATIONS, 2023).

### **1.1 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)**

A Assembleia Geral das Nações Unidas propôs 17 metas globais para serem alcançadas até o ano de 2030 com a finalidade de levar ao desenvolvimento sustentável do planeta. Essas metas foram denominadas de ODS e três delas estão diretamente relacionadas à contaminação dos recursos hídricos. São elas água potável e saneamento (ODS 6), vida na água (ODS 14) e saúde e bem-estar (ODS 3) (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU), 2023; UNITED NATIONS, 2023).

Para que essas metas possam ser alcançadas são necessários estudos que permitam a detecção e quantificação dos poluentes na água e o desenvolvimento de métodos que permitam a remediação dessa amostra quando necessário. Uma classe de poluentes que tem gerado grande preocupação nos últimos anos e que é altamente desejável o desenvolvimento de trabalhos para sua quantificação e remediação é a dos poluentes emergentes.

### **1.2 Poluentes emergentes**

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), em tradução livre, poluentes emergentes podem ser entendidos em um sentido amplo como: “Qualquer produto químico sintético ou de ocorrência

natural, ou qualquer microrganismo, que não seja comumente monitorado ou regulado no meio ambiente, com efeitos ecológicos e de saúde humana potencialmente conhecidos ou suspeitos”. Em outro trecho, a UNESCO destaca que “muitos deles são usados e liberados continuamente no meio ambiente e que, mesmo em baixas quantidades, alguns deles podem causar toxicidade crônica, interferência endócrina e desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes.” ((UNESCO), 2022).

Dessa forma, pode-se observar que essa é uma classe ampla de compostos e microrganismos com potencial para causar grandes danos a todos os seres vivos, e que seria desejável que fossem controlados no meio ambiente, o que ainda não acontece. Diversas moléculas englobam essa classe de poluentes, tal como a hidroquinona (HQ) e o paracetamol, que apresentam risco considerável ao meio ambiente.

### **1.2.1 Hidroquinona (HQ)**

Um exemplo de poluente emergente é a hidroquinona, que é uma substância com aplicações na área da saúde, como para o tratamento de melasma e para o clareamento de pele, e na área industrial, sendo utilizada em diversos segmentos da indústria como na produção de corantes, antioxidantes, pesticidas, entre várias outras aplicações (AHMED *et al.*, 2018; NORDLUND; GRIMES; ORTONNE, 2006; SURESH; SRIVASTAVA; MISHRA, 2012).

Entretanto, um ponto que traz grande preocupação é a sua toxicidade, uma vez que pode causar desde sintomas mais leves, como irritação na pele, inflamação e alergia, até consequências mais graves, como danos ao DNA, devido ao fato de ser potencialmente carcinogênica, motivo pelo qual já foi proibida de ser utilizada em cosméticos em diversos países (ENGUITA; LEITÃO, 2013; KERZIC *et al.*, 2010; NORDLUND; GRIMES; ORTONNE, 2006; WESTERHOF; KOOYERS, 2005). Além do risco para humanos, a HQ também é nociva para outros seres vivos, tais como os organismos aquáticos, que podem sofrer efeitos prejudiciais à saúde mesmo em concentrações de HQ inferiores a 1,0 mg L<sup>-1</sup> (ENGUITA; LEITÃO, 2013; (WHO), 1996).

Apesar dos riscos mencionados, as resoluções atuais do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e do Ministério da Saúde (MS) não regulamentam a quantidade de HQ nas amostras de água (CONAMA, 2005, 2007, 2008, 2009, 2011; MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), 2021). Desta forma, o desenvolvimento de métodos analíticos para a sua quantificação pode contribuir na viabilidade do monitoramento de HQ em águas, permitindo assim que sua concentração seja regulada no meio ambiente.

### **1.2.2 Paracetamol**

Outro exemplo de poluente emergente é o paracetamol (4-acetaminofeno), um fármaco que apresenta propriedades analgésicas e antitérmicas (GRAHAM *et al.*, 2013). É um fármaco consumido amplamente no mundo, sendo que apenas nos EUA é consumido, em média, por 43 milhões de adultos em um período de uma semana (BLIEDEN *et al.*, 2014; KAUFMAN *et al.*, 2002; LAVONAS *et al.*, 2012). Devido à sua relevância e seu alto consumo, o paracetamol pertence à lista de medicamentos essenciais elaborada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) ((WHO), 2021).

Apesar de sua grande importância, o paracetamol apresenta alguns riscos, tanto aos seres humanos quanto ao meio ambiente. Aos humanos, o principal risco está relacionado a sua toxicidade ao fígado. Apesar de ser considerado seguro em doses terapêuticas, a ingestão de doses mais altas uma única vez ou repetidas vezes, ou ainda o consumo de forma crônica, traz elevado risco à saúde, devido à formação de metabólitos hepatotóxicos durante a metabolização do fármaco (RAMACHANDRAN; JAESCHKE, 2017; TITTARELLI *et al.*, 2017). A seriedade desse efeito fica evidente ao observar que a principal causa de insuficiência hepática aguda nos Estados Unidos e na Europa é a hepatotoxicidade do paracetamol (TITTARELLI *et al.*, 2017).

Outra preocupação relacionada ao paracetamol é o fato dele ser considerado um interferente endócrino, ou seja, um composto que, mesmo em baixas concentrações, promove alteração no sistema endócrino, além de poder causar problemas de fertilidade (ALBERT *et al.*, 2013; STUKENBORG; MITCHELL; SÖDER, 2021).

Soma-se também o fato de que o paracetamol é relativamente persistente no meio ambiente e, graças à sua alta solubilidade em água, tende a se acumular no meio aquático (WU; ZHANG; CHEN, 2012). Estudos já identificaram a presença de paracetamol em efluentes hospitalares, rios e em água de abastecimento (CAI *et al.*, 2015; ESCHER *et al.*, 2011; PHONG VO *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2013).

Além dos malefícios que isso pode causar aos humanos, também são causados danos aos organismos aquáticos, já tendo sido reportados efeitos tóxicos em diversos animais como crustáceos, artrópodes e peixes, além de efeitos em algas, cianobactérias e outros microrganismos (KIM *et al.*, 2007; NUNES *et al.*, 2014; PAROLINI, 2020). Nunes *et al.*, por exemplo, submeteram organismos da espécie *Daphnia Magma* a uma exposição crônica de paracetamol em concentrações variando de 1,2 a 1,7 mg L<sup>-1</sup> (7,9 a 11,2 µmol L<sup>-1</sup>) e observaram que, nos experimentos, nenhum dos organismos sobreviveu nas condições de concentrações mais altas (próximas a 1,7 mg L<sup>-1</sup>) (NUNES *et al.*, 2014).

Apesar de todos estes possíveis efeitos prejudiciais à saúde pública, as resoluções atuais do CONAMA e do MS, assim como no caso da HQ, não regulamentam a quantidade máxima aceitável de resíduos de paracetamol nas amostras de água para consumo humano (CONAMA, 2005, 2007, 2008, 2009, 2011; MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), 2021). Dessa forma, torna-se altamente desejável o desenvolvimento de métodos que permitam monitorar e quantificar esse fármaco nas amostras de água de forma rápida, precisa e com baixo custo, de modo que seja viável realizar o monitoramento do mesmo e, sempre que necessário, fazer a remediação.

### **1.3 Métodos analíticos para determinação de poluentes emergentes**

Como é possível observar, os perigos causados por esses poluentes trazem, como consequência, a necessidade de um grande investimento em pesquisas sobre técnicas analíticas de monitoramento ambiental. Os riscos que estas substâncias podem trazer à saúde humana e à de outros seres vivos justificam a preocupação com o seu monitoramento, evidenciado pelo grande número de publicações disponíveis na literatura dedicadas a este tema. Tradicionalmente, empregam-se técnicas cromatográficas, tal como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa (GC), com diversos detectores, tais como o espectrômetro de

massas, para a quantificação de tais poluentes emergentes. Entretanto, características intrínsecas destas técnicas analíticas, como as etapas de separação e de pré-concentração, muitas vezes indispensáveis, necessidade de equipamentos com custo elevado e limitações para aplicações “*in situ*” e em tempo real, restringem suas aplicações (MONTASERI; FORBES, 2018).

Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos precisos e sensíveis, porém que superem esses inconvenientes mencionados. Muitas publicações propõem a utilização de técnicas eletroquímicas para estas análises (ALAM *et al.*, 2019; HOLMES; PATHIRATHNA; HASHEMI, 2019; KARTHIKA *et al.*, 2020). Os sensores eletroquímicos são interessantes por fornecerem análises rápidas, não requerem equipamentos de alto custo e não consomem grandes quantidades de solventes. Outra vantagem desses sensores é a possibilidade de miniaturização, o que permite o monitoramento *in situ*, isso é, aplicar o método diretamente onde está a amostra de interesse.

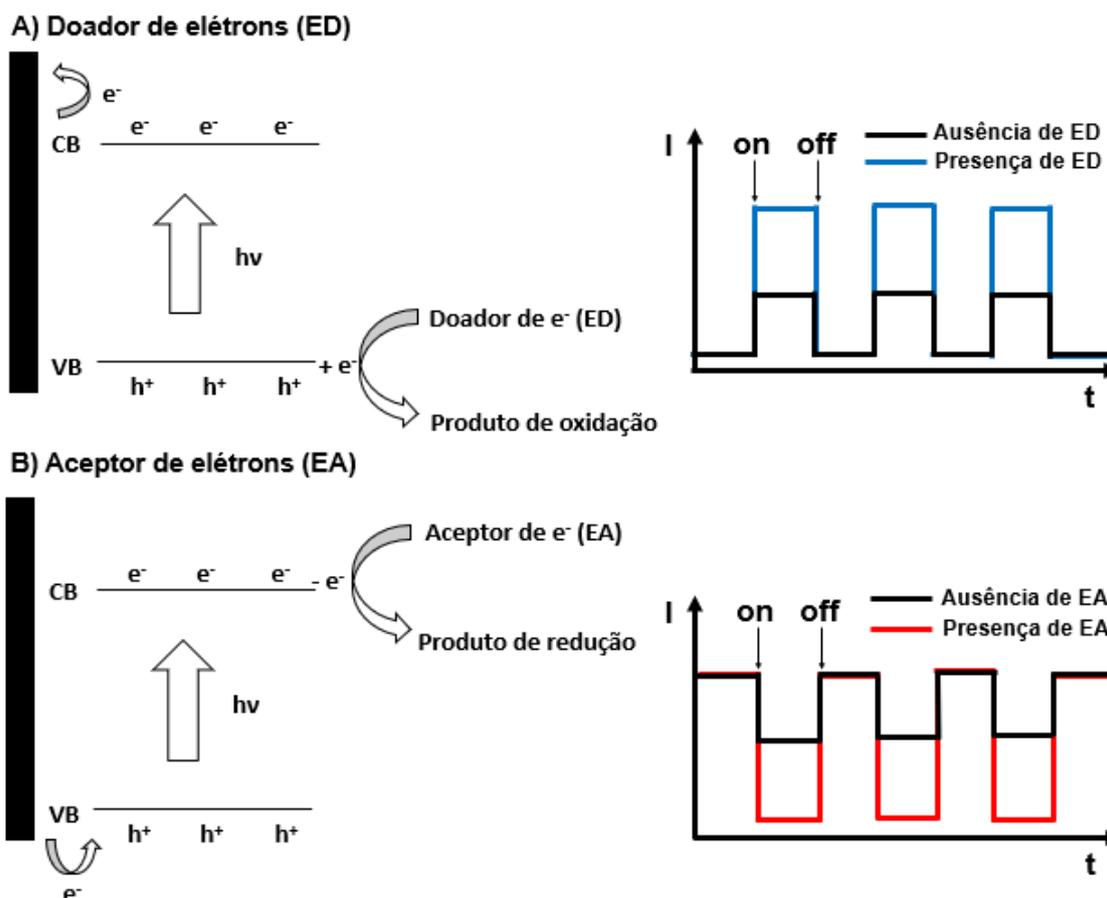
Outra técnica também muito empregada para essa finalidade é a fotoeletroanálise, conforme se observa em diversos trabalhos disponíveis na literatura (MENDONÇA *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2014). A fotoeletroanálise apresenta os mesmos benefícios encontrados nas técnicas eletroquímicas convencionais. Além disso, devido ao fato de haver a distinção entre a fonte de entrada do sinal (luz) e a resposta de saída (fotocorrente), tem-se um baixo sinal de fundo e, conseqüentemente, uma alta relação sinal / ruído. Por conta disso, esses métodos apresentam, de forma geral, altos valores de sensibilidade (ZHANG; ZHAO, 2013).

Em princípio, os sensores fotoeletroquímicos utilizam materiais semicondutores que, quando na presença de radiação eletromagnética (luz), podem sofrer a excitação de elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), acarretando a formação de buracos ( $h^+$ ) na VB e no excesso de elétrons ( $e^-$ ) na CB. Esse processo resulta na geração de uma fotocorrente (BARD, 1980).

Quando há na solução uma espécie doadora de elétrons (ED), essa pode doar elétrons para a VB e acarretar em um incremento de fotocorrente anódica (Figura 1A), enquanto que, se houver uma espécie aceptora de elétrons, essa pode consumir os elétrons da CB e assim gerar uma fotocorrente catódica (Figura 1B) (BARD, 1980).

Desta forma, é possível correlacionar o incremento da fotocorrente com a concentração da espécie (analito) e, assim, construir a curva de calibração.

Figura 1 – Mecanismo dos sensores fotoeletroquímicos na presença de (A) espécie doadora de elétrons e (B) espécie aceptora de elétrons.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os nanomateriais têm ganhado destaque na área de sensores fotoeletroquímicos, devido a sua elevada área superficial e propriedades ópticas e eletrônicas únicas (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021). Dessa forma, tem sido cada vez mais realizados trabalhos que utilizam nanomateriais semicondutores no desenvolvimento dos sensores fotoeletroquímicos (LI *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2022; YAN *et al.*, 2018a; ZANG *et al.*, 2018).

#### 1.4 Nanoesferas de carbono (CSS)

Dentre os semicondutores, destaca-se a classe dos materiais à base de carbono. Os mais difundidos para essa finalidade são os pontos quânticos (*quantum dots*) de grafeno (GQDs) e o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). O primeiro ganhou destaque por apresentar as propriedades fotoquímicas dos *quantum dots* acarretadas principalmente pelo confinamento quântico dos elétrons, mas com a vantagem de não ser tóxico tal como outros materiais da mesma classe, como SeCd e CdS (HARDMAN, 2006; TIAN *et al.*, 2018). O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por sua vez, apresenta alta área superficial, o que favorece a absorção da luz, é termo e quimicamente estável, apresenta valor de *band gap* (E<sub>g</sub>) intermediário (2,7 eV) e pode formar nanocompósitos com outros semicondutores, o que o torna ideal para uma série de aplicações, tal como degradação de compostos orgânicos, conversão de energia solar e sensores (DONG *et al.*, 2014; ISMAEL, 2020).

Entretanto, outro material a base de carbono que têm se destacado nos últimos anos são as nanoesferas de carbono (CSS, do inglês *carbon spherical shells*). Primeiro por conta da facilidade em sintetizá-las e do baixo custo de produção, sendo possível obtê-las a partir de rotas ambientalmente amigáveis utilizando como precursor carboidratos como glicose, frutose e amido, por exemplo (SEVILLA; FUERTES, 2009; SUN; LI, 2005). Quando comparado com outras metodologias comumente empregadas na síntese de semicondutores, tem-se a vantagem de não precisar de etapas de calcinação ou de sinterização. Além disso, alterando as condições experimentais da síntese é possível controlar o tamanho do material (SEVILLA; FUERTES, 2009; SUN; LI, 2004, 2005).

Além disso, este material se destaca por ter a possibilidade de incorporar outros materiais, além do fato de ser estável, tanto termicamente quanto quimicamente (SEVILLA; FUERTES, 2009). Quando comparado com outros semicondutores, as CSS também apresentam como vantagem o fato de serem obtidas a partir de materiais atóxicos. Tais características fizeram com que esse material fosse amplamente estudado e aplicado em diversas áreas, tais como baterias, células solares e sensores (CAMPOS *et al.*, 2018; NIETO-MÁRQUEZ *et al.*, 2011; RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2019; ZHANG; QIAO; DAI, 2015).

Dentro da área de sensores é possível destacar a aplicação na área de sensores eletroquímicos, na qual já foram descritos trabalhos utilizando apenas as nanoesferas (CAMPOS *et al.*, 2018; RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2019) e utilizando as mesmas associadas a outros nanomateriais, tal como as nanopartículas de prata (GAN *et al.*, 2015a, 2015b).

Com relação aos sensores fotoeletroquímicos, apesar das vantagens já mencionadas desse tipo de dispositivo, nota-se uma escassez de trabalhos que exploram as CSS para tal finalidade. Dentre os disponíveis, destaca-se o trabalho de Li *et al.*, que usou as nanoesferas como molde para formar esferas ocas de  $WO_3$ , usadas para o sensoriamento de diversas substâncias tais como etanol, acetona  $CS_2$  entre outros (LI *et al.*, 2004). Com a mesma finalidade Caihong *et al.* usou as esferas, porém de diâmetro na ordem de micrômetros, para formar uma estrutura esférica de  $SnO_2$  e desenvolver sensores para os gases etanol e trietilamina (CAIHONG; CHU; WU, 2007). Entretanto, é notável a escassez de trabalhos que exploram o uso apenas das CSS para tal finalidade.

Desta forma, o uso das CSS no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos, apesar de ainda pouco explorado, demonstra ser muito promissor. Esses sensores podem, por exemplo, ser empregados na quantificação de poluentes emergentes em amostras de água de abastecimento, tal como a HQ e o paracetamol mencionados anteriormente.

## 1.5 Fotossensibilizadores

Com a finalidade de aumentar a sensibilidade e melhorar o desempenho dos métodos fotoeletroquímicos, diversas estratégias podem ser empregadas, tais como: desenvolvimento de novos materiais semicondutores, combinação de diferentes semicondutores formando heterojunções, o uso da técnica de dopagem e associação com metais com propriedades plasmônicas ou com materiais fotossensibilizadores, por exemplo (SHU; TANG, 2019).

No caso da estratégia envolvendo o uso de materiais fotossensibilizadores, utilizam-se materiais que possuem alto coeficiente de absorção em uma grande faixa de comprimento de onda, e que sejam, ao mesmo tempo, estáveis, para não degradar

durante o experimento (SHU; TANG, 2019). Dentre os materiais mais empregados, destacam-se as ftalocianinas, as porfirinas e as bupiridinas (NEGUT; STEFAN -VAN STADEN; FREDERICK VAN STADEN, 2020; PENG *et al.*, 2019; SHU; TANG, 2019).

Quando utilizado esse tipo de material associado a um semicondutor, observa-se a extensão da absorção na região do visível, além da diminuição da taxa de recombinação elétron-buraco, o que resulta em maiores valores de fotocorrente (SHU; TANG, 2019; YAN *et al.*, 2016). Na área de sensores, observa-se que esses fenômenos geralmente resultam em altos valores de sensibilidades e baixos limites de detecção (LOD), características essas ideais para o monitoramento dos poluentes emergentes (NEVEN *et al.*, 2019, 2022).

## 1.6 Eletrodos impressos (SPE)

Tanto as CSS como os fotossensibilizadores podem ser incorporados aos eletrodos impressos (SPEs, do inglês *Screen-Printed Electrodes*) com a finalidade de desenvolver sensores fotoeletroquímicos. Os SPEs são uma alternativa a eletrodos convencionais, tais como os eletrodos de carbono vítreo, de diamante dopado com boro, de pasta de carbono e o de óxido de estanho e índio, sendo que a principal vantagem deles em relação aos demais é a facilidade em miniaturização do método, o que permite aplicações *in situ* (BAO *et al.*, 2021; CONCEPCION *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2012; LIANG *et al.*, 2022; TALEAT; KHOSHROO; MAZLOUM-ARDAKANI, 2014). Outras características como simplicidade, ser descartável, baixo custo, alta sensibilidade e resposta analítica rápida, tornam esse tipo de eletrodo ideal para uma série de aplicações, tal como monitoramento ambiental e de biomoléculas em humanos (eletrodos vestíveis), por exemplo (BARTON *et al.*, 2016; LIANG *et al.*, 2022; SEMPIONATTO *et al.*, 2019).

Diversos métodos podem ser utilizados na fabricação desses eletrodos, tais como serigrafia, flexografia, impressão por jato de tinta e por *offset*, entre outras (SURESH *et al.*, 2021). No caso da serigrafia, que é utilizada neste trabalho, é possível transferir a tinta para o substrato com o auxílio de um rodo, de modo que é uma técnica simples, rápida e que dispensa equipamentos de alto custo, o que a torna muito vantajosa para aplicação em sensores.

Além das vantagens mencionadas, a facilidade em modificar a superfície dos SPEs com diferentes semicondutores permite o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos. Utilizando essa estratégia, já foram desenvolvidos sensores para a quantificação de vários compostos, tal como a dopamina, o pesticida diclofenol e a hidroquinona, entre outros, demonstrando como os mesmos são promissores nessa área (KHAIRY, 2021; LI *et al.*, 2011; MENDONÇA *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2023; TAVELLA *et al.*, 2018).

## 1.7 Estado da Arte

O desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos baseados em SPEs se mostra como uma alternativa para os métodos cromatográficos de análise, que consomem alta quantidade de solventes, exigem equipamentos caros e são difíceis de serem miniaturizados. Ao mesmo tempo, como esses sensores são dispositivos miniaturizados, eles se mostram adequados para o monitoramento *in situ* de diversos analitos. Em uma revisão da literatura feita dos últimos anos, foram observados trabalhos que propõem sensores fotoeletroquímicos que utilizam SPEs para essa finalidade.

A partir de um SPE modificado com TiO<sub>2</sub> e com nanopartículas de ouro, Moakhar *et al.* (MOAKHAR *et al.*, 2015) desenvolveram, no ano de 2015, um sensor fotoeletroquímico para o íon Cr<sup>6+</sup>, que é um poluente ambiental conhecido por sua atividade carcinogênica, em amostras de água de rio e água de abastecimento. O sensor desenvolvido apresentou bom desempenho, demonstrando ser seletivo a diversos íons presentes na amostra, apresentando alta sensibilidade e baixo LOD (11,88 µA L mol L<sup>-1</sup> e 0,004 µmol L<sup>-1</sup>, respectivamente) com ampla faixa linear, de 0,01 a 100 µmol L<sup>-1</sup>.

Em 2018, Tavella *et al.* (TAVELLA *et al.*, 2018) desenvolveram um sensor fotoeletroquímico usando um SPE cujo eletrodo de trabalho era composto por um filme fino de titânio. Por meio de um processo de anodização em meio de ácido fluorídrico, os autores formaram TiO<sub>2</sub> poroso na superfície do eletrodo e aplicaram esse SPE modificado na determinação de dopamina. O sensor apresentou como vantagem a

fabricação rápida, além da alta seletividade e da ampla faixa linear (200 a 1500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Neven *et al.* (NEVEN *et al.*, 2019) propuseram, em 2019, um sensor fotoeletroquímico para a determinação de diversos fármacos que apresentam grupos fenólicos (4-aminofenol, cefadroxil, doxiciclina, cefalexina e amoxicilina). Para tal, os autores modificaram um SPE com um fotossensibilizador de complexo de zinco com perfluoroftalocianina, imobilizado em matriz de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{F}_{64}\text{PcZn|TiO}_2$ ). Os autores observaram que o método era adequado para os cinco analitos estudados e, devido à associação com o fotossensibilizador, apresentou além de alta sensibilidade, baixos valores de LOD, variando de 7 a 200  $\text{nmol L}^{-1}$ .

Em 2022, Neven *et al.* (NEVEN *et al.*, 2022) novamente demonstraram o potencial do uso de fotossensibilizadores em sensores fotoeletroquímicos. Usando um SPE modificado com  $\text{F}_{64}\text{PcZn|TiO}_2$ , os autores estudaram diferentes compostos fenólicos utilizando técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria de onda quadrada - SWV) e fotoeletroquímicas (resposta de fotocorrente / cronoamperometria). Apesar da SWV ter demonstrado ser interessante para algumas aplicações, as técnicas fotoeletroquímicas se destacaram na sensibilidade e nos valores de LOD, sendo o LOD obtido para o fenol cerca de nove vezes menor, quando comparado com aquele obtido pela SWV (26  $\text{nmol L}^{-1}$  e 0,23  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente). Por fim, os métodos foram aplicados em amostras de água de rio, apresentando valores de recuperação entre 96 e 111%, demonstrando o potencial do método para ser utilizado no monitoramento ambiental desses compostos fenólicos.

Uma análise aprofundada dos trabalhos da literatura previamente reportados, indica que a associação de técnicas fotoeletroquímicas com SPEs resultam em sensores facilmente miniaturizados, com possibilidade de análises “*in situ*”, robustos, com alta sensibilidade e baixos LODs, o que os torna ideais para diversas aplicações, tal como monitoramento ambiental. Além disso, a associação dos materiais com fotossensibilizadores têm demonstrado ser uma estratégia muito efetiva no desenvolvimento de sensores com alta sensibilidade e baixos LOD. Dessa forma, o presente trabalho, por associar a fotoeletroanálise com SPEs, demonstra alta potencialidade para o monitoramento de poluentes emergentes em amostras de água de abastecimento.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades das CSS e aplicá-las no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos para a quantificação de poluentes emergentes em amostras de água de abastecimento. Este objetivo geral pode ser decomposto em seis objetivos específicos:

1. Avaliar, por meio de diferentes técnicas de caracterização, as propriedades das CSS, tal como a morfologia e o tamanho (técnicas microscópicas), composição química (técnicas espectroscópicas) e propriedades ópticas e eletrônicas (técnicas espectroscópicas);
2. Verificar a aplicabilidade das CSS no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos;
3. Desenvolver um método analítico para a determinação do poluente emergente HQ em amostras de água de abastecimento, usando SPEs modificados com as CSS;
4. Avaliar a estratégia de associação das CSS com um material fotossensibilizador;
5. Desenvolver um método analítico para a determinação do poluente emergente paracetamol em amostras de água de abastecimento, usando SPEs modificados com as CSS e com o fotossensibilizador CoPc;
6. Estudar a seletividade, a reprodutibilidade, a repetibilidade e a estabilidade dos métodos desenvolvidos.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada ( $\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) purificada em sistema Nanopure Ultrapurification System Barnstead (Thermo Scientific, EUA).

Os SPEs foram preparados com tinta condutora de carbono EDAG 423SS E&C (Henkel, Alemanha). Os eletrodos de *pseudo* referência, por sua vez, foram feitos com pasta condutora de prata 90701 (Ticon, Brasil).

Os eletrólitos suportes foram preparados com os seguintes reagentes:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\geq 99,0\%$ , Sigma, EUA) e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\geq 99,0\%$ , Sigma, EUA), para o preparo de tampão fosfato (PB) e  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (PA, Merck, Alemanha),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro (P.A., Qhemis, Brasil) e KCl ( $\geq 99,0\%$ , Sigma, EUA), para as demais soluções.

Os demais reagentes utilizados no decorrer do trabalho estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no trabalho

<b>Síntese das CSS</b>		
<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Empresa produtora</b>
<i>D</i> -glicose	Padrão <i>American Chemical Society</i> (ACS)	Sigma-Aldrich (EUA)
<b>Sensibilizadores</b>		
<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Empresa produtora</b>
Ftalocianina de cobalto (II) – forma $\beta$	97%	Aldrich (EUA)
<i>N,N</i> -dimetilformamida	99,8%	Sigma-Aldrich (EUA)

<b>Desenvolvimento dos métodos analíticos</b>		
<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Empresa produtora</b>
Hidroquinona	≥ 99,5%	Merck (Alemanha)
Paracetamol	≥ 99,0%	Sigma-Aldrich (EUA)
Ácido ascórbico	P.A.	Synth (Brasil)
Hidroclorotiazida	≥ 99%	Farmácia local / Farmácia de manipulação Rosário (Brasil)
L-prolina	≥ 99,0%	Sigma-Aldrich (EUA)
β-estradiol	≥ 98%	Sigma-Aldrich (EUA)
Tiamina	P.A.	Sigma (EUA)
Diuron	98%	Sigma-Aldrich (EUA)
Pentaclorofenol	98%	Sigma-Aldrich (EUA)
Catecol	≥ 99%	Sigma-Aldrich (EUA)
Ácido salicílico	P.A.	Synth (Brasil)
Ácido acetilsalicílico	≥ 99,0%	Sigma (EUA)
Sulfametoxazol	P.A.	Sigma-Aldrich (EUA)
Trimetoprima	≥ 98%	Sigma (EUA)
Nonilfenol	Grau técnico	Sigma-Aldrich (EUA)
Hidrocloridrato de desiprprina	P.A.	Sigma (EUA)
Ácido nicotínico (vitamina B3)	P.A.	Sigma (EUA)
Niacinamida (vitamina B3)	P.A.	Sigma (EUA)
Piridoxina (vitamina B6)	P.A.	Sigma (EUA)
Ergocalciferol (vitamina D2)	P.A.	Sigma (EUA)
Morina	P.A.	Sigma (EUA)
Paroxetina	≥ 98%	Farmácia local / Farmácia de manipulação Rosário (Brasil)

Fonte: Autoria própria (2023).

## 3.2 Instrumentação

### 3.2.1 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com o potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N (Ecochemie, Holanda), controlado pelo *software* Nova 2.1.4 (Metrohm, Suíça). Utilizou-se como fonte luminosa, uma lâmpada LED UV (modelo A60 Luz negra, potência de 9W, temperatura de cor ultravioleta, fabricante Opus LED, Brasil) ou LED branca (modelo Superled Ouro 9W Bivolt 6500K, potência de 9W, temperatura de cor 6500 K, fabricante Orolux, Brasil), controlada pelo microcontrolador UNO acoplado ao módulo *relay*, programado pelo *software* Arduino 1.8.13 (Arduino, Itália).

As respostas de fotocorrente foram coletadas utilizando a técnica de cronoamperometria (CA), com tempo de acionamento / desligamento da lâmpada ( $t_{on/off}$ ) igual a 30 s. Para cada experimento foram realizados quatro ciclos de acionamento / desligamento da fonte luminosa, sendo considerado apenas os últimos três ciclos. A fotocorrente foi calculada a partir da média desses três ciclos. As voltametrias lineares foram obtidas utilizando velocidade de varredura ( $v$ ) igual a 2 mV s<sup>-1</sup> e  $t_{on/off}$  igual a 10 s.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), por sua vez, foi realizada com o potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 acoplado ao módulo FRA2 (Ecochemie, Holanda), controlado pelo *software* Nova 2.1.4 (Metrohm, Suíça). Para os experimentos foram utilizados como sondas eletroquímicas K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] e K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], ambos com concentração igual a 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, e como condições experimentais, utilizou-se o potencial de circuito aberto (OCP) e frequência na faixa de 0,1 a 1,0x10<sup>4</sup> Hz (10 pontos por década).

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

As imagens de SEM foram obtidas com o microscópio LEO 440 modelo 7060 (Zeiss-Leica, Alemanha), operado com feixe de elétrons de 20 kV. O equipamento é acoplado com sistema de EDS.

As imagens de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), por sua vez, foram obtidas usando o microscópio modelo JSM 7200F (JEOL, Japão) acoplado com sistema de EDS XFLASH 6-60 (Bruker Corporation, EUA).

As amostras (CSS, CoPc e os SPEs) foram analisadas no estado sólido, o que dispensou etapas de preparo de amostra.

### **3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

As imagens de TEM foram obtidas com o microscópio modelo JEM 2100 (JEOL, Japão), operado a 200 kV.

Para a realização das análises, foram preparadas suspensões dos materiais (CSS e CoPc) em isopropanol e foram gotejados 10  $\mu$ L da suspensão em *grids* de cobre revestidos com carbono de 400 mesh. Os *grids* foram armazenados em dessecador por mais de 24 h para garantir completa secagem antes da realização da medida.

### **3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)**

Os espectros de XPS foram obtidos com o espectrômetro ESCA+ (Scienta Omicron, Suécia), com analisador hemisfério de alto desempenho EAC2000 e radiação monocromática Al K $\alpha$  (1486,6 eV) como fonte de excitação.

### **3.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de FTIR foram obtidos na região do infravermelho médio (4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) com o espectrofotômetro IRAffinity 1 (Shimadzu, Japão). Para a realização das medidas, foram preparadas pastilhas com KBr (grau espectroscópico). Para isso, a amostra e o KBr foram homogeneizados e macerados com um pistilo em um almofariz e, com uma prensa hidráulica, foram preparadas as pastilhas.

### **3.2.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)**

Espectros de DRS foram obtidos com o espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu, Japão), controlado pelo *software* UVProbe 2.7 (Shimadzu, Japão).

### **3.2.7 Espectrofotometria na região do UV-Vis**

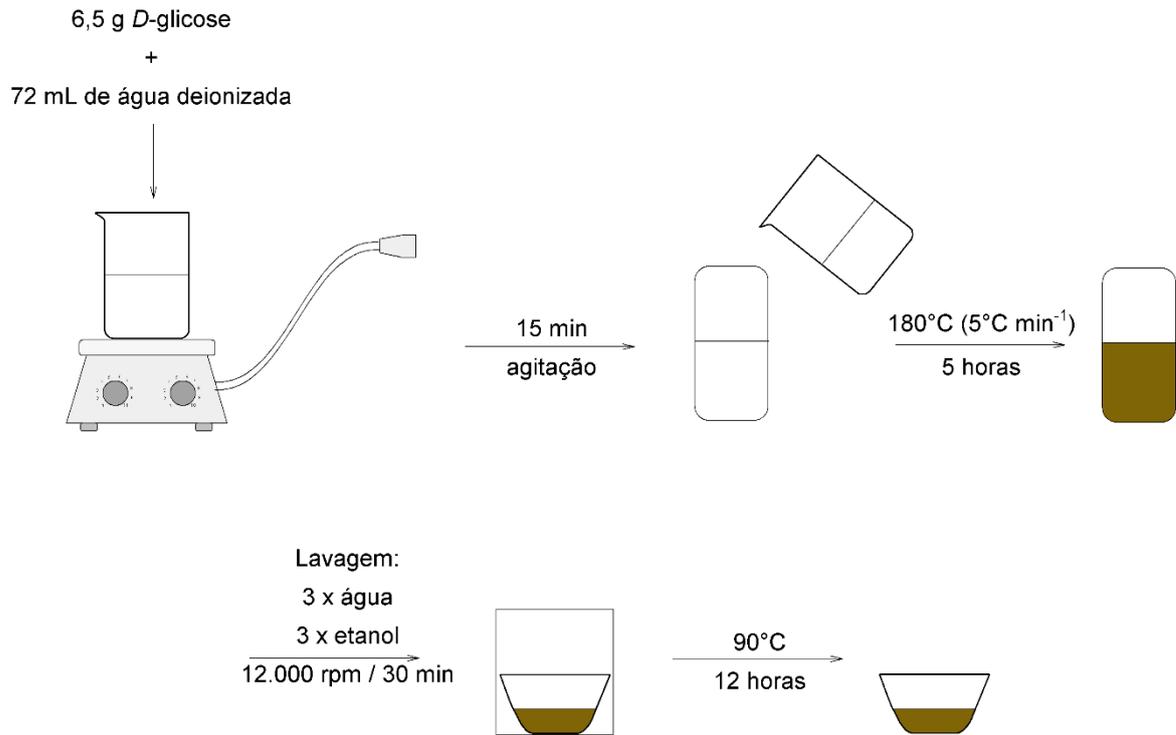
Espectros na região do UV-Vis foram obtidos com o espectrofotômetro de feixe duplo modelo 1800 (Shimadzu, Japão), operado pelo *software* UV Probe 2.50 (Shimadzu, Japão). Foram utilizadas as lâmpadas de tungstênio (visível) e halogêneo (ultravioleta). Para realizar as medidas, utilizou-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico e as análises foram realizadas na região entre 260 e 800 nm.

### **3.3 Síntese das nanoesferas de carbono (CSS)**

As nanoesferas de carbono (CSS) foram sintetizadas pela metodologia hidrotermal (RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2021). Para tal, 6,5 g de *D*-glicose foram solubilizadas em 72 mL de água deionizada e deixadas sob agitação por 15 minutos. A solução, então, foi transferida para uma autoclave de politetrafluoroetileno (PTFE) com capacidade para 100 mL e aquecida numa taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C, temperatura em que foi mantida durante 5 horas.

Passado esse tempo, aguardou-se a autoclave resfriar para abri-la com segurança e o produto obtido foi lavado e centrifugado (12.000 rpm por 30 min) com água e etanol (três lavagens com cada solvente). Por fim, deixou-se as CSS sintetizadas secando na estufa à 90 °C por ao menos 12 h e depois a mesma foi armazenada. As etapas da síntese foram sumarizadas no Esquema 1.

### Esquema 1 – Síntese das CSS.

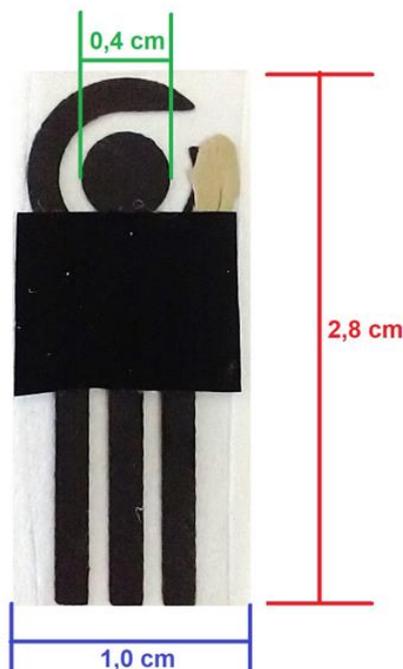


Fonte: Autoria própria (2023).

### 3.4 Confeção do eletrodo impresso (SPE)

Os eletrodos impressos (SPEs) foram confeccionados pelo método de serigrafia, seguindo a metodologia utilizada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (GOMES *et al.*, 2020; RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2019). Primeiramente foi construído o desenho dos eletrodos com o *software* Autocad (Autodesk, Estados Unidos da América), cujas dimensões usadas foram de 2,8 cm de altura, 1,0 cm de largura e 0,4 cm de diâmetro do eletrodo de trabalho (área geométrica igual a 0,126 cm<sup>2</sup>) (Figura 2).

Figura 2 – Modelo do SPE utilizado com suas respectivas dimensões.



Fonte: Autoria própria (2023).

Em seguida, transferiu-se a tinta condutora de carbono para a superfície do substrato de poliéster com o auxílio de um rodo de poliuretano de 77 sh. Após confeccionadas as cartelas de eletrodos, transferiu-as à estufa à 90 °C por 30 minutos, para que houvesse a cura da tinta e a evaporação de compostos orgânicos presentes nela. Por fim, passou-se a tinta condutora de prata no eletrodo de *pseudo*-referência.

### 3.5 Modificação dos eletrodos

Inicialmente foi realizado o pré-tratamento eletroquímico do SPE recém preparado em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> para a eliminação de resíduos não condutores da superfície do eletrodo (RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2019). Para tal foi utilizada a voltametria cíclica (CV) na faixa de potencial de – 2,5 a 2,5 V *vs pseudo* Ag/AgCl com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup> (dois ciclos). Em seguida, o SPE foi lavado com água deionizada.

Para a modificação com a CSS, as nanoesferas foram dispersas em água deionizada e submetidas ao ultrassom por pelo menos 30 minutos. No caso da

modificação com o fotossensibilizador, a CoPc foi solubilizada em solução de *N,N*-dimetilformamida (DMF) / água (1:1 em volume) e também mantida em ultrassom por pelo menos 30 minutos.

Ao SPE pré-tratado foram gotejados 6  $\mu\text{L}$  de solução de CSS. No caso dos experimentos com o fotossensibilizador, aguardou-se o filme das nanoesferas secar e depois gotejou-se 6  $\mu\text{L}$  da solução de CoPc. O eletrodo então foi armazenado em um dessecador até o uso.

### 3.6 Desenvolvimento dos métodos analíticos

Para o desenvolvimento dos métodos analíticos, primeiramente foram otimizados os parâmetros experimentais tais como concentração das suspensões dos modificadores na superfície do eletrodo (variando de 0 a 10  $\text{mg mL}^{-1}$ ), modo de modificação do eletrodo (camada de CoPc sobre camada de CSS ou modificação a partir de uma suspensão contendo os dois materiais – experimento realizado apenas no sensor para quantificação de paracetamol) fonte luminosa (LED branca e LED UV), potencial aplicado (variando de 0 a 0,4 V vs *pseudo* Ag/AgCl no sensor para HQ e de 0 a 0,5 V vs *pseudo* Ag/AgCl no sensor para paracetamol) e eletrólito suporte (soluções aquosas de concentração 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  com pH próximo a 7 de: PB,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e KCl). Sob as condições otimizadas, foram obtidas as curvas de calibração e parâmetros como faixa linear, sensibilidade e LOD foram estudados.

Em seguida, aplicou-se o método desenvolvido para determinação de HQ em amostra de água de abastecimento e o método desenvolvido para determinação de paracetamol em amostra de água de abastecimento e de medicamento. Verificou-se também a seletividade dos métodos verificando a variação da resposta de fotocorrente quando na presença de possíveis interferentes. Foram utilizados como interferentes o ácido ascórbico, a hidroclorotiazida, a *L*-prolina, o  $\beta$ -estradiol, a tiamina, o diuron e o pentaclorofenol no sensor voltado a quantificação de HQ. No caso do sensor para quantificação de paracetamol utilizou-se como interferentes a hidroclorotiazida, a valsartana, o ácido ascórbico, a tiamina, a niacinamida, o  $\beta$ -estradiol, o etinilestradiol, a *L*-prolina, a glicina, o pentaclorofenol e o diuron.

Estudou-se também a reprodutibilidade dos métodos verificando o desvio padrão relativo (RSD) de cinco medidas realizadas em um mesmo dia (intradia,  $n = 5$ ) e de medidas realizadas em três dias diferentes (interdias,  $n = 3$ ), bem como a repetibilidade, verificando a variação da resposta de fotocorrente após cinco medidas consecutivas realizadas com o mesmo eletrodo.

Para o sensor desenvolvido para quantificação de paracetamol estudou-se a estabilidade do método realizando medidas fotoeletroquímicas por um período de 78 dias e comparando estatisticamente os valores de fotocorrente mensurados ao longo do tempo.

### **3.7 Preparo de amostra**

A amostra de água de abastecimento foi preparada com amostras coletadas no município de São Carlos (SP, Brasil), com coordenadas geográficas  $22^{\circ}0'19.3''S47^{\circ}53'51.8''W$ . A essa água foi solubilizado o eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ou PB) de modo a obter uma solução com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e, com o auxílio de uma solução concentrada de NaOH ou de HCl, ajustou-se o pH da amostra para valores próximos de 7 (neutro). Como não foi identificada a contaminação da amostra pelos poluentes estudados, fortificou-se a amostra com concentrações conhecidas de analito (HQ ou paracetamol), a fim de simular uma amostra contaminada. Nenhum outro tratamento de amostra se mostrou necessário. Os experimentos foram conduzidos no mesmo dia em que a amostra foi preparada.

Para a amostra de medicamentos primeiramente foram macerados comprimidos de paracetamol de 750 mg (Tylenol 750 mg, Janssen-Cilag Farmacêutica, Johnsons & Johnsons do Brasil) e transferidos para um balão volumétrico de 100 mL que foi completo com etanol. A solução foi colocada em ultrassom por uma hora. Após essa etapa aguardou-se alguns minutos e separou-se os excipientes insolúveis por decantação. Uma alíquota dessa solução foi separada e diluída em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  resultando em uma amostra com concentração teórica de  $7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

### **3.8 Tratamento de dados**

Os gráficos construídos foram feitos com o auxílio do *software* Origin Pro 2018 (OriginLab, EUA). Os esquemas foram feitos com os *softwares* ChemSketch 11.02 (ACD, Canadá) e ChemDraw 21.0.0.28 (PerkinElmer, EUA). A medição do diâmetro das CSS foi realizada com o *software* Image J 1.53 (National Institute of Health, EUA).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

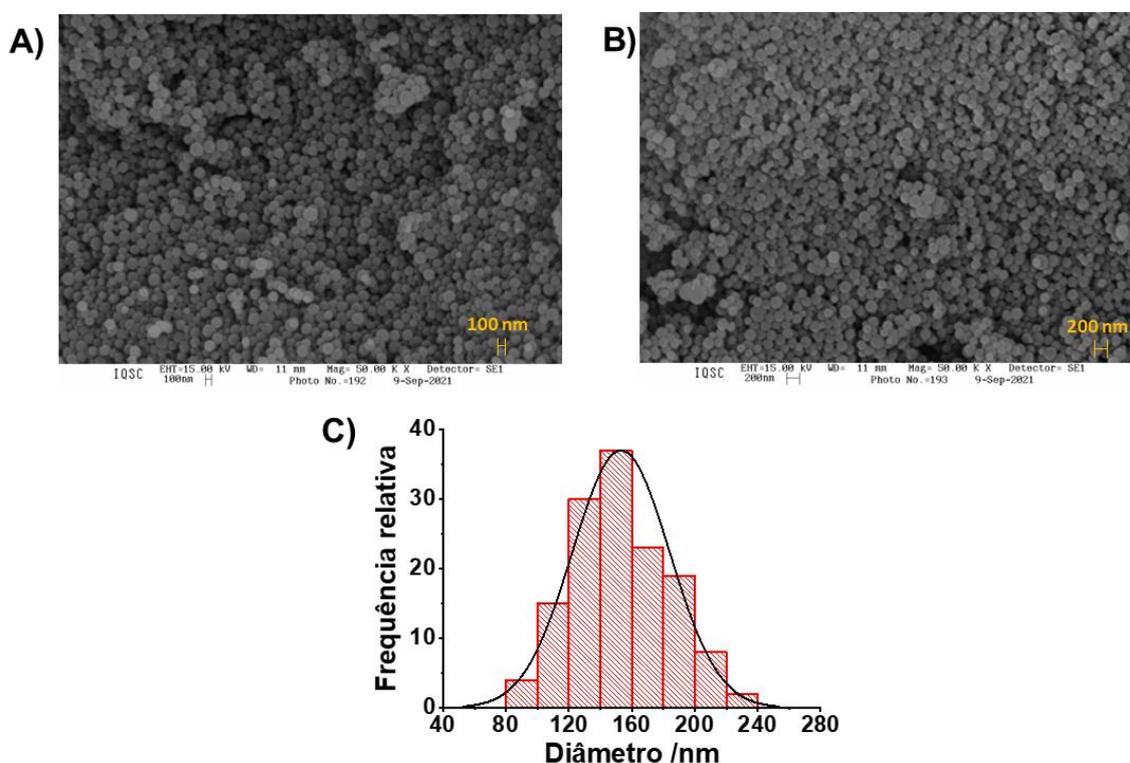
### 4.1 Síntese e caracterização das CSS

As CSS foram sintetizadas conforme a metodologia descrita anteriormente e foram caracterizadas por diversas técnicas.

#### 4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Com a SEM foi possível avaliar a morfologia e o tamanho médio dos nanomateriais. As imagens indicam que as CSS apresentaram formato esférico (Figura 3A e B), com diâmetro médio de  $150 \pm 30$  nm, conforme é possível observar no histograma de distribuição de tamanho (Figura 3C).

Figura 3 – (A e B) Imagens de SEM das CSS e (C) o respectivo histograma de distribuição de tamanho. Magnificação: 50.000 vezes.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Por meio do EDS foi possível analisar a composição das CSS (Tabela 2). Apesar de ser uma técnica pontual, que pode não ser, necessariamente, representativa de toda amostra, os dados obtidos foram coerentes com o esperado. Os dados sugerem que as CSS são formadas por átomos de carbono e oxigênio, o que era esperado, uma vez que foi sintetizada a partir da glicose. Além disso, os resultados sugerem que o material está livre de contaminação, uma vez que não foram identificados elementos químicos não esperados.

Tabela 2 – Composição dos nanomateriais obtida por EDS

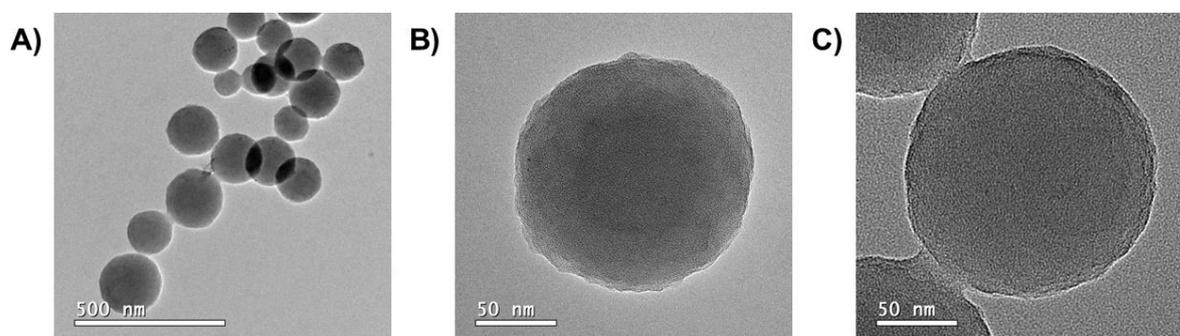
CSS		
Elemento	Elemento I%	Atômica I%
C	79,09	83,44
O	20,81	16,56

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de TEM corroboram os dados discutidos anteriormente para a SEM. Para as CSS ficou evidente a uniformidade na morfologia esférica do material (Figura 4A) com diâmetro médio em torno de 150 nm (Figura 4B e C).

Figura 4 – Imagens de TEM para as CSS nas magnificações (A) 80.000 vezes e (B e C) 400.000 vezes.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

As informações referentes ao tamanho e à morfologia dos materiais são importantes, porque é conhecido que influenciam nas propriedades dos materiais, incluindo as propriedades ópticas e eletrônicas, que são as mais relevantes para o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos.

É conhecido que o aumento do tamanho das nanopartículas acarreta na diminuição do *band gap* ( $E_g$ ) dos materiais, sendo esse fenômeno mais intenso para os *quantum dots*, uma vez que para esses há uma grande contribuição do efeito de confinamento quântico (JI *et al.*, 2019; LI; LI, 2006; RITTER; LYDING, 2009). O valor de  $E_g$  dos nanomateriais sintetizados serão estimados posteriormente pela espectroscopia de reflectância difusa (DRS), no entanto, é esperado que o tamanho observado pelas microscopias exerça influência nesse valor.

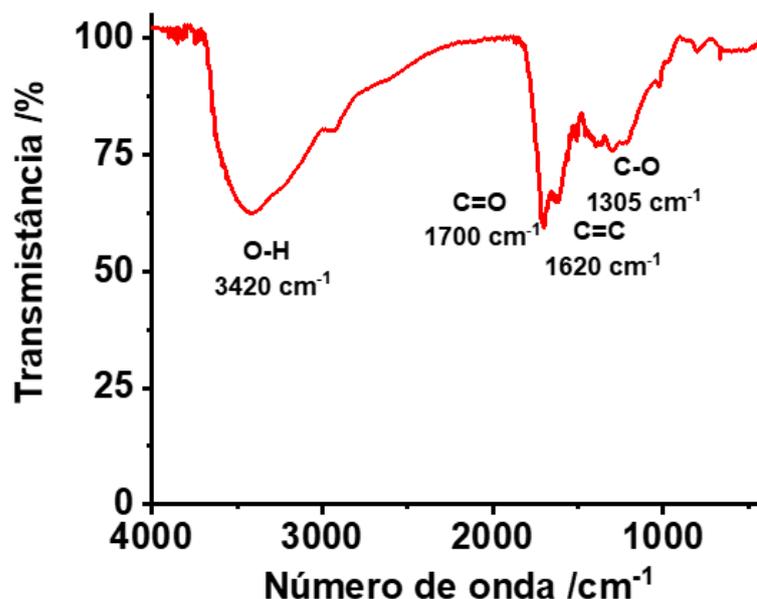
Além disso, alguns estudos demonstram que a morfologia é outro fator que pode influenciar nessas propriedades. Um exemplo disto foi demonstrado por Barnard, que estudou nanodiamantes de diferentes morfologias e constatou diferenças significativas no  $E_g$  e no nível de Fermi conforme variou-se a morfologia (BARNARD, 2009). Por mais que seja difícil prever a magnitude da contribuição desses fatores nas propriedades dos materiais sintetizados, torna-se importante conhecê-los, uma vez que eles influenciam nessas propriedades.

#### **4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A composição química das CSS foi estudada pelas técnicas de FTIR e de XPS, além do EDS já mencionado anteriormente. Por meio do FTIR, foi possível identificar os grupos funcionais do material por meio do número de onda de absorção referente aos modos vibracionais de estiramentos e de dobramentos de característicos de cada grupo (Figura 5). Em  $3420\text{ cm}^{-1}$  foi possível verificar uma banda intensa e alargada característica de estiramento O-H, enquanto em  $1700\text{ cm}^{-1}$  verifica-se a banda estreita e de maior intensidade do espectro, característica de estiramento C=O, e em  $1305\text{ cm}^{-1}$  verifica-se uma banda de intensidade média referente ao estiramento C-O (CAMPOS *et al.*, 2018; PAVIA *et al.*, 2010; SUN; LI, 2005). Não foram verificadas bandas características de outros grupos funcionais, indicando que o material

apresenta apenas grupos oxigenados (carbonila, hidroxila e carboxila), o que é condizente com a composição química do material observada anteriormente com o EDS.

Figura 5 - Espectro FTIR para as CSS na região do infravermelho médio (4.000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autoria própria (2023).

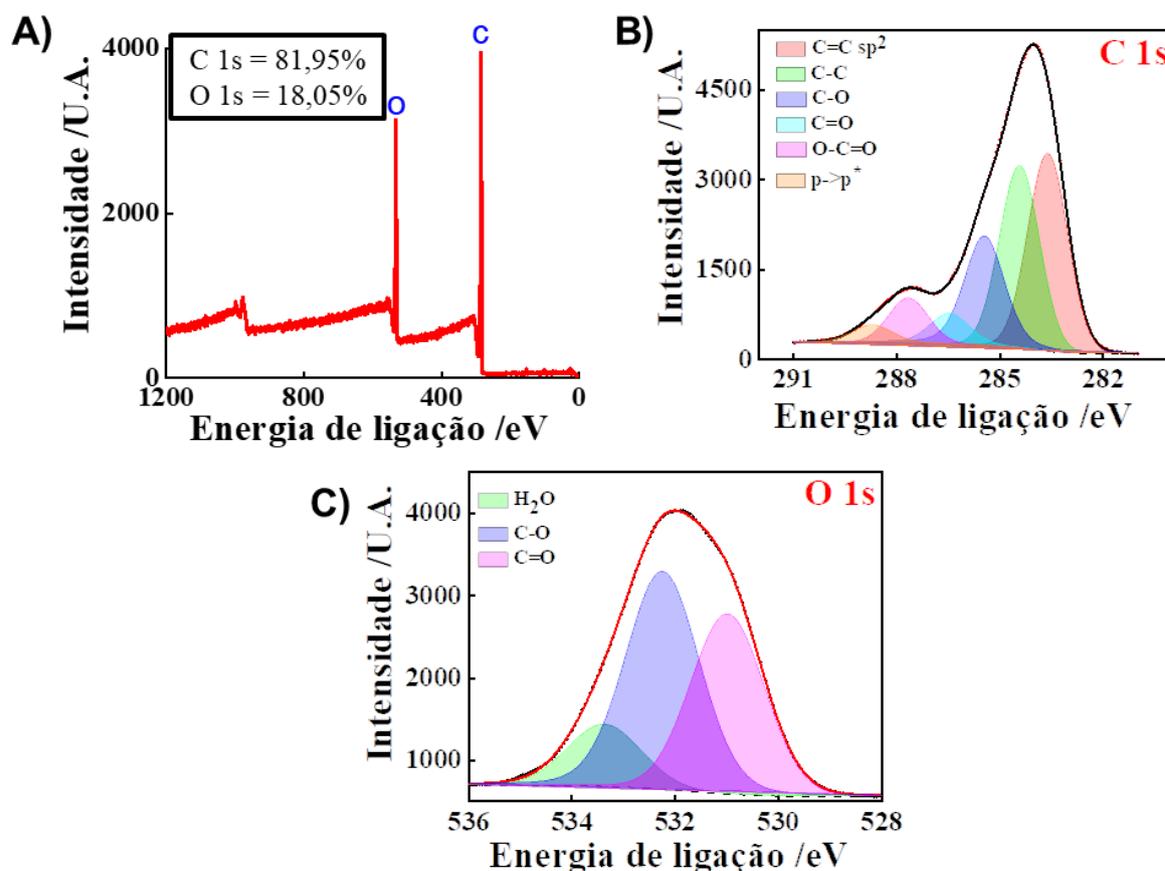
Em 1620  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se uma banda de intensidade média referente ao estiramento de C=C, indicando a presença de carbonos de hibridização  $\text{sp}^2$  desse material (CAMPOS *et al.*, 2018; PAVIA *et al.*, 2010; SUN; LI, 2005). Tanto a presença de grupos funcionais como a hibridização dos átomos de carbono do material são fatores que influenciam significativamente nas propriedades ópticas e eletrônicas do material, conforme será discutido posteriormente com as informações obtidas com o XPS.

#### 4.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Com a técnica de XPS foi possível obter informações referentes à composição química da superfície das CSS. Por meio do espectro íntegro foi possível observar

que as CSS são formadas por átomos de carbono e oxigênio, sendo 81,95% do primeiro e 18,05% do segundo (Figura 6A). Esses valores são condizentes com os dados de EDS (Tabela 2), que já indicavam que as nanoesferas eram compostas por esses dois elementos.

Figura 6 – Espectros de XPS para as CSS. (A) Espectro íntegro na faixa de 1200 a 0 eV, indicando os elementos identificados nessa faixa, (B) espectro relativo ao C 1s e (C) espectro relativo ao O 1s.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Com a deconvolução dos picos para o C 1s (Figura 6B) e para o O 1s (Figura 6C) foi possível constatar a presença dos grupos funcionais carbonila, hidroxila e carboxila. Também se verificou que 50,4% dos átomos de carbono eram de hibridização sp<sup>3</sup>, enquanto 46,4% eram de hibridização sp<sup>2</sup> (Tabela 3).

Tabela 3 – Dados referentes à deconvolução dos picos C 1s e O 1s

<b>C 1s</b>		
<b>Energia de ligação</b> <i>/eV</i>	<b>Ligação</b>	<b>Porcentagem</b> <i>/%</i>
283,601	C=C	33,53
284,420	C-C	32,01
285,440	C-O	18,40
286,460	C=O	4,86
287,650	O-C=O	7,99
288,700	$\pi > \pi^*$	3,20
<b>O 1s</b>		
<b>Energia de ligação</b> <i>/eV</i>	<b>Ligação</b>	<b>Porcentagem</b> <i>/%</i>
531,290	O=C	35,33
532,490	O-C	45,77
533,630	H <sub>2</sub> O	18,90

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Esses dados fornecem informações importantes que influenciam nas propriedades ópticas e eletrônicas do material. É conhecido que a proporção de carbonos  $sp^3$  e  $sp^2$  exercem grande influência nos níveis de energia eletrônica das bandas dos materiais à base de carbono. Um exemplo claro disso é o dos alótropos de carbono grafite (hibridização  $sp^2$ ) e diamante (hibridização  $sp^3$ ), enquanto o primeiro é condutor, o segundo é isolante (FALCAO; WUDL, 2007; FAN *et al.*, 2022).

Por meio dos espectros de XPS foi possível verificar que as CSS apresentam uma quantidade significativa de ambos os carbonos, sendo 50,4% de  $sp^3$  e 46,4% de  $sp^2$ . Pradhan e Sharon (PRADHAN; SHARON, 2007) sintetizaram filmes finos de carbono com diferentes razões de carbono  $sp^3$  e  $sp^2$  e observaram uma significativa variação do  $E_g$ , de 1,3 a 0,68 eV, conforme aumentava a proporção de carbonos  $sp^2$  e a explicação para isso está nas interações  $\pi$  que ocorrem quando se têm carbonos com hibridização  $sp^2$  (ROBERTSON; OREILLY, 1987). Dessa forma, é possível influir que as propriedades optoeletrônicas da CSS estão diretamente relacionadas a sua

composição química, sendo que a presença significativa de ambas as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  deve exercer grande influência, inclusive no valor de  $E_g$ , estimado posteriormente pela DRS.

Além disso, foi constatada a presença de grupos funcionais oxigenados, tais como grupos carbonila, hidroxila e carboxila, o que condiz com os resultados obtidos com o FTIR (Figura 5). Alguns trabalhos na literatura demonstram como a presença de grupos funcionais influenciam nas propriedades eletrônicas dos materiais. Huang *et al.* estudou óxidos de grafeno reduzidos com diferentes densidades de oxigênio, variando de 6,25 a 50%, e observou que as propriedades do material, incluindo o valor de  $E_g$ , variavam conforme essa densidade, que é proporcional à quantidade de grupos funcionais presentes no material (HUANG *et al.*, 2012).

Em outro trabalho, Yan *et al.* compararam *quantum dots* de grafeno com diferentes funcionalizações e observaram que pelo controle dos grupos funcionais era possível definir o  $E_g$  do material, o que denominaram como engenharia sistemática de *band gap*, reforçando assim a influência desse parâmetro nas propriedades dos semicondutores (YAN *et al.*, 2018b). Com base nesses trabalhos foi possível supor que os grupos funcionais da CSS exercem importante influência em suas propriedades.

#### **4.1.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)**

As propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores determinam diretamente o desempenho do sensor fotoeletroquímico, assim como selecionam as condições experimentais que devem ser empregadas, tal como a fonte luminosa utilizada.

As propriedades das CSS foram estudadas pela DRS, utilizando a aproximação da Kubelka-Munk (Equação 1) (KUBELKA; MUNK, 1931). Por meio dela, foi possível construir o gráfico de Tauc, em que foi possível estimar o valor de  $E_g$  do material mediante a extrapolação da região linear do gráfico até o eixo das abscissas (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018), tendo sido obtido o valor de 1,3 eV para a CSS (Figura 7A). Esse valor corresponde à energia ( $h\nu$ ) necessária para excitar os elétrons da VB para a CB, conforme observado na Figura 7B.

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

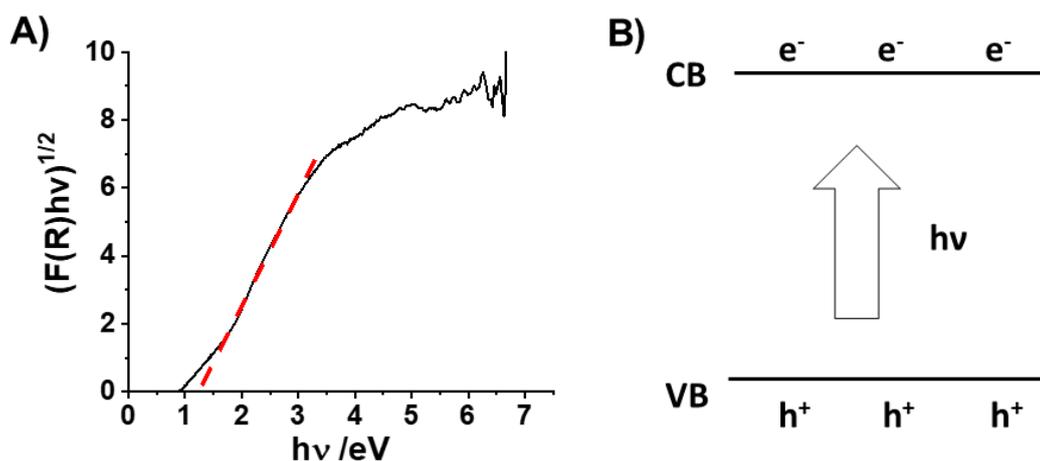
$F(R_{\infty})$ : função de Kubelka-Munk;

K: coeficiente de absorção;

S: coeficiente de espalhamento;

$R_{\infty}$ : reflectância.

Figura 7 – (A) Gráfico de Tauc obtido para as CSS e (B) esquema da diferença de energia entre as bandas de valência e condução em um semiconductor.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Quando comparado com os outros materiais à base de carbono, as CSS apresentaram um valor de  $E_g$  intermediário (Tabela 4). Conforme discutido anteriormente, diversos fatores podem influenciar no valor de  $E_g$  de um material, tal como o tamanho, a morfologia e a presença de grupos funcionais, por exemplo. Na literatura há uma escassez de trabalhos que exploram as propriedades optoeletrônicas das CSS, o que poderia fornecer informações relevantes para aprofundar a discussão. No entanto, a partir dos dados obtidos neste trabalho, pode-se influir que o formato esférico, o diâmetro médio de 150 nm, a presença de grupos

funcionais oxigenados e a presença de carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$  influenciaram no valor do  $E_g$  obtido.

Tabela 4 – Comparação do valor de  $E_g$  para diferentes materiais à base de carbono

Material	$E_g$ /eV	Observação	Referência
Grafeno	0	-	(NOVOSELOV <i>et al.</i> , 2005)
Óxido de grafeno reduzido	0,78	O valor de $E_g$ variou conforme a quantidade de oxigênio presente no material, sendo 0,78 eV o valor obtido em uma das condições estudadas.	(HUANG <i>et al.</i> , 2012)
CSS	1,3	-	(MARTONI <i>et al.</i> , 2022)
GQDs	1,9 – 2,4	O valor de $E_g$ variou em função do tamanho, da morfologia e da quantidade de grupos funcionais presentes nos materiais.	(YAN <i>et al.</i> , 2018b)
g- $C_3N_4$	2,7	O trabalho discute que o valor de $E_g$ pode alterar através da dopagem ou da copolimerização do material.	(WEN <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

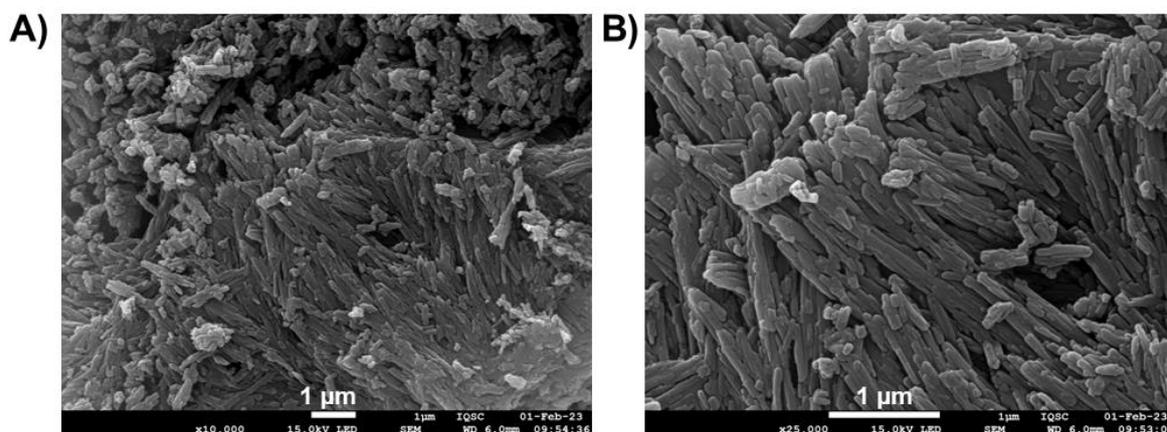
## 4.2 Caracterização da CoPc

Neste trabalho, utilizou-se a CoPc comercial, dispensando as etapas de síntese. A morfologia e as propriedades ópticas desse sensibilizador foram avaliadas pelas microscopias (FEG-SEM e TEM) e pela espectrofotometria na região do UV-Vis, respectivamente.

#### 4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM)

A morfologia da CoPc foi avaliada pela FEG-SEM em que foi possível notar a presença de cristais irregulares, com estruturas que se assemelham a bastões (Figura 8A e B).

Figura 8 – Imagens FEG-SEM da CoPc nas magnificações (A) 10.000 vezes e (B) 25.000 vezes.

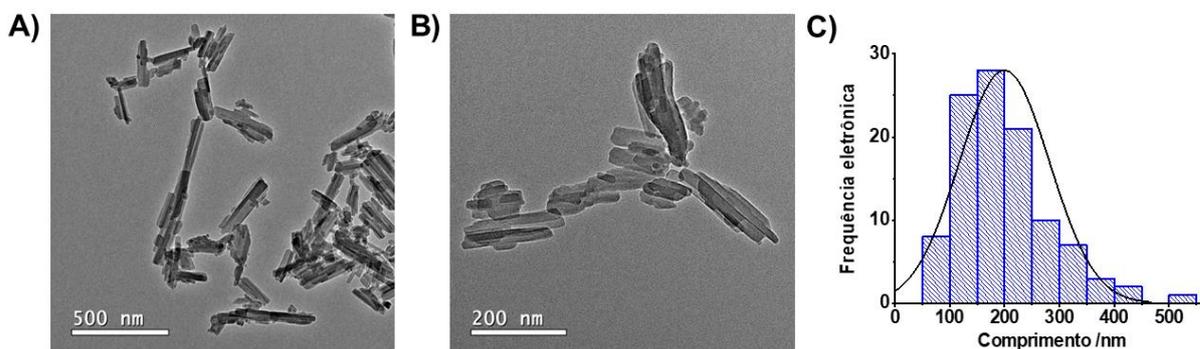


Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de TEM da CoPc corroboram com observado anteriormente, sendo possível observar o formato de cristais irregulares (Figura 9A e B). Por meio de imagens obtidas em diferentes regiões foi possível construir o histograma de distribuição de comprimento dos cristais (Figura 9C) tendo sido obtido o valor de  $200 \pm 80$  nm. Durante a medição do tamanho, notou-se que em algumas regiões havia sobreposição de alguns cristais, o que dificultou obter valores com maior precisão, o que pode ter levado a um erro ligeiramente maior.

Figura 9 - Imagens de TEM da CoPc nas magnificações (A) 50.000 vezes, (B) 120.000 vezes e (C) respectivo histograma de distribuição de tamanho.



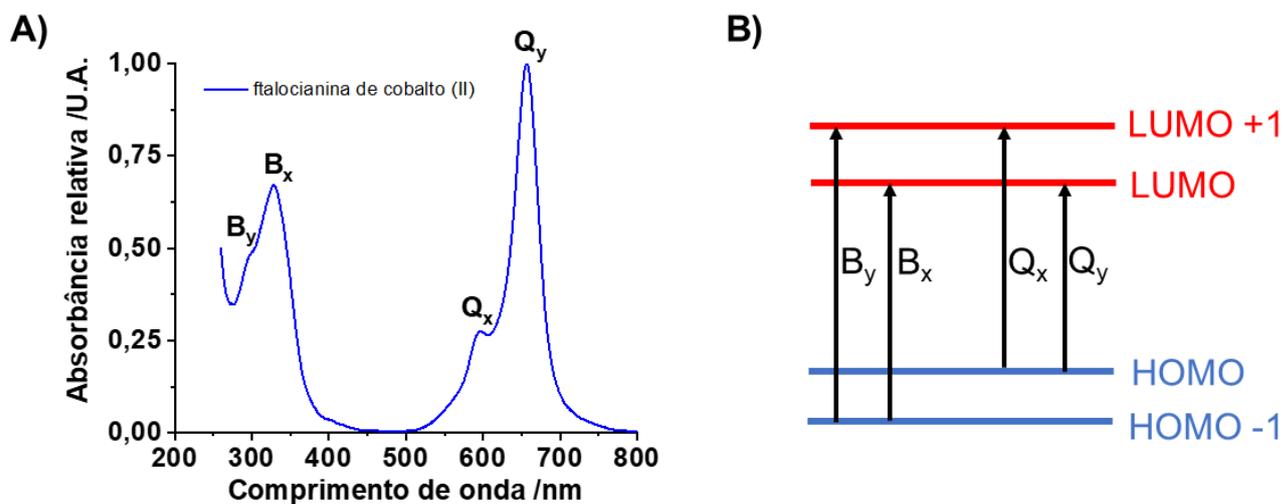
Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

#### 4.2.3 Espectrofotometria na região do UV-Vis

O uso de um fotossensibilizador em um sensor fotoeletroquímico depende diretamente de suas propriedades ópticas, que podem ser avaliadas por espectrofotometria. As ftalocianinas são substâncias com grande quantidade de elétrons  $\pi$  delocalizados e seu comportamento da região do UV-Vis está relacionado às transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que podem ser explicadas pela Teoria dos Quatro Orbitais, proposta inicialmente por Gouterman (GOUTERMAN; WAGNIÈRE; SNYDER, 1963). De forma geral, essa teoria pressupõe a existência de bandas Q, correspondendo à excitação do elétron do orbital HOMO para os orbitais LUMO e LUMO+1 e de bandas B, também chamadas de bandas de Soret, decorrente da excitação de elétrons do orbital HOMO-1 para os orbitais LUMO e LUMO+1 (ANDZELM *et al.*, 2007; GOUTERMAN; WAGNIÈRE; SNYDER, 1963).

Por meio do espectro de absorção da CoPc obtido (Figura 10) foi possível observar a presença dessas bandas, sendo as bandas Q apresentando máximo de absorção em 656 nm ( $Q_y$ ) e em 594 nm ( $Q_x$ ) e as bandas B com máximo em 328 nm ( $B_x$ ) e em 296 nm ( $B_y$ ).

Figura 10 – Espectro de absorção da CoPc em DMSO.

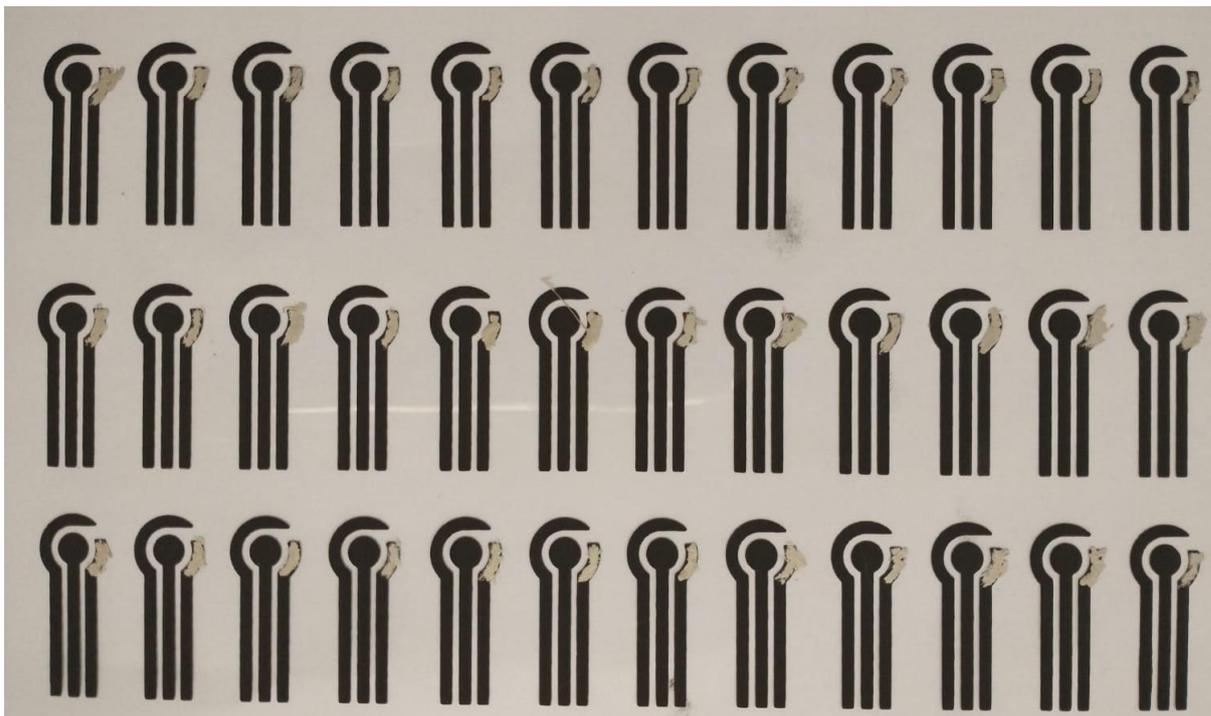


Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

### 4.3 Preparo e caracterização dos SPEs

Os SPEs foram preparados conforme a metodologia mencionada anteriormente. Os SPEs são formados por três eletrodos: o contra eletrodo à esquerda, o eletrodo de trabalho ao centro e o *pseudo*-referência de Ag/AgCl à direita (Figura 11).

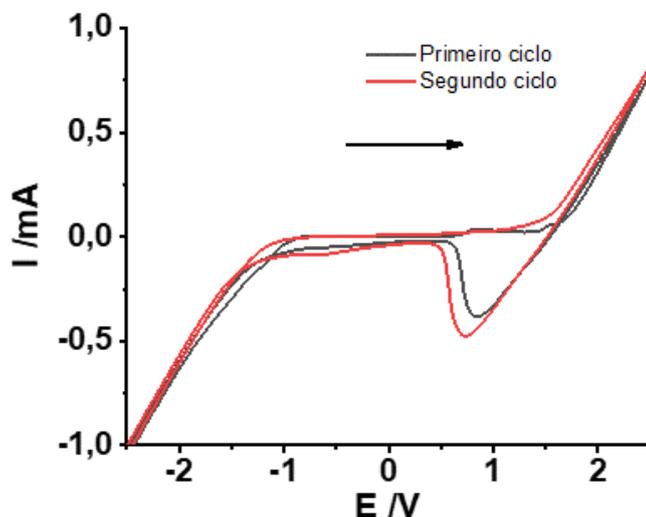
Figura 11 – Cartela de SPEs.



Fonte: Autoria própria (2023).

Antes do uso foi realizada a etapa de pré-tratamento eletroquímico em meio de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que tem a finalidade de remover resíduos não condutores da superfície do eletrodo (Figura 12) (RAYMUNDO-PEREIRA *et al.*, 2021).

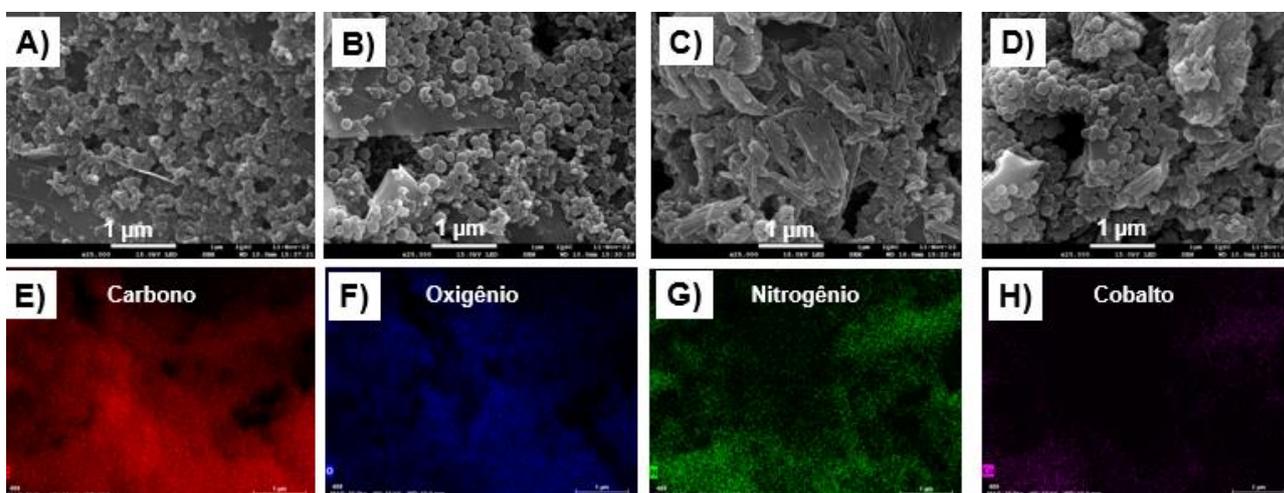
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos referentes ao tratamento eletroquímico do SPE. Condições experimentais:  $E_i = E_f = -2,5 \text{ V}$ ,  $E_\lambda = +2,5 \text{ V}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , dois ciclos.



Fonte: Autoria própria (2023).

Após o tratamento, os SPEs foram modificados com os nanomateriais, conforme descrito previamente. Os SPEs foram caracterizados por FEG-SEM (Figura 13), em que foi possível observar que o SPE não modificado apresentou alguns materiais de carbono provenientes da tinta condutora utilizada na fabricação, tal como o *carbon black* (Figura 13A). Quando modificado, é possível observar que os materiais se dispersam de forma uniforme pela superfície dos eletrodos, sendo possível notar a presença de nanoesferas para os eletrodos modificados com CSS (Figura 13B e D) e alguns cristais irregulares para os modificados com CoPc (Figura 13C e D). Para o eletrodo modificado com os dois materiais, foi realizado o mapeamento EDS que evidencia a presença dos elementos carbono e oxigênio, provenientes principalmente da tinta condutora e das CSS, e os elementos nitrogênio e cobalto, provenientes da CoPc (Figura 13E a H).

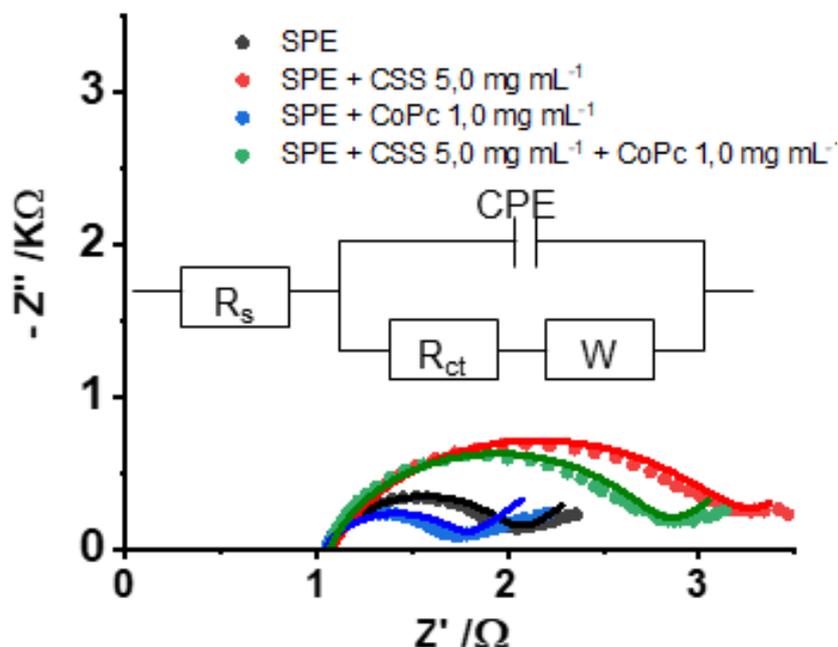
Figura 13 – Imagens de FEG-SEM de (A) SPE, (B) SPE modificado com CSS 5,0 mg mL<sup>-1</sup>, (C) SPE modificado com CoPc 1,0 mg mL<sup>-1</sup>, (D) SPE modificado com CSS 5,0 mg mL<sup>-1</sup> e CoPc 1,0 mg mL<sup>-1</sup>. Mapeamento EDS do eletrodo modificado com CSS e CoPc para os elementos (E) carbono, (F) oxigênio, (G) nitrogênio e (H) cobalto. Magnificação: (A a D) 25.000 vezes, (E a H) 20.000 vezes.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Por fim, as propriedades elétricas dos eletrodos foram caracterizadas pela EIS, utilizando o circuito de Randles modificado, em que  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_{ct}$  a resistência a transferência de carga,  $W$  é a impedância de Warburg e CPE é o elemento de fase constante (Figura 14). A presença das CSS aumentou o valor da  $R_{ct}$  do eletrodo de 0,96 a 2,01 k $\Omega$  devido ao caráter semicondutor das nanoesferas, comportamento esse que já foi observado anteriormente na literatura (GOMES *et al.*, 2021). Por outro lado, a CoPc reduziu o valor de  $R_{ct}$  do eletrodo para 0,60 k $\Omega$ , por conta do seu comportamento de mediador redox, característico das metalo-ftalocianinas (ABBAS *et al.*, 2015; KOZUB; COMPTON, 2010). Por fim, verificou-se que o SPE modificado com os dois materiais apresentou um valor de  $R_{ct}$  intermediário (1,64 k $\Omega$ ), resultado dos dois efeitos mencionados anteriormente.

Figura 14 – Diagrama de Nyquist obtido com os eletrodos SPE, SPE modificado com CSS 5,0 mg mL<sup>-1</sup>, SPE modificado com CoPc 1,0 mg mL<sup>-1</sup> e SPE modificado com CSS 5,0 mg mL<sup>-1</sup> e com CoPc 1,0 mg mL<sup>-1</sup> (círculos) e o respectivo circuito de Randles modificado (linhas). Condições experimentais: K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] e K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

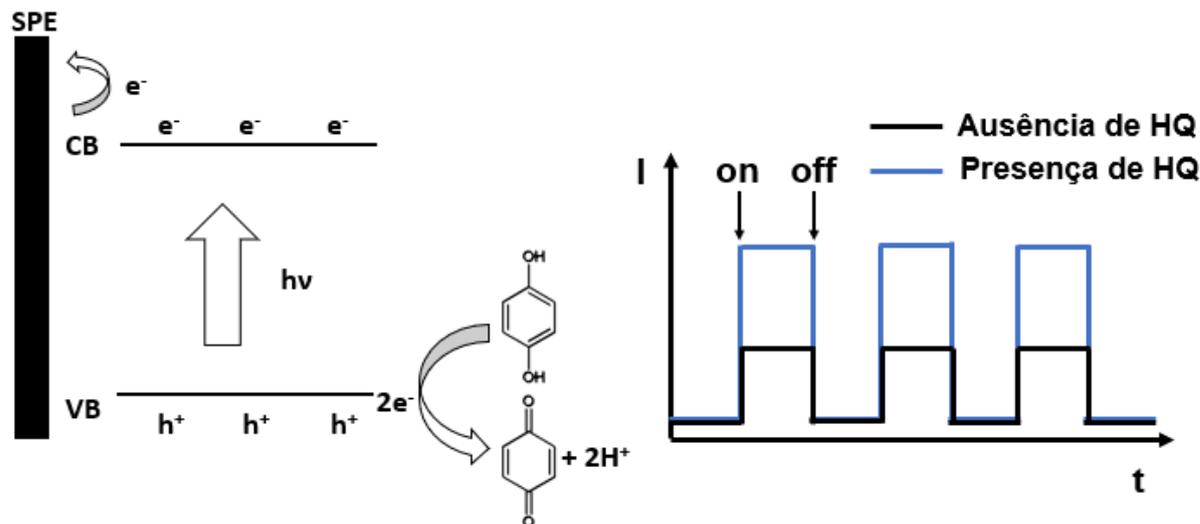


Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

#### 4.4 Desenvolvimento de um sensor baseado em SPE modificado com CSS para determinação do poluente emergente hidroquinona (HQ)

Um novo método analítico foi desenvolvido com a finalidade de verificar a aplicabilidade das CSS no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos. Para tal, utilizou-se como prova de conceito o poluente emergente HQ. Como visto anteriormente, as CSS são semicondutoras e na presença de radiação eletromagnética com energia igual ou superior a 1,3 eV ( $E_g$ ) pode ocorrer a excitação dos elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), gerando assim, buracos na primeira ( $h^+$ ) e excesso de elétrons ( $e^-$ ) na segunda. Na presença de uma espécie doadora de elétrons, como é o caso da HQ, espera-se que haja a doação de elétrons para os buracos, acarretando assim em um aumento da fotocorrente. O esquema desse mecanismo pode ser visto no Esquema 2.

Esquema 2 – Mecanismo provável do sensor na presença do analito HQ.



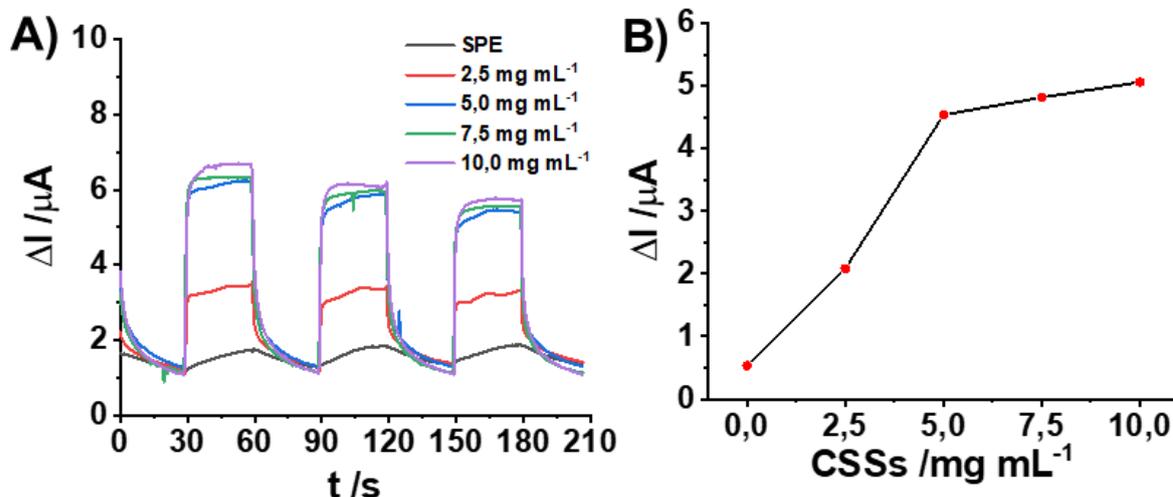
Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

#### 4.4.1 Otimização dos parâmetros experimentais

Inicialmente foram otimizadas as condições experimentais, por meio das respostas de fotocorrente obtidas com a cronoamperometria, a fim de obter a melhor condição experimental para determinação da HQ. Para tal, foram obtidos gráficos de  $\Delta I$ , que corresponde à diferença entre o experimento realizado na presença de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de HQ e na ausência de HQ (branco), em função do tempo. Optou-se por esse método, uma vez que os gráficos dos brancos também variavam conforme eram alteradas as condições experimentais.

O primeiro parâmetro otimizado foi a concentração da suspensão de nanoesferas na superfície do eletrodo (Figura 15A e B). Observou-se que, para o eletrodo não modificado não era observada fotocorrente, o que era esperado uma vez que não havia material semiconductor na superfície do eletrodo. Com relação aos eletrodos modificados, verificou-se o incremento da fotocorrente com o aumento da concentração da suspensão de CSS até o valor de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ . Para concentrações superiores a  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  não foi observada variação significativa na magnitude da fotocorrente o que pode ser explicado pelo fato de filmes mais espessos poderem prejudicar a transferência de elétrons (LI *et al.*, 2018). Logo, foi selecionada a condição de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  para os próximos experimentos.

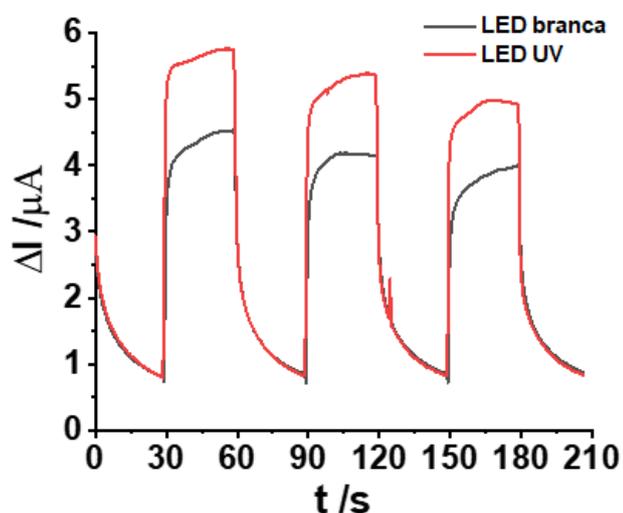
Figura 15 – Otimização da concentração da suspensão de CSS. A) Respostas de fotocorrente, B) gráfico de  $\Delta I$  em função da concentração da suspensão. Condições experimentais:  $E = 0,1 \text{ V vs } pseudo \text{ Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,08, LED UV,  $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Em seguida, comparou-se duas fontes luminosas: a lâmpada LED branca e a LED ultravioleta (UV) (Figura 16). Foram escolhidas essas fontes por elas terem energia suficiente para permitir a excitação dos elétrons da banda de valência (VB) à banda de condução (CB), ou seja, terem energia suficiente para atingir o  $E_g$  do material, o que é necessário para que ocorra a fotocorrente. Observou-se que a LED UV apresentou maior intensidade de fotocorrente, possivelmente por conta da maior fotogeração de portadores de carga na interface do semicondutor (SPADAVECCHIA *et al.*, 2013). Visando maior sensibilidade para o método, a lâmpada LED UV foi escolhida para os experimentos subsequentes.

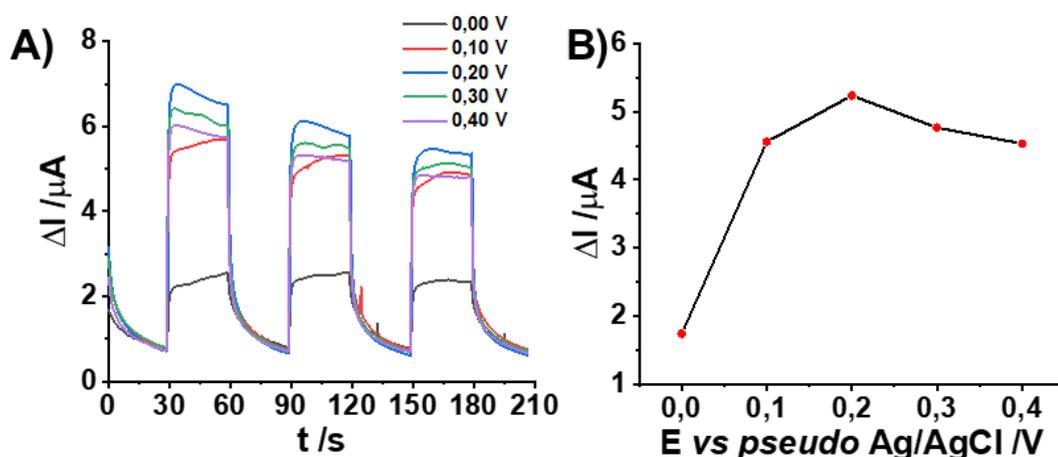
Figura 16 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da otimização da fonte luminosa. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,1 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,08,  $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Depois comparou-se o potencial aplicado na faixa de 0,0 a 0,4 V vs *pseudo* Ag/AgCl em que se observou um aumento no valor de fotocorrente até 0,2 V vs *pseudo* Ag/AgCl (Figura 17A e B). Para potenciais superiores não se constatou nenhum incremento significativo de fotocorrente, além de eventualmente poder ter uma perda na seletividade do método. Logo, 0,20 V vs *pseudo* Ag/AgCl foi a condição utilizada nos experimentos seguintes.

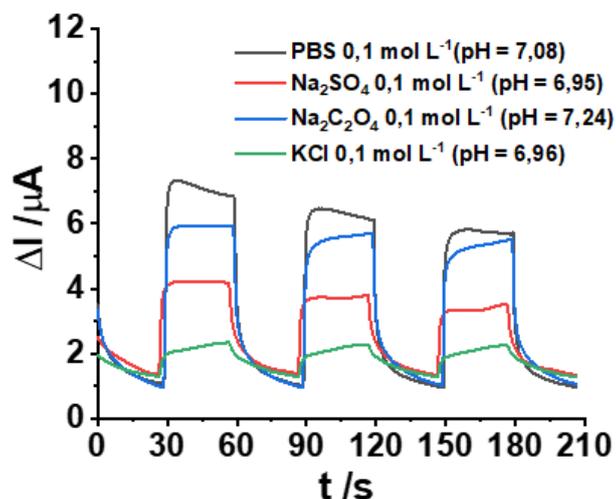
Figura 17 - Otimização do potencial aplicado. A) Respostas de fotocorrente, B) gráfico de  $\Delta I$  em função do potencial aplicado. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  PB pH = 7,08, LED UV,  $C_{\text{hidroquinona}} = 100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Por fim, comparou-se eletrólitos suportes cujos valores de pH eram próximos do pH da amostra (neutro). Dentre os estudados, o PB foi o que apresentou maior fotocorrente, porém essa demonstrou ser instável, diminuindo significativamente após cada ciclo (*on / off*). Por outro lado, o  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  também apresentou fotocorrente com alta intensidade, o que é justificado por conta da sua capacidade aceptora de buracos, mas que se manteve estável após cada ciclo, portanto, foi selecionado para os próximos experimentos (Figura 18) (BYRNE; EGGINS, 1998; SPADAVECCHIA *et al.*, 2013).

Figura 18 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da otimização do eletrólito suporte. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL<sup>-1</sup>, LED UV, E = 0,2 V vs *pseudo* Ag/AgCl, C<sub>hidroquinona</sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>.



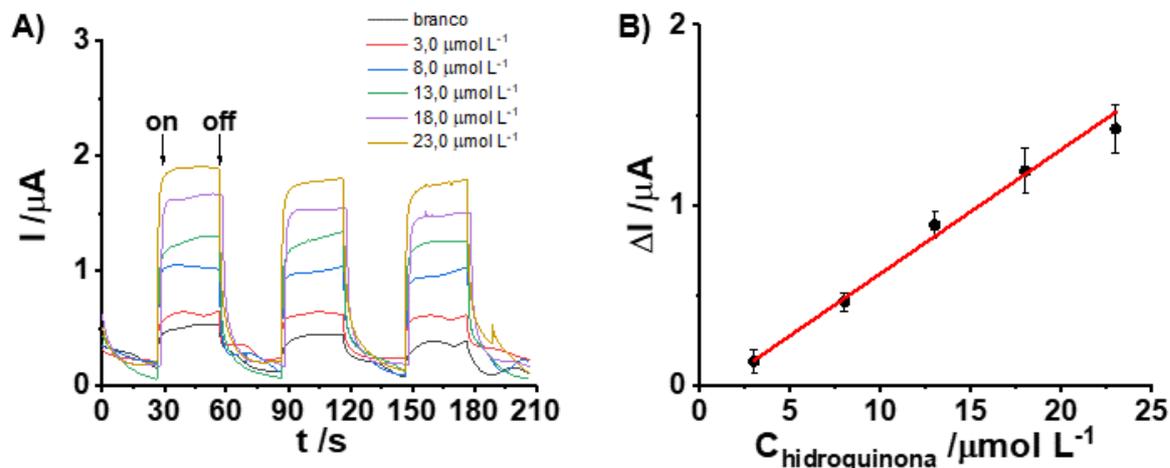
Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

#### 4.4.2 Curva de calibração

Sob as condições otimizadas previamente, foram realizados experimentos em triplicata (n = 3) variando a concentração de HQ de 3,0 a 23,0 μmol L<sup>-1</sup> (Figura 19A). Para a construção da curva de calibração, calculou-se o valor de ΔI para cada concentração, correspondente a diferença entre a fotocorrente mensurada e a do branco. Observou-se que houve um incremento linear da fotocorrente com o aumento da concentração do analito (Figura 19B), na faixa de 3,0 a 23,0 μmol L<sup>-1</sup>, sendo esse comportamento descrito pela equação da reta:

$$\Delta I = 0,069 (\pm 0,004) C_{\text{hidroquinona}} [\mu\text{mol L}^{-1}] - 0,07 (\pm 0,04), R^2 = 0,990$$

Figura 19 – (A) Respostas de fotocorrente obtidas para o sensor na presença de HQ (de 3,0 a 23,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e (B) respectiva curva de calibração (n = 3). Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0  $\text{mg mL}^{-1}$ , E = 0,20 V vs *pseudo* Ag/AgCl, 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , LED UV.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

O LOD, por sua vez, foi calculado pela equação proposta por Miller & Miller (Equação 2), tendo sido obtido o valor de 2,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (MILLER; MILLER, 1988; MILLER, 1991).

$$LOD = a + 3S_{y/x} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

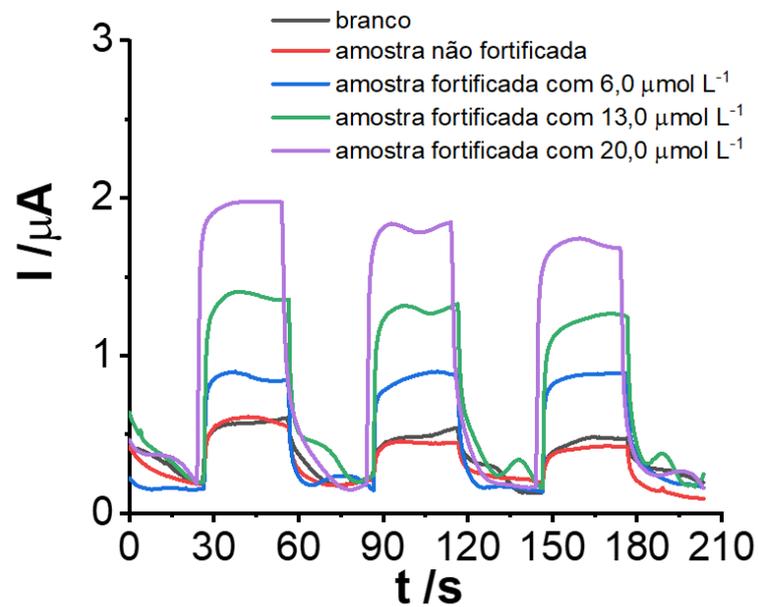
A: coeficiente linear da curva de calibração;

$S_{y/x}$ : desvio padrão da curva de calibração.

#### 4.4.3 Aplicação em amostra de água de abastecimento

A aplicabilidade do método em amostras de água de abastecimento foi verificada em experimentos usando amostras fortificadas com HQ em três concentrações (6,0; 13,0; 20,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Isso se mostrou necessário, uma vez que o experimento realizado com a amostra não fortificada não indicou a presença de contaminação por HQ, dessa forma, a fortificação foi utilizada para simular uma amostra contaminada (Figura 20).

Figura 20 – Respostas de fotocorrente obtidas em amostras de água de abastecimento. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,20 \text{ V}$  vs *pseudo* Ag/AgCl, LED UV.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Para cada uma dessas amostras foram realizados três experimentos consecutivos e, pelo método de adição e recuperação, foi possível calcular a recuperação para cada medida (Tabela 5). Foi possível constatar que os valores variaram de 91,5 a 107,0%, ou seja, foram muito próximos de 100%, indicando assim que o método é adequado para esse tipo de amostra.

Tabela 5 – Valores de recuperação obtidos para determinação de HQ em amostras de água de abastecimento

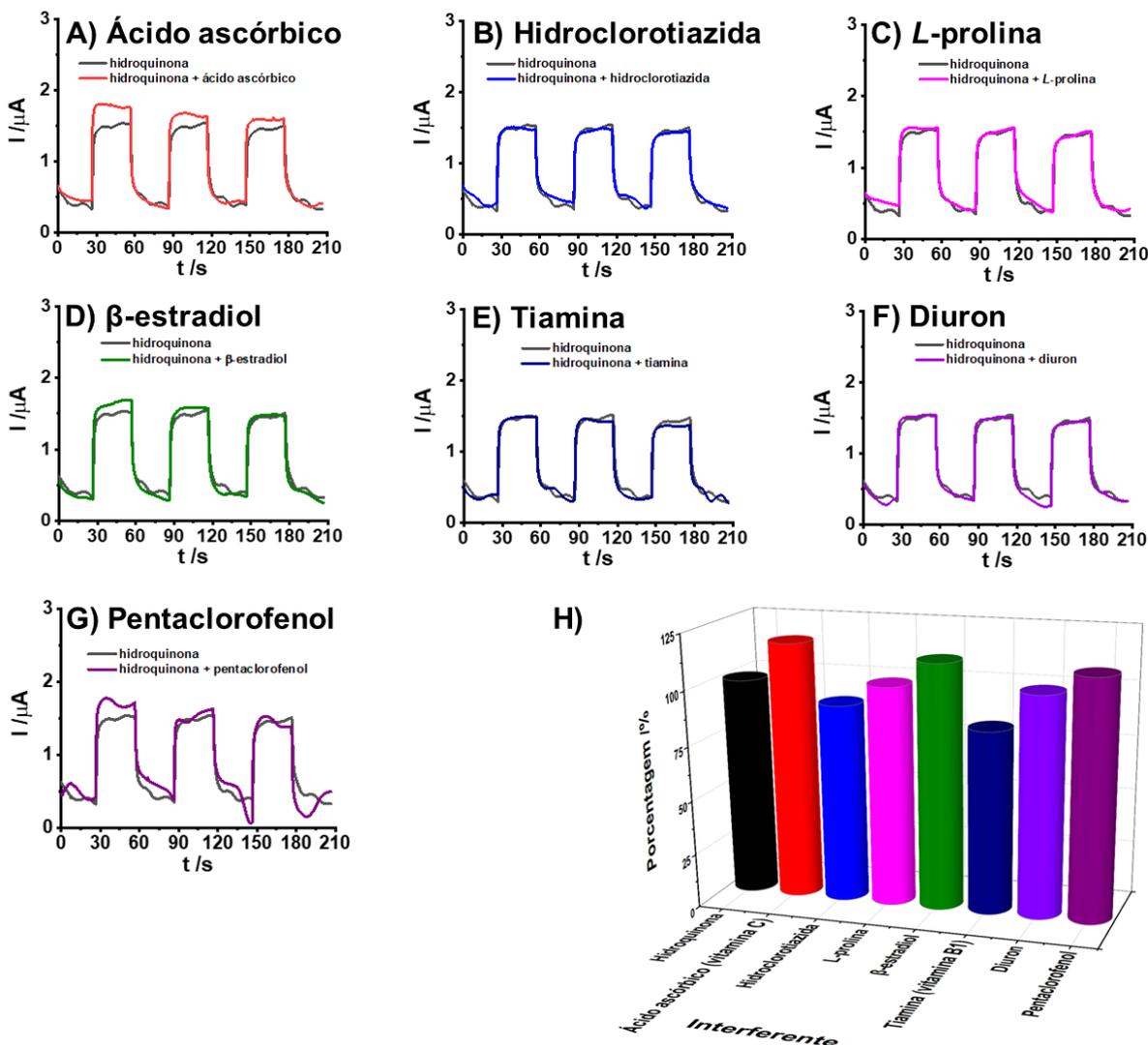
<b>Adicionado</b> <b>/μmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Encontrado</b> <b>/μmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Recuperação</b> <b>/%</b>
6,0	5,8	96,6
6,0	6,4	106,3
6,0	5,5	91,8
13,0	11,9	91,5
13,0	13,9	107,0
13,0	12,8	98,5
20,0	21,4	107,0
20,0	21,3	106,5
20,0	20,6	103,0

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

#### **4.4.4 Seletividade, reprodutibilidade e repetibilidade**

Para verificar a seletividade do método foram realizados experimentos na presença de 13,0 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e de 13,0 μmol L<sup>-1</sup> de interferente, tendo sido selecionados representantes das principais classes encontradas em amostras de água de abastecimento. Foram avaliadas interferências para vitaminas (ácido ascórbico e tiamina), fármacos (hidroclorotiazida), aminoácidos (*L*-prolina), hormônios ( $\beta$ -estradiol), pesticidas (diuron) e organoclorados (pentaclorofenol) (Figura 21).

Figura 21 – Respostas de fotocorrente obtidas na presença e na ausência dos interferentes (A) ácido ascórbico, (B) hidroclorotiazida, (C) L-prolina, (D)  $\beta$ -estradiol, (E) tiamina, (F) diuron, (G) pentaclorofenol e (H) o respectivo gráfico de barras. Condições experimentais:  $C_{\text{hidroquinona}} = C_{\text{interferente}} = 13,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  pH = 7,18, LED UV, E = 0,20 V vs *pseudo* Ag/AgCl.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Foi possível observar que o sensor apresentou ser seletivo para a maioria dos compostos testados, tendo sido obtidos valores de interferência abaixo de 20%, em módulo, em todos os casos estudados (Tabela 6). O ácido ascórbico foi o que apresentou maior valor de interferência positiva (+ 17,7%), enquanto a tiamina foi a que apresentou maior interferência negativa (- 16,1%), ambos valores aceitáveis para a aplicação de interesse.

Tabela 6 - Interferência registrada para diversos contaminantes presentes em amostras de água de abastecimento

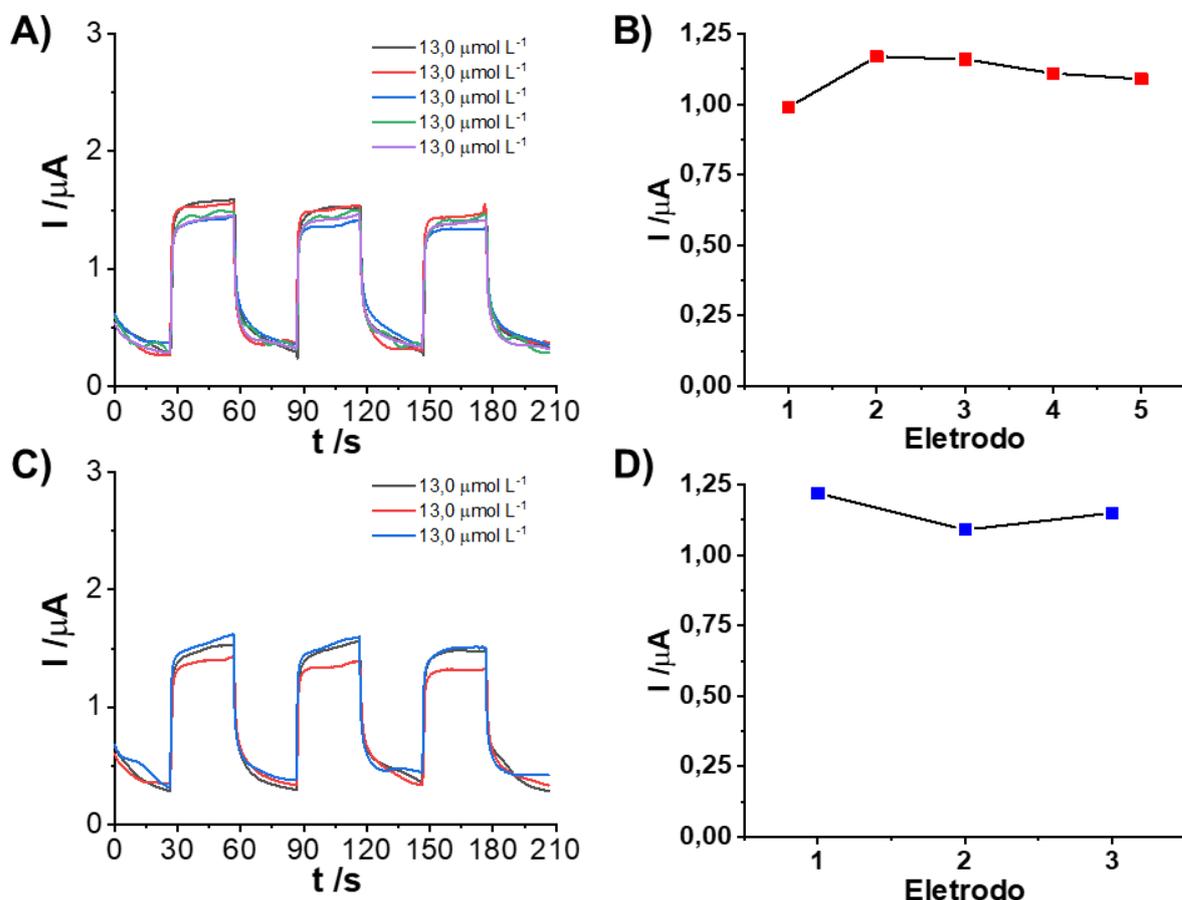
<b>Classe</b>	<b>Composto</b>	<b>Interferência /%</b>
Vitaminas	Ácido ascórbico (vitamina C)	+ 17,7
	Tiamina (vitamina B1)	- 16,1
Fármacos	Hidroclorotiazida	- 8,9
Aminoácidos	L-prolina	+ 0,8
Hormônios	B-estradiol	+ 12,4
Pesticidas	Diuron	+ 1,2
Organoclorados	Pentaclorofenol	+ 10,0

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Em seguida, verificou-se a reprodutibilidade do método em duas condições diferentes: na primeira realizou-se cinco medidas em um único dia ( $n = 5$ ), apenas variando o eletrodo utilizado (Figura 22A e B), enquanto que, na segunda, realizou-se as medidas em três dias diferentes, cada dia usando um eletrodo diferente, (Figura 22 C e D). O desvio padrão relativo (RSD) para cada condição foi calculado, sendo de 8,8% para o primeiro caso, e de 12,0% para o segundo, valores esses próximos do que geralmente é observado para esse tipo de eletrodo e que são aceitáveis para a aplicação de interesse (GOMES *et al.*, 2021; PASCHOALIN *et al.*, 2022).

Figura 22 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da reprodutibilidade do método para medidas realizadas em: (A e B) mesmo dia (n = 5) e (C e D) dias diferentes (n = 3).

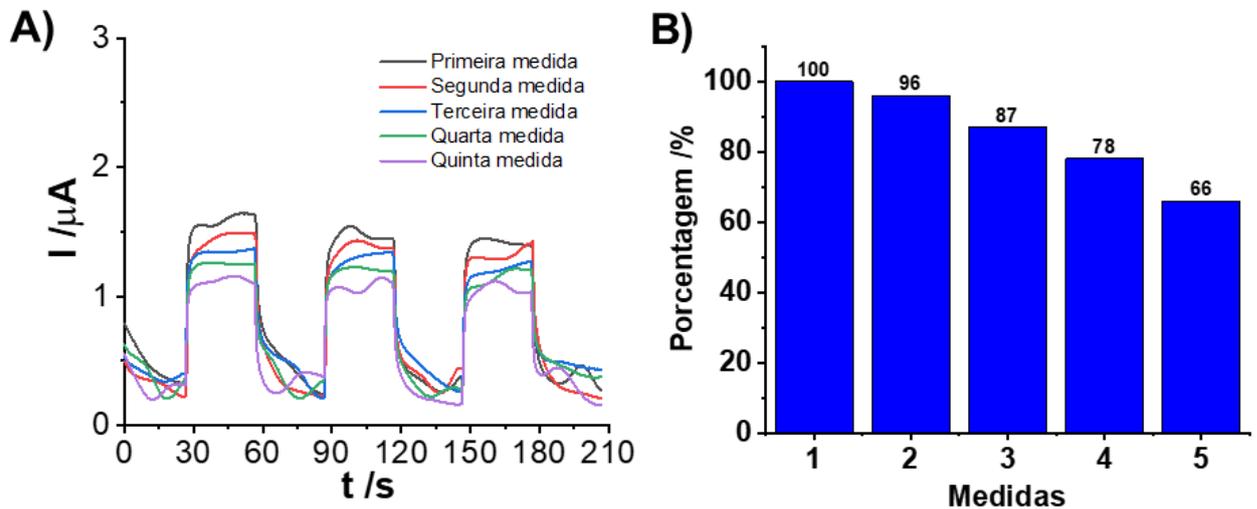
Condições experimentais:  $C_{\text{hidroquinona}} = 13,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $E = 0,20 \text{ V vs } \textit{pseudo Ag/AgCl}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  pH = 7,18, LED UV.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

Por fim, realizou-se o experimento de repetibilidade, isso é, medidas consecutivas usando o mesmo eletrodo (n = 5) (Figura 23A). Nesse caso, foi possível observar que após cada uma das medidas ocorreu uma piora no desempenho do eletrodo (Figura 23B), o que pode ser explicado pela adsorção da hidroquinona e/ou do seu produto de oxidação (benzoquinona) na superfície do eletrodo. No entanto, uma das vantagens de se utilizar SPEs é o fato de que eles podem ser substituídos após cada medida, superando esse inconveniente da adsorção de compostos em sua superfície. Por conta disso, durante todo o trabalho o eletrodo era substituído após cada medida.

Figura 23 – (A) Respostas de fotocorrente para medidas consecutivas (n = 5) realizadas com o mesmo eletrodo referentes ao estudo da repetibilidade do método e (B) porcentagem de fotocorrente após cada uma das medidas. Condições experimentais:  $C_{\text{hidroquinona}} = 13,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $E = 0,20 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  pH = 7,18, LED UV.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

#### 4.4.5 Comparação com outros métodos

Comparou-se o método desenvolvido com outros sensores eletroquímicos e fotoeletroquímicos já desenvolvidos para determinação de HQ em amostras de água. Alguns desses métodos estão sumarizados na Tabela 7. De forma geral, o método proposto se destaca por apresentar algumas vantagens como o fato de ser miniaturizado, apresentar baixo custo (custo estimado por eletrodo produzido inferior a RS 1,00) e por ter um desempenho analítico adequado para a aplicação, inclusive englobando em sua faixa linear a concentração de  $9,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), que é a concentração em que já se observa toxicidade para organismos aquáticos ((WHO), 1996).

Tabela 7 – Métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos da literatura para determinação de HQ em amostras de água

<b>Métodos eletroquímicos</b>						
<b>Eletrodo</b>	<b>Técnica</b>	<b>Miniaturizado?</b>	<b>Faixa linear /<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b>LOD /<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b>Amostra</b>	<b>Referência</b>
PEI-LSG <sup>a</sup>	Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	Sim	10 – 50	0,09	Água de torneira e água de rio	(KAVAI; DE LIMA; DE ARAUJO, 2023)
TFPPy-BD-COF <sup>b</sup>	Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)	Não	4 - 450	0,38	Água de torneira e água de rio	(LIU <i>et al.</i> , 2022)
AuNPs/MWCNTs/SP E <sup>c</sup>	DPV	Sim	2 - 730	0,39	Água de torneira e de rio	(LI <i>et al.</i> , 2010)
<b>Métodos fotoeletroquímicos</b>						
BiPO <sub>4</sub> -GQD <sub>0.1</sub> /ITO <sup>d</sup>	Fotocorrente /CA	Não	0,05 - 3	0,0034	Água de rio	(QIAN <i>et al.</i> , 2020)
CdS/SnS <sub>2</sub> /CNTs/GCE <sup>e</sup>	Fotocorrente /CA	Não	0,2 - 100	0,1	Água de torneira e água de rio	(HUANG <i>et al.</i> , 2023)
CSS/SPE	Fotocorrente /CA	Sim	3,0 – 23,0	2,7	Água de abastecimento	Esse trabalho

- a: Sensor de grafeno gravado a laser (LSG) com polietereimida (PEI).
- b: Eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e TFPPy.
- c: SPE modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e nanopartículas de ouro (AuNPs).
- d: Eletrodo de óxido de estanho e índio (ITO) modificado com BiPO<sub>4</sub> e com *quantum dots* de grafeno.
- e: GCE modificado com nanotubos de carbono (CNTs), SnS<sub>2</sub> e CdS.

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2022).

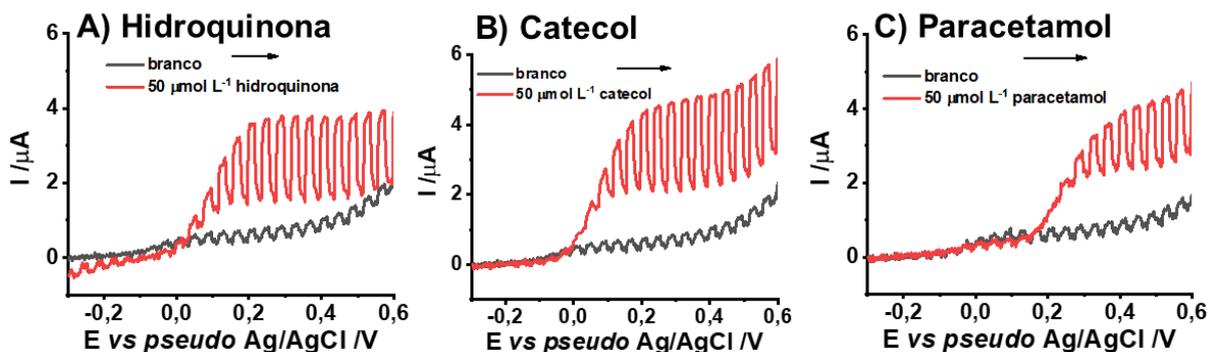
Dessa forma, o método proposto se apresenta como uma interessante alternativa aos outros disponíveis na literatura, uma vez que além de ser miniaturizado, fornece análises rápidas, com custo relativamente baixo, sem necessitar de etapas complexas de preparo de amostra, sem consumir altas quantidades de solvente e com desempenho analítico adequado para a aplicação de interesse.

#### 4.4.6 Outras possíveis aplicações para o sensor

Por fim, verificou-se outras possíveis aplicações para o sensor desenvolvido a fim de avaliar a potencialidade das CSS para a área de sensores fotoeletroquímicos. Para tal, utilizou-se a voltametria linear (LV) com baixa velocidade de varredura ( $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ), acionando a fonte luminosa em tempos controlados ( $t_{\text{on/off}} = 10 \text{ s}$ ). Dessa forma, foi possível verificar se ocorre o aumento da fotocorrente na presença de algum composto em diferentes potenciais. Escolheu-se trabalhar na faixa de  $-0,3$  a  $+0,6 \text{ V}$  vs *pseudo* Ag/AgCl, uma vez que em potenciais inferiores a  $-0,3 \text{ V}$  ocorre a redução do O<sub>2</sub>, enquanto em potenciais acima de  $+0,6 \text{ V}$  se observa a hidrólise da água. Nessa etapa, utilizou-se as condições experimentais otimizadas para a HQ e os possíveis analitos (HQ, catecol e paracetamol) na concentração de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Foi possível constatar que as CSS apresentam grande potencialidade para serem utilizadas no sensoriamento de compostos fenólicos, uma vez que apresentam um incremento na fotocorrente medida em algumas regiões de potencial (Figura 24).

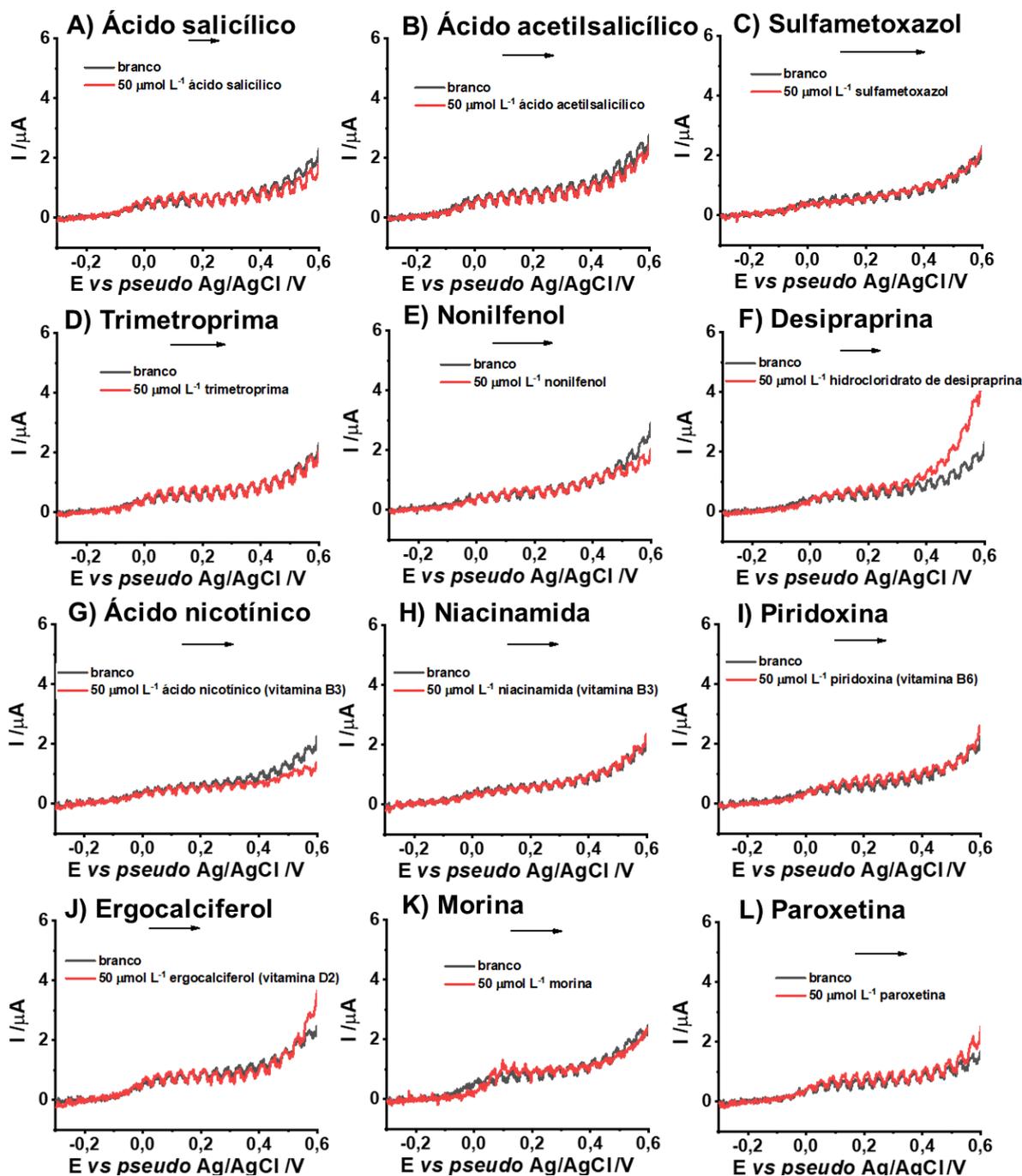
Figura 24 – Voltamogramas lineares obtidos para os compostos fenólicos (A) hidroquinona, (B) catecol e (C) paracetamol. Condições experimentais: concentração igual a  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  pH = 7,18, LED UV com  $t_{\text{on/off}} = 10 \text{ s}$ ,  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria (2023).

Por outro lado, para os outros compostos avaliados, o sensor praticamente não respondeu em toda faixa de potencial (Figura 25). Desta forma, foi possível concluir que o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos utilizando CSS para determinação de compostos fenólicos apresenta grande potencialidade. Uma vez que esses sensores provavelmente apresentarão alta sensibilidade, devido ao elevado incremento da fotocorrente na presença de baixas concentrações de analito. Ao mesmo tempo em que devem ser seletivos, uma vez que outros compostos apresentaram nenhuma ou pequena resposta nestas condições.

Figura 25 – Voltamogramas lineares obtidos para os compostos (A) ácido salicílico, (B) ácido acetilsalicílico, (C) sulfametoxazol, (D) trimetoprima, (E) nonilfenol, (F) hidrocloridrato de desiprprina, (G) ácido nicotínico – vitamina B3, (H) niacinamida – vitamina B3, (I) piridoxina – vitamina B6, (J) ergocalciferol – vitamina D2, (K) morina, (L) paroxetina. Condições experimentais: concentração igual a  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  pH = 7,18, LED UV com  $t_{\text{on/off}} = 10 \text{ s}$ ,  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria (2023).

Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada às interações intermoleculares entre as CSS e os compostos estudados. Por meio do

XPS foi possível observar a presença significativa de grupos carbonila, hidroxila e carboxila na superfície das nanoesferas (Figura 6 e Tabela 3), que interagem fortemente com as hidroxilas dos compostos fenólicos, pelas ligações de hidrogênio. Além disso, é provável que haja interação entre os carbonos  $sp^2$  das CSS com os carbonos  $sp^2$  do anel aromático desses compostos, aumentando ainda mais as interações entre eles.

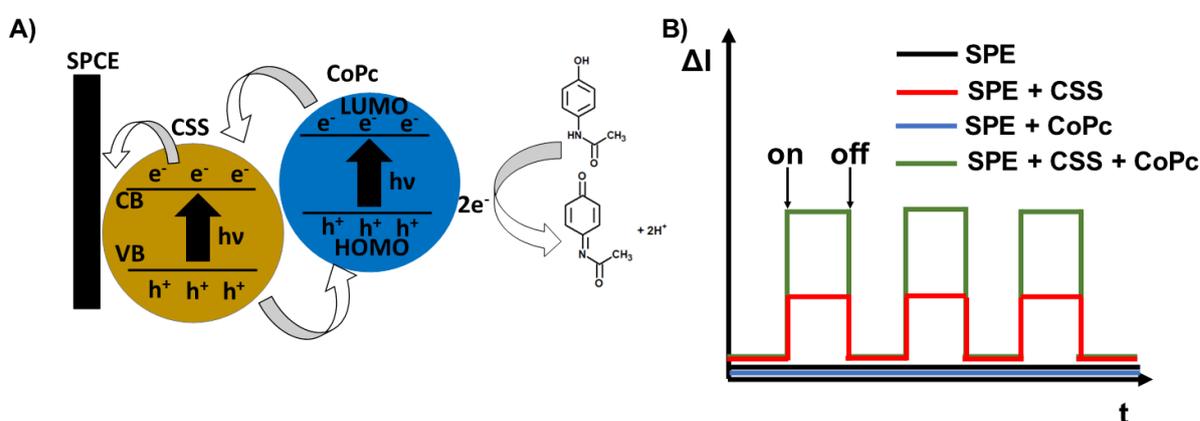
#### **4.5 Desenvolvimento de um sensor baseado em SPE modificado com CSS e com o fotossensibilizador CoPc para determinação do poluente emergente paracetamol**

Após ter sido verificada a aplicabilidade das CSS no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos, foi desenvolvido um novo sensor empregando estas nanoestruturas de carbono, mas, dessa vez, associadas ao fotossensibilizador CoPc, com a finalidade de melhorar o desempenho analítico do dispositivo. Como analito, selecionou-se o paracetamol, uma vez que é um composto fenólico e, como visto anteriormente, as CSS são promissoras para a quantificação dessa classe de compostos (Figura 24). Além disso, o paracetamol é um poluente emergente que, como discutido previamente, pode apresentar problemas à saúde humana e de outros seres vivos, de forma que o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam o seu monitoramento são desejáveis.

O provável mecanismo do sensor está sumarizado no Esquema 3A. Na presença de luz (representado por  $h\nu$ ) parte dos elétrons da VB das CSS e do orbital HOMO da CoPc são excitados, resultando na formação de buracos ( $h^+$ ) na VB e no HOMO e de elétrons excitados na CB e no LUMO. Pelo fato do HOMO ter energia superior ao da VB, os elétrons remanescente no HOMO tendem a ser transferir para a VB, consumindo os buracos que ali estavam e acarretando na formação de novos buracos no HOMO. Esse processo também pode ser entendido de forma simplificada como uma transferência de  $h^+$  da VB para o HOMO. De forma análoga, os elétrons do LUMO também tendem a se transferirem para a CB. Como consequência desses processos, ocorre a redução na taxa de recombinação de  $e^-/h^+$ , uma vez que a recombinação nas CSS fica limitada pela quantidade de buracos e na CoPc pela quantidade de elétrons excitados (LIU *et al.*, 2021; SHEN *et al.*, 2021).

O paracetamol, por sua vez, age como uma espécie doadora de elétrons. Ele pode ser oxidado a *N*-acetil-*p*-quinoneimina, conforme descrito na literatura (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2016), e os elétrons envolvidos nesse processo são transferidos para o HOMO, uma vez que esse orbital está rico em buracos. Esses elétrons recebidos, na presença de luz, também podem ser excitados acarretando no incremento da fotocorrente mensurada.

Esquema 3 – (A) Provável mecanismo do sensor fotoeletroquímico, (B) perfil esperado das respostas de fotocorrente para os SPEs.



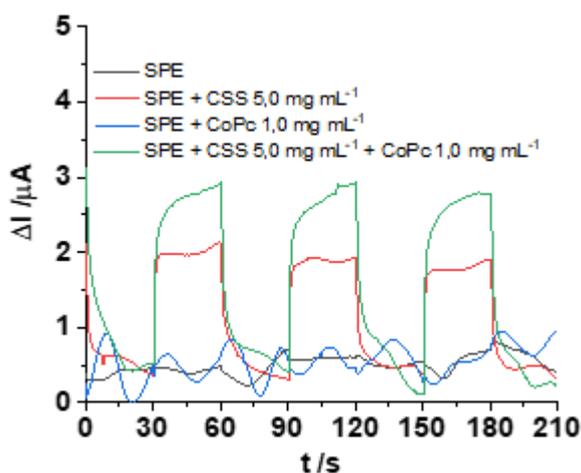
Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

É esperado que a presença da CoPc leve a um incremento da sensibilidade do método, uma vez que melhora a absorção dos fótons e reduz a recombinação de  $e^-/h^+$ , o que acarreta em um aumento na fotocorrente. No Esquema 3B, é possível observar o perfil esperado das respostas de fotocorrente (gráficos de  $\Delta I$ , correspondendo a diferença do experimento na presença e na ausência de paracetamol) para quatro condições experimentais. Para os eletrodos SPE e SPE modificado com CoPc, não são esperadas respostas de fotocorrente, uma vez que não há o material semicondutor (CSS). Para o SPE modificado com CSS, é observada uma fotocorrente e, quando associadas as CSS com a CoPc, é esperado um incremento nessa fotocorrente medida, devido ao perfil fotossensibilizador da CoPc.

Os estudos iniciais corroboram o mecanismo proposto. De fato, na ausência de CSS não houve incremento de fotocorrente na presença de paracetamol, enquanto

nos experimentos com a presença da CSS foi verificado esse aumento. Além disso, foi verificado que a associação com as CoPc de fato acarretou no incremento da resposta de fotocorrente como previsto pelo mecanismo proposto, sendo o valor obtido em torno de 1,4 vezes maior ao adicionar esse material (Figura 26).

Figura 26 – Respostas de fotocorrente para os SPEs obtidas em na presença de paracetamol. Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,13, LED branca.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

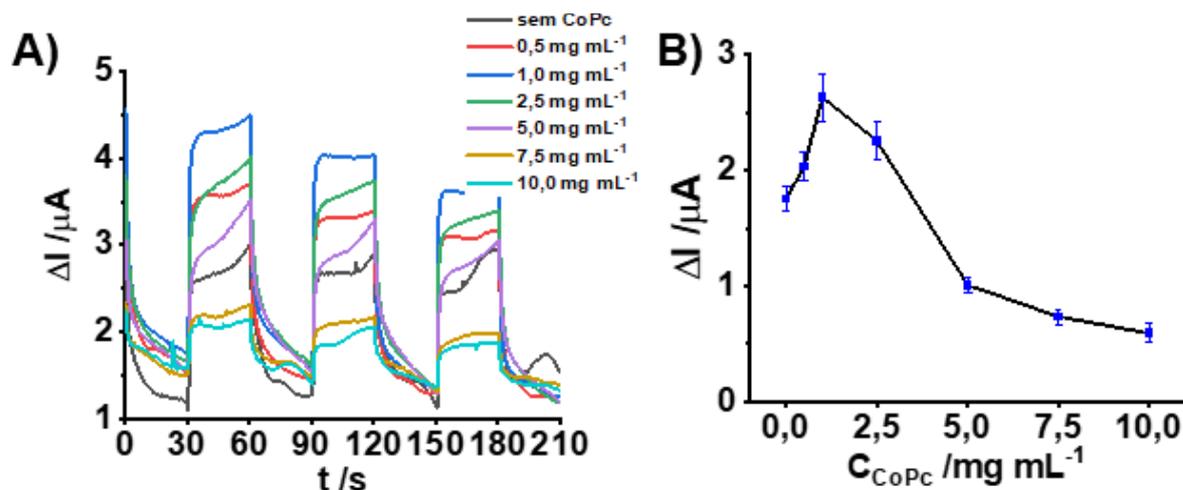
#### 4.5.1 Otimização dos parâmetros experimentais

Visando melhor desempenho analítico do eletrodo, diversas condições experimentais foram otimizadas. Primeiramente fixou-se a concentração da suspensão de CSS em  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ , uma vez que havia sido observada essa como a condição que gerava maior valor de fotocorrente, não tendo sido observada melhoria de desempenho para suspensões mais concentradas.

Em seguida, otimizou-se a concentração da suspensão de CoPc utilizada na modificação dos eletrodos, em que se verificou que a fotocorrente cresce com o aumento da concentração de CoPc até o máximo de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$  (Figura 27A e B). Para concentrações superiores observou-se uma diminuição na magnitude de fotocorrente, sendo que para valores a partir de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  a fotocorrente foi menor que a obtida na condição em que não foi adicionada a CoPc. Uma possível explicação

para esse fenômeno é que filmes muito espessos de fotossensibilizador pode prejudicar o processo de absorção de fótons pelo semicondutor.

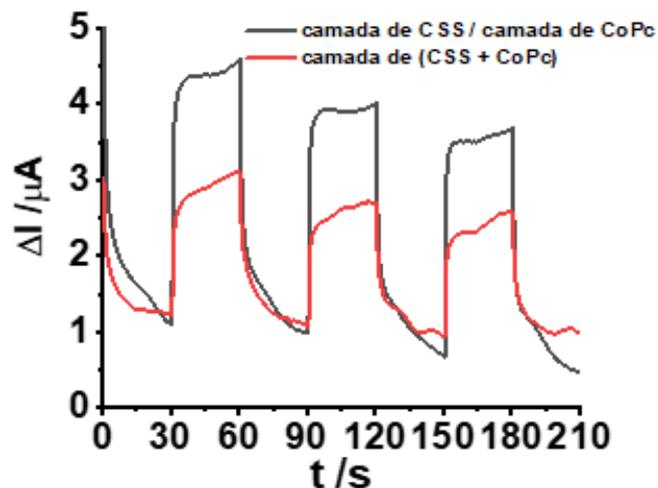
Figura 27 – Otimização da concentração da suspensão de CoPc. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de  $\Delta I$  em função da concentração da suspensão. Condições experimentais:  $E = 0,3 \text{ V vs } pseudo \text{ Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $C_{paracetamol} = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Verificou-se também a melhor maneira para adicionar a CoPc ao eletrodo: na forma de uma camada de CoPc em cima de uma camada de CSS, ou formando um compósito dos dois materiais e o utilizando como modificador. O maior valor de fotocorrente obtido foi para a primeira condição, provavelmente devido a maior interação do fotossensibilizador com os fótons provenientes da fonte luminosa nessa condição (Figura 28). Portanto, a estratégia de usar uma camada de CoPc sobre uma de CSS foi selecionada para os experimentos subsequentes.

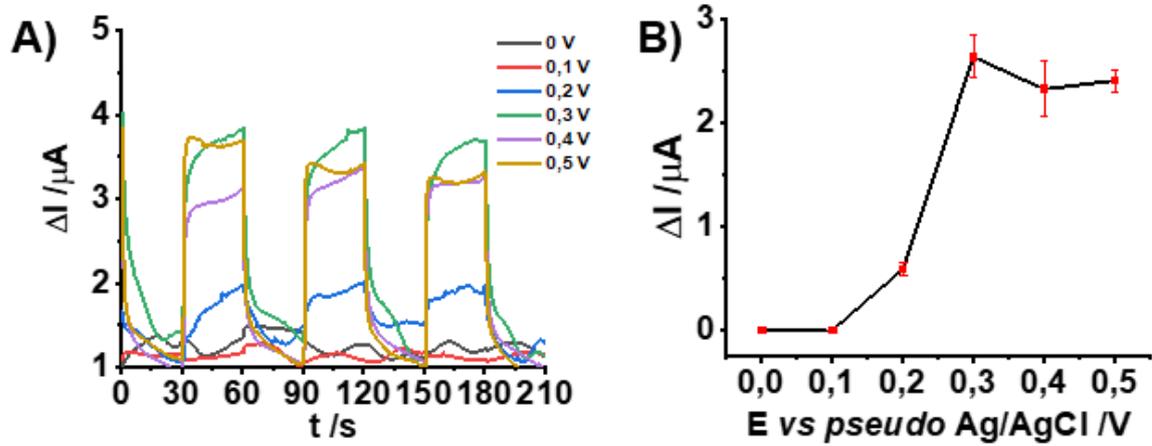
Figura 28 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da forma de modificação do eletrodo. Condições experimentais:  $E = 0,3 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $C_{\text{paracetamol}} = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Também foi otimizado o potencial aplicado na cronoamperometria, variando-se de 0 a 0,5 V vs *pseudo Ag/AgCl* (Figura 29A e B). Verificou-se que em potenciais menores (0 a 0,1 V vs *pseudo Ag/AgCl*) não houve fotocorrente considerável. A partir de 0,2 V vs *pseudo Ag/AgCl* se observou a formação de fotocorrente, com máximo em 0,3 V vs *pseudo Ag/AgCl*. Para potenciais mais positivos não foi observada variação significativa de sinal. Uma possível explicação para esse fenômeno é que ocorre a saturação dos buracos fotogerados (SOUSA *et al.*, 2018). Além disso, em potencial mais elevados é possível que outras espécies presentes na amostra sejam oxidadas, acarretando na perda de seletividade do método. Dessa forma, visando sensibilidade e seletividade, fixou-se o potencial em 0,3 V vs *pseudo Ag/AgCl* para os próximos experimentos.

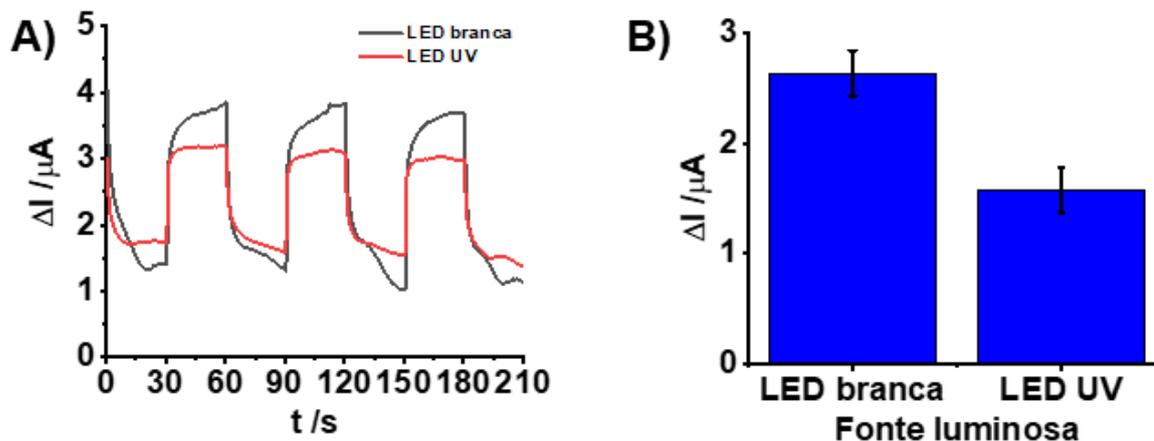
Figura 29 – Otimização do potencial aplicado na cronoamperometria. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de  $\Delta I$  em função do potencial aplicado. Condições experimentais: PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL<sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL<sup>-1</sup>, C<sub>paracetamol</sub> = 50  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Outro parâmetro estudado foi a fonte luminosa (Figura 30A e B). Dessa vez, diferentemente do outro sensor desenvolvido, observou-se melhor desempenho com a lâmpada LED branca, o que pode ser explicado pelo alto coeficiente de absorvância na região do visível conforme observado anteriormente por meio da espectrofotometria (Figura 10). Por conta disso, selecionou-se a lâmpada LED branca para os experimentos seguintes.

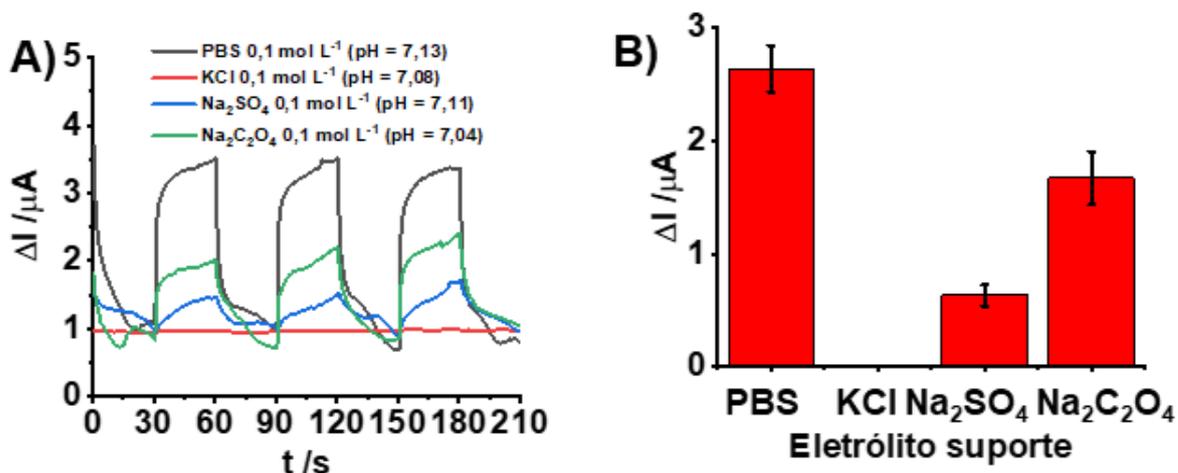
Figura 30 – Otimização da fonte luminosa. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de  $\Delta I$  em função da fonte luminosa. Condições experimentais:  $E = 0,3 \text{ V}$  vs *pseudo* Ag/AgCl, PB pH = 7,13, LED branca, concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $C_{\text{paracetamol}} = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Por fim, comparou-se o desempenho do sensor em quatro eletrólitos diferentes com valores de pH próximos de 7 (neutro). Em meio de KCl não foi verificada fotocorrente, então teve-se que desconsiderá-lo. Uma hipótese para esse fenômeno é a degradação do fotossensibilizador devido a formação de cloro complexos de cobalto (II) (SAWADA; TANAKA, 1974). Para os demais eletrólitos, foi verificada fotocorrente, sendo que a de maior intensidade foi obtida para o PB. A alta mobilidade iônica do paracetamol em PB pode ser uma possível explicação para esse resultado, uma vez que influencia no fluxo de transferência de carga do paracetamol para a superfície do eletrodo (KONESHAN *et al.*, 1998; SOUSA *et al.*, 2018). Como, nesse caso, a fotocorrente demonstrou ser estável e com alta magnitude, foi selecionado o PB para os próximos experimentos.

Figura 31 – Otimização do eletrólito suporte. A) Respostas de fotocorrente, B) Gráfico de  $\Delta I$  em função do eletrólito suporte. Condições experimentais:  $E = 0,3 \text{ V vs } pseudo \text{ Ag/AgCl}$ , LED branca, concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $C_{paracetamol} = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Com base nos resultados obtidos, selecionou-se, como condição otimizada para os próximos experimentos, a concentração da suspensão de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ , sendo realizada a modificação de uma camada sobre a outra, potencial aplicado de  $0,3 \text{ V vs } pseudo \text{ Ag/AgCl}$ , fonte luminosa LED branca e eletrólito suporte PB com pH próximo a 7.

#### 4.5.2 Curva de calibração

Sob as condições previamente otimizadas, foram obtidas as curvas analíticas para o paracetamol em triplicata ( $n = 3$ ) com os eletrodos SPE, SPE modificado com CoPc, SPE modificado com CSS e SPE modificado com CSS e CoPc (Figura 32A a E). Constatou-se que para os eletrodos em que não há a presença das CSS não foi observada fotocorrente (Figura 32A e Figura 32B). Tal comportamento é análogo ao observado anteriormente na Figura 26. Para o SPE modificado apenas com as CSS foi possível obter uma curva de calibração na faixa linear de  $4,0$  a  $14,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , cuja equação da reta foi (Figura 32C e E):

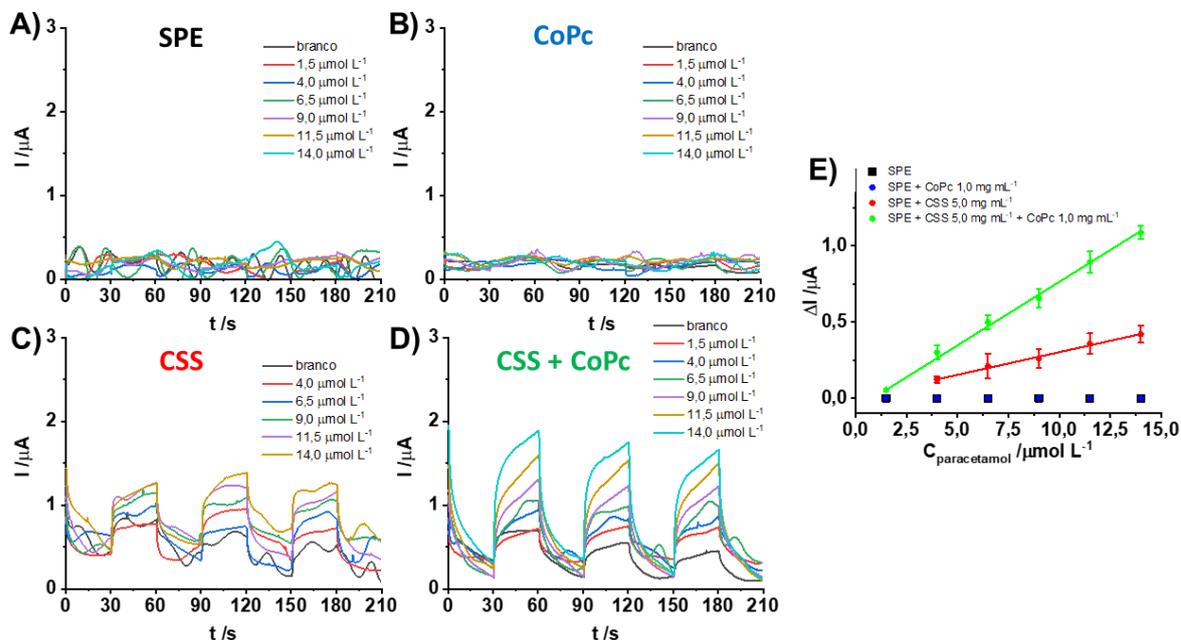
$$\Delta I [\mu\text{A}] = 0,030 (\pm 0,008) C_{paracetamol} [\mu\text{mol L}^{-1}] - 0,004 (\pm 0,005), R^2 = 0,997$$

O valor calculado de LOD foi de 1,14  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Ao adicionar o fotossensibilizador, ou seja, com o SPE modificado com CSS e CoPc, notou-se um incremento da faixa linear (de 1,5 a 14,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e um aumento na sensibilidade de 2,8 vezes, observado pelo coeficiente angular da reta, cuja equação é (Figura 32D e E):

$$\Delta I [\mu\text{A}] = 0,083 (\pm 0,002) C_{\text{paracetamol}} [\mu\text{mol L}^{-1}] - 0,071 (\pm 0,004), R^2 = 0,998$$

O LOD calculado, para esse caso, foi de 0,85  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , o que é 1,34 vezes menor do que o obtido na ausência da CoPc. Isso pode ser explicado pela melhora na absorção de fótons e na diminuição da recombinação de elétrons-buracos que os fotossensibilizadores promovem.

Figura 32 – Respostas de fotocorrente obtidas na presença de paracetamol (de 1,5 a 14,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) com os eletrodos (A) SPE, (B) SPE + CoPc, (C) SPE + CSS, (D) SPE + CSS + CoPc e (E) respectivas curvas analíticas (n = 3). Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0  $\text{mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de 1,0  $\text{mg mL}^{-1}$  (quando aplicado), E = 0,30 V vs pseudo Ag/AgCl, PB pH = 7,12, LED branca.

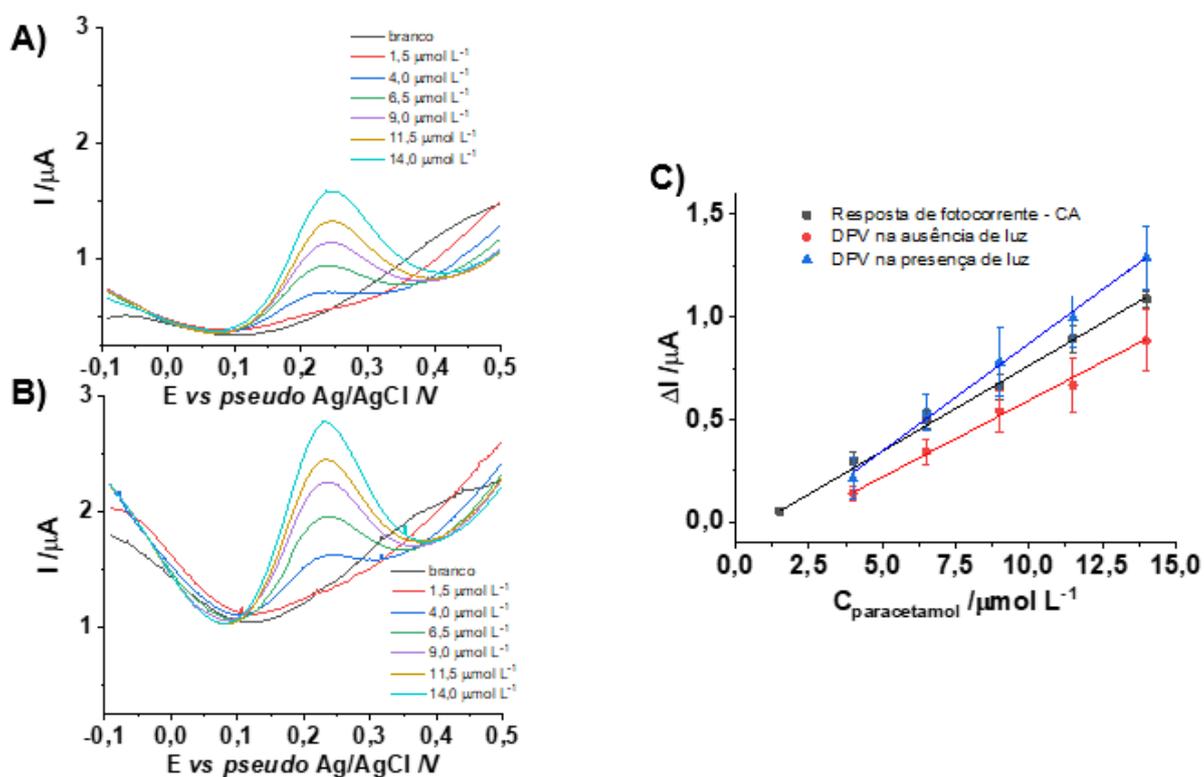


Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

### 4.5.3 Comparação entre técnicas analíticas

Sob as condições otimizadas e usando o eletrodo que apresentou maior sensibilidade para a quantificação do paracetamol (SPE modificado com CSS e com CoPc), foram obtidas curvas analíticas em três condições diferentes: resposta de fotocorrente obtida por cronoamperometria – apresentada anteriormente na Figura 32D, DPV na ausência de luz (método eletroquímico convencional - Figura 33A) e DPV na presença de luz (método fotoeletroquímico - Figura 33B).

Figura 33 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de paracetamol para os obtidos na condição (A) ausência de luz e (B) presença de luz. (C) Comparação entre as curvas de calibração (n = 3). Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de 5,0 mg mL<sup>-1</sup> e a de CoPc de 1,0 mg mL<sup>-1</sup>, E = 0,30 V vs *pseudo* Ag/AgCl, PB pH = 7,12, LED branca.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Constatou-se que a DPV na ausência de luz foi a que apresentou menor sensibilidade e maior LOD (Figura 33A), o que pode ser explicado pela ausência de formação de buracos foto gerados que favorecem a oxidação do paracetamol. Com

relação aos métodos fotoeletroquímicos, a DPV no claro foi a que apresentou maior valor de sensibilidade ( $0,105 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ ), porém com maior desvio nas medidas. Por outro lado, a resposta de fotocorrente apresentou maior faixa linear (de 1,5 a 14,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), menor desvio e valor de LOD calculado ligeiramente menor ( $0,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), motivos pelos quais foi selecionada para os experimentos seguintes. Os parâmetros das retas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros calculados a partir das curvas analíticas.

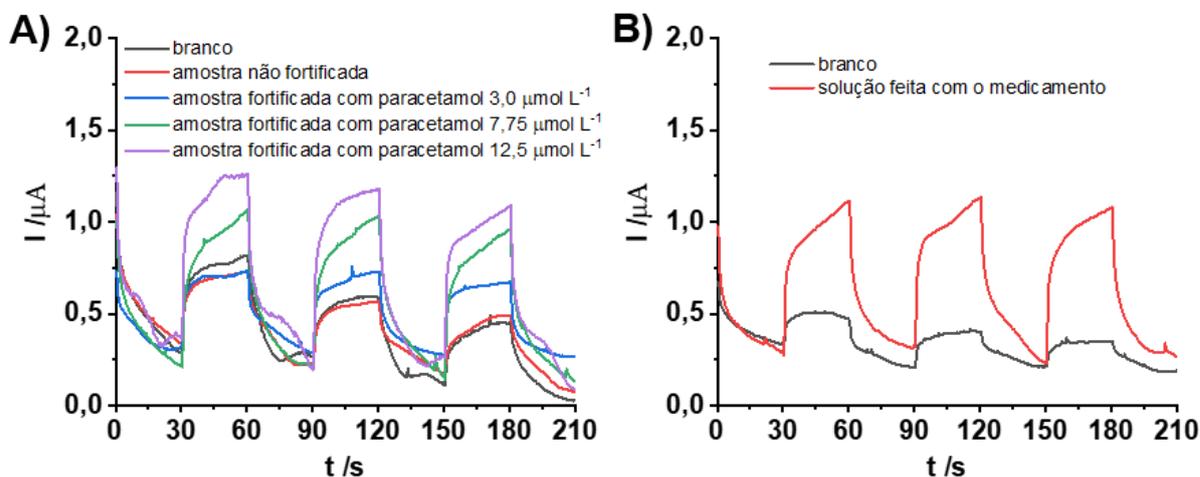
Técnica	Equação	Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	R <sup>2</sup>
Resposta de fotocorrente – CA	$\Delta I [\mu\text{A}] = 0,083 (\pm 0,002)$ $C_{\text{paracetamol}} [\mu\text{mol L}^{-1}] - 0,071$ $(\pm 0,04)$	1,5 – 14,0	0,85	0,998
DPV na ausência de luz	$\Delta I [\mu\text{A}] = 0,075 (\pm 0,03)$ $C_{\text{paracetamol}} [\mu\text{mol L}^{-1}] - 0,018$ $(\pm 0,04)$	4,0 – 14,0	1,02	0,998
DPV na presença de luz	$\Delta I [\mu\text{A}] = 0,105 (\pm 0,005)$ $C_{\text{paracetamol}} [\mu\text{mol L}^{-1}] - 0,18$ $(\pm 0,05)$	4,0 – 14,0	0,93	0,994

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

#### 4.5.4 Aplicação em amostra de água de abastecimento e de medicamento

Após ter obtido a curva analítica para o paracetamol e selecionado a técnica de resposta de fotocorrente, o método foi aplicado em amostra de água de abastecimento e de medicamento (Figura 34A e Figura 34B, respectivamente). Para a água de abastecimento, notou-se ser necessário a fortificação da amostra, uma vez que não foi constatada a presença do contaminante paracetamol em concentrações acima do LOD do método. Para o caso da amostra de medicamento, foi preparada uma solução de concentração teórica igual a  $7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  para fazer a aplicação nessa amostra.

Figura 34 – Respostas de fotocorrente obtidas para as amostras (A) água de abastecimento, (B) medicamento. Condições experimentais: concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,3 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , LED branca.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Por meio da interpolação dos valores obtidos na curva de calibração, foi possível calcular os valores de recuperação para os experimentos realizados, que variaram de 92,8 a 107,1% para a água de abastecimento e de 93,4 a 108,9% para o medicamento (Tabela 9). Esses valores demonstram que o método é adequado para aplicação nas duas amostras, sem interferência significativa de matriz.

Tabela 9 – Valores de recuperação obtidos para determinação de paracetamol em amostras de água de abastecimento e de medicamento.

<b>Água de abastecimento</b>		
<b>Adicionado</b>	<b>Detectado</b>	<b>Recuperação</b>
<b>/μmol L<sup>-1</sup></b>	<b>/μmol L<sup>-1</sup></b>	<b>/%</b>
3,0	2,78	92,8
3,0	2,90	96,8
3,0	3,02	100,8
7,75	7,36	95,0
7,75	8,20	105,9
7,75	7,48	96,5
12,0	11,94	95,5
12,0	13,39	107,1
12,0	12,18	97,5
<b>Medicamento</b>		
<b>Quantidade rotulada</b>	<b>Detectado</b>	<b>Recuperação</b>
<b>/mg</b>	<b>/mg</b>	<b>/%</b>
750	701	93,4
750	712	95,0
750	817	108,9

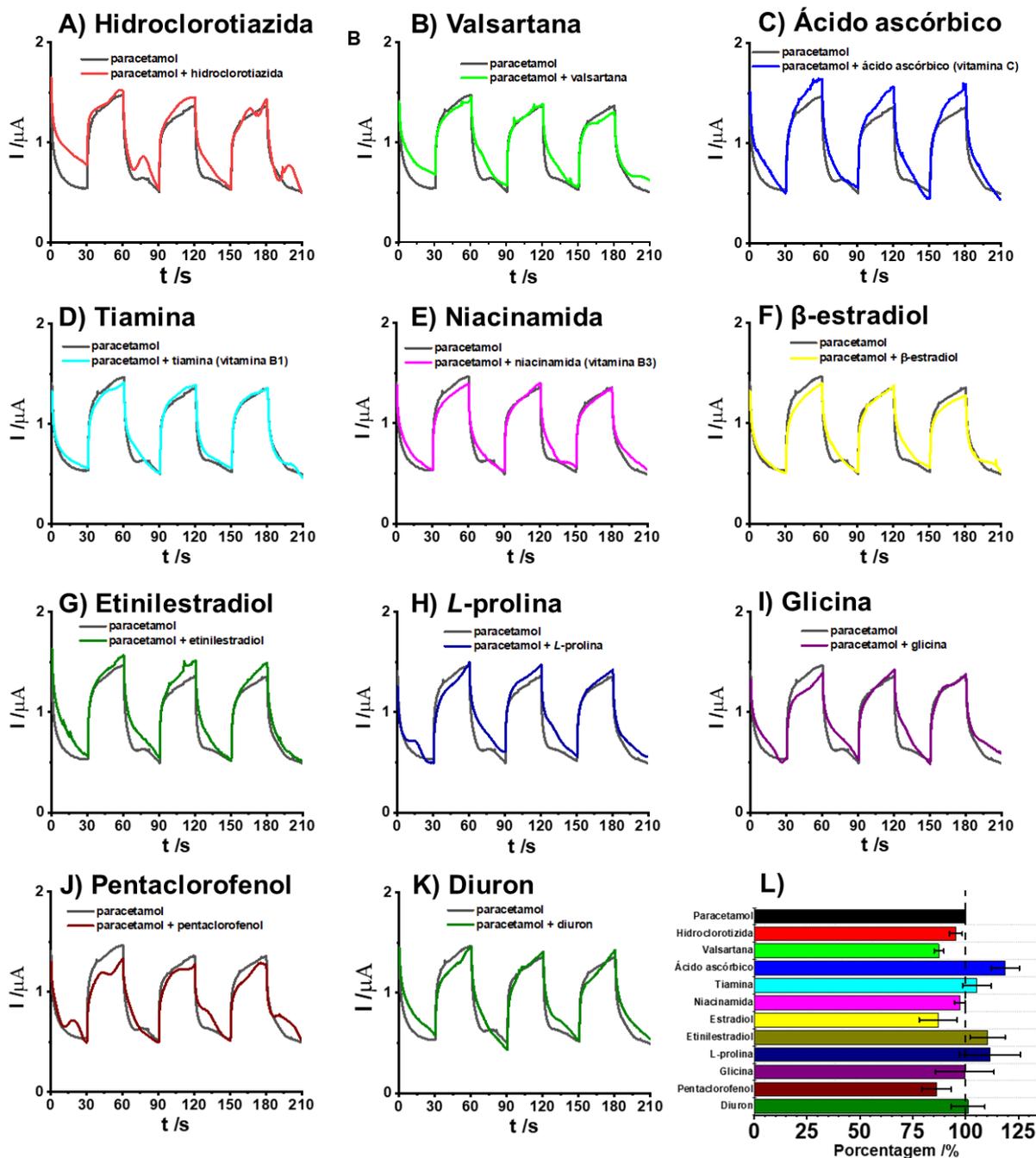
Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

#### 4.5.5 Seletividade, reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade

A fim de avaliar a seletividade do método desenvolvido, selecionou-se diversas moléculas representantes de classes de compostos comumente encontradas em água de abastecimento, tais como fármacos (hidroclorotiazida e valsartana), vitaminas

(ácido ascórbico, tiamina e niacinamida), hormônios ( $\beta$ -estradiol e etinilestradiol), aminoácidos (*L*-prolina e glicina), organoclorados (pentaclorofenol) e pesticidas (diuron). Foram realizados experimentos na presença de  $7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paracetamol e de interferente na mesma concentração (Figura 35).

Figura 35 – Respostas de fotocorrente obtidas na presença e na ausência dos interferentes (A) hidroclorotiazida, (B) valsartana, (C) ácido ascórbico, (D) tiamina, (E) niacinamida, (F)  $\beta$ -estradiol, (G) etinilestradiol, (H) L-prolina, (I) glicina, (J) pentaclorofenol, (K) diuron e (L) respectivo gráfico de barras. Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = C_{\text{interferente}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  PB pH = 7,10, LED branca, E = 0,30 V vs pseudo Ag/AgCl.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Constatou-se que o sensor demonstrou ser relativamente seletivo aos compostos selecionados, sendo os valores de interferência obtidos inferiores a 20% (em módulo) para todos (Tabela 10). A maior interferência positiva encontrada foi para o ácido ascórbico (+18,8%), o que pode ser explicado pelo fato desse composto apresentar potencial de oxidação inferior ao utilizado no experimento (WU *et al.*, 2020), enquanto a maior interferência negativa foi observada para o pentaclorofenol (-13,0%), sendo esses valores aceitáveis para as aplicações estudadas.

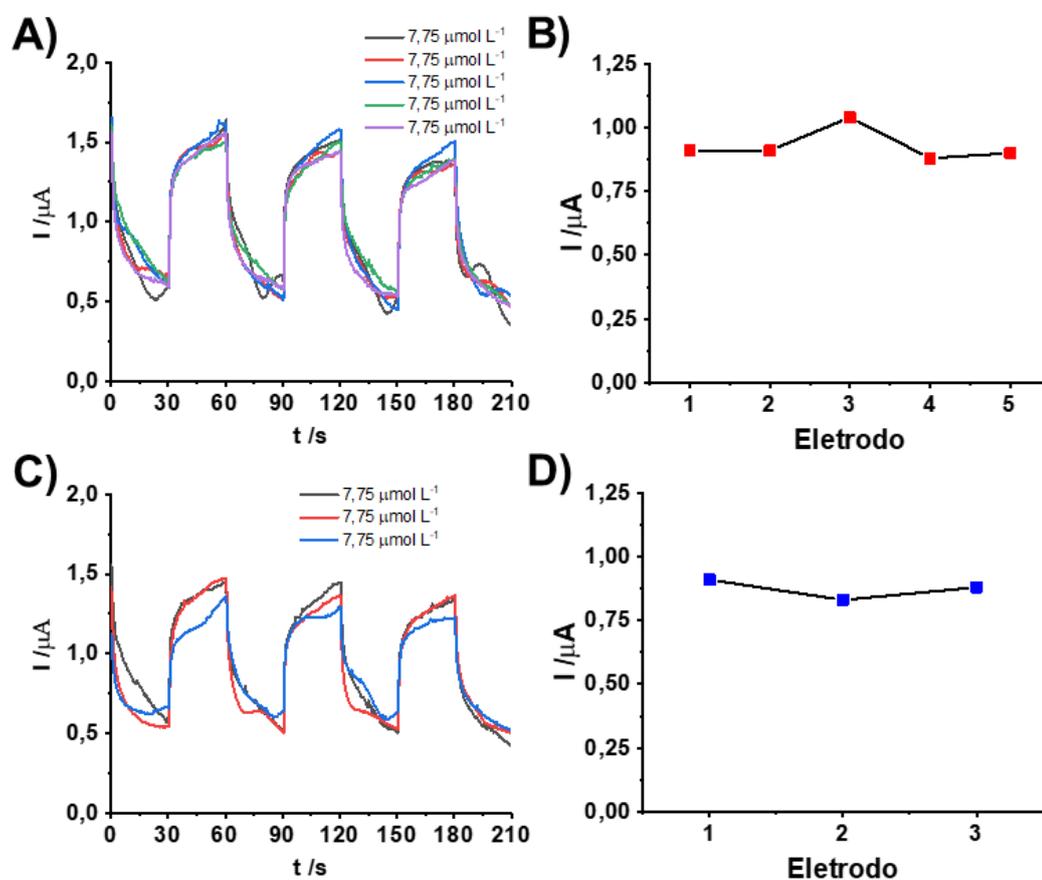
Tabela 10 – Valores de interferência obtidos para os compostos selecionados para o estudo da seletividade do método.

<b>Classe</b>	<b>Composto</b>	<b>Interferência /%</b>
Fármacos	Hidroclorotiazida	+ 4,6
	Valsartana	- 12,6
Vitaminas	Ácido ascórbico (vitamina C)	+ 18,8
	Tiamina (vitamina B1)	+ 5,4
	Niacinamida (vitamina B3)	- 2,7
Hormônios	$\beta$ -estradiol	- 13,0
	Etinilestradiol	+ 10,3
Aminoácidos	L-prolina	+ 11,5
	Glicina	- 0,4
Organoclorados	Pentaclorofenol	- 13,0
Pesticidas	Diuron	+ 1,1

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Em seguida, foi estudada a reprodutibilidade do método e, para tal, foram realizados experimentos em duas condições: cinco medidas consecutivas no mesmo dia ( $n = 5$  - Figura 36A e B) e medidas realizadas em três dias diferentes ( $n = 3$  - Figura 36C e D). A partir dos experimentos calculou-se o desvio padrão relativo (RSD) para as duas condições, sendo obtidos os valores de 6,9% 4,6% para medidas realizadas no mesmo dia e em dias diferentes, respectivamente. Esses valores são próximos do que comumente são encontrados para esse tipo de eletrodo, sendo considerados aceitáveis para as aplicações de interesse (GOMES *et al.*, 2021; PASCHOALIN *et al.*, 2022).

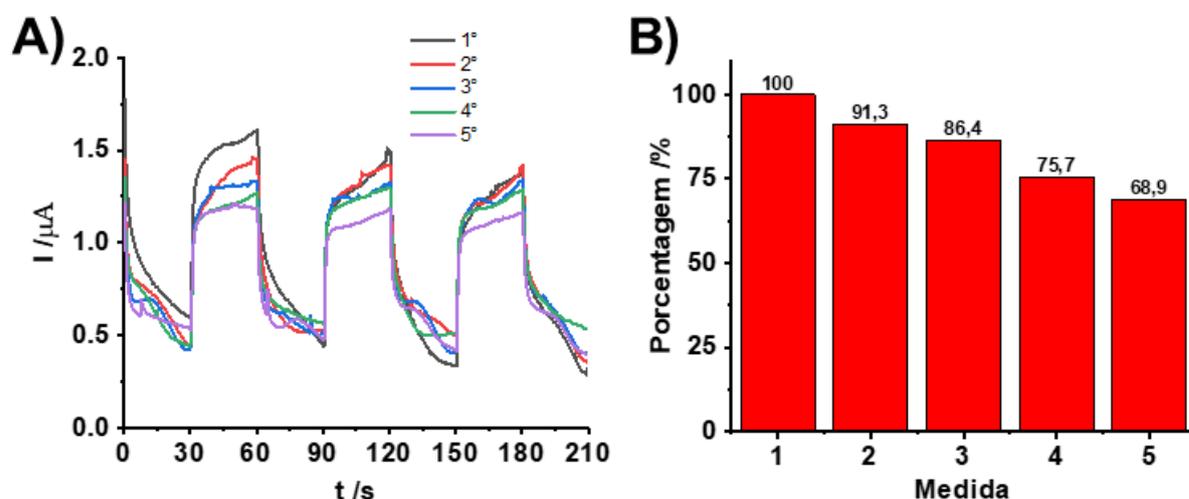
Figura 36 – Respostas de fotocorrente referentes ao estudo da reprodutibilidade do método para medidas realizadas em: (A e B) mesmo dia ( $n = 5$ ) e (C e D) dias diferentes ( $n = 3$ ). Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,10, LED branca.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Em seguida, foi averiguada a repetibilidade do método, em que consiste na realização de medidas consecutivas usando o mesmo eletrodo (Figura 37A). Notou-se, no entanto, que ocorria a diminuição do valor da fotocorrente após cada uma das medidas, o que pode ser explicado pela adsorção do analito ou do seu produto de oxidação na superfície do eletrodo (Figura 37B). Na quinta medida, notou-se que houve uma redução do valor de fotocorrente acima de 30% quando comparado com o valor inicial. Apesar disso, tal problema pode ser facilmente solucionado descartando o eletrodo após cada medida, o que é viável ao utilizar SPEs. Dessa forma, em todos os experimentos, exceto os do estudo de repetibilidade, os eletrodos eram descartados após cada medida.

Figura 37 – (A) Respostas de fotocorrente obtidas para cinco medidas consecutivas ( $n = 5$ ) realizadas usando um mesmo eletrodo e (B) porcentagem do valor da fotocorrente após cada uma das medidas. Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,10, LED branca.

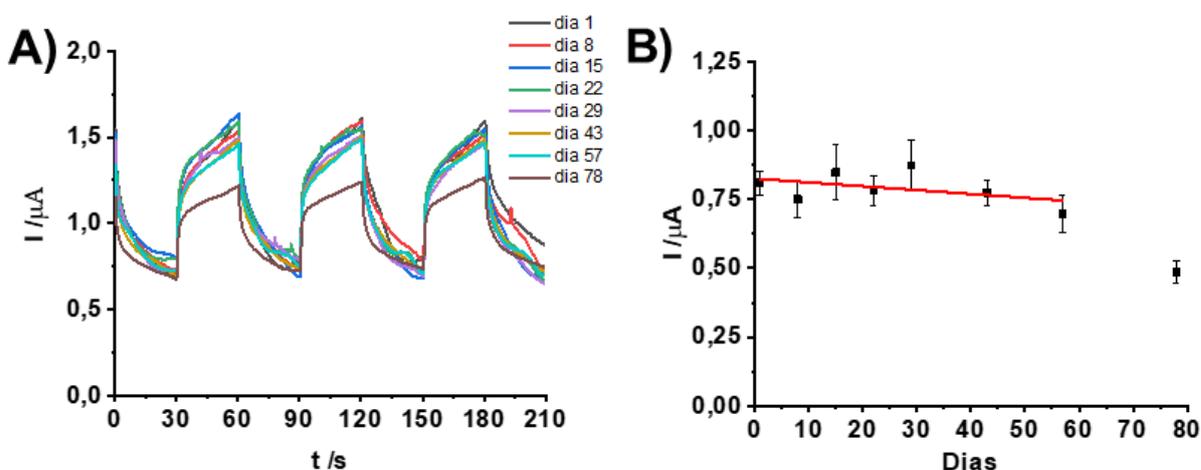


Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

Por fim, analisou-se a estabilidade do sensor e, para tal, foram preparados diversos SPEs modificados e acompanhou-se a variação do sinal analítico por 78 dias (Figura 38A e B). Verificou-se que o sensor era estável pelo período de 57 dias, o que pode ser verificado pelo valor do coeficiente angular da reta e do coeficiente de

determinação (0,0014 e 0,22) serem próximos de zero (Figura 38B). Testes estatísticos foram aplicados para comprovar a estabilidade do sensor durante esse período. De acordo com o teste C de Cochran não há nenhum ponto fora da curva, uma vez que os valores calculados para todos os pontos foram inferiores ao valor de C crítico (3,18 para 95% de confiança,  $n = 3$ ) (LAM, 2010; MILLER; MILLER, 2005). Em seguida, verificou-se pelo teste Q de Cochran se as variâncias eram distribuídas de forma homogênea, o que se confirmou uma vez que o valor calculado (0,30) foi inferior ao valor crítico (0,561 para 95% de confiança – sete amostras / três repetições por amostra) (COHEN *et al.*, 2015; GOMES *et al.*, 2021; MILLER; MILLER, 2005). Por fim, verificou-se através da ANOVA que não há diferença significativa entre a magnitude da fotocorrente ao longo desse período, uma vez que o valor de F calculado (2,10) foi inferior ao valor crítico (2,85 para 95% de confiança – graus de liberdade: 6 para intergrupos, 14 para intragrupos e 20 no total), o que demonstra a estabilidade do método (GONZALO-RUIZ; ASUNCIÓN ALONSO-LOMILLO; JAVIER MUÑOZ, 2007; MILLER; MILLER, 2005). Entretanto, ao aplicar os mesmos testes estatísticos para o experimento realizado no dia 78, observa-se que ele é estatisticamente diferente dos demais, o que demonstra que o sensor não é estável para esse período.

Figura 38 – (A) Respostas de fotocorrente obtidas para o estudo da estabilidade do método avaliada durante o período de 78 dias e (B) variação da magnitude da fotocorrente ao longo dos dias. Condições experimentais:  $C_{\text{paracetamol}} = 7,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ , concentração da suspensão de CSS de  $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$  e a de CoPc de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $E = 0,30 \text{ V vs pseudo Ag/AgCl}$ , PB pH = 7,10, LED branca.



Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

#### **4.5.6 Comparação com outros métodos**

O método desenvolvido foi, então, comparado com métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos da literatura para a determinação de paracetamol. Diversos trabalhos já foram publicados com essa finalidade e alguns deles estão sumarizados na Tabela 11. Dentre os métodos, o desenvolvido nesse trabalho tem a vantagem de ter um custo relativamente baixo (custo estimado por eletrodo inferior a R\$ 1,00), ser miniaturizado, o que facilita aplicações *in situ*, poder ser aplicado em mais de uma amostra e ter um bom desempenho analítico, com valor de LOD relativamente baixo.

Tabela 11 – Métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos da literatura para determinação de paracetamol em diferentes amostras

<b>Métodos eletroquímicos</b>						
<b>Eletrodo</b>	<b>Técnica</b>	<b>Miniaturizado?</b>	<b>Faixa linear /<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b>LOD /<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b>Amostra</b>	<b>Referência</b>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CPE <sup>a</sup>	DPV	Não	0,6 – 8,5	0,08	Medicamento	(KUMAR <i>et al.</i> , 2022)
Pd/ $\alpha$ - MnO <sub>2</sub> /G/GCE <sup>b</sup>	DPV	Não	0,1 - 375	0,059	Água potável e urina	(KADER MOHIUDDIN; SHAMSUDDIN AHMED; JEON, 2022)
GC/CSS <sup>c</sup>	DPV	Não	0,37 – 7,52	0,12	Suor, saliva e urina sintéticos	(CAMPOS <i>et al.</i> , 2018)
Sa- TN <sub>50</sub> /Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> /G CE <sup>d</sup>	DPV	Não	1 - 138	0,4	Medicamento e água de torneira	(MOUAFO-TCHINDA <i>et al.</i> , 2023)

Métodos fotoeletroquímicos						
BiVO <sub>4</sub> -DHP-GCE <sup>e</sup>	Fotocorrente /CA	Não	0,099 – 0,99	0,02	Medicamento e água de torneira	(ARAÚJO <i>et al.</i> , 2021)
SnS <sub>2</sub> /AgBiS <sub>2</sub> /GO/ GCE <sup>f</sup>	Fotocorrente /CA	Não	0,01 - 50	0,004	Água de rio	(LI <i>et al.</i> , 2023)
Bi-CuS/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> <sup>g</sup>	Fotocorrente /CA	Não	0,01 – 60,0	0,0021	Medicamento	(LI <i>et al.</i> , 2021)
SPE/CSS/CoPc	Fotocorrente /CA	Sim	1,5 – 14,0	0,85	Água de abastecimento e medicamento	Esse trabalho

a: Eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

b: GCE modificado com nanobastões de α-MnO<sub>2</sub> dopado com paládio suportados em grafeno.

c: GCE modificado com CSS.

d: GCE modificado com estrutura metal-orgânica à base de argila orgânofílica e cobre.

e: GCE modificado com óxido de grafeno (GO), AgBiS<sub>2</sub> e SnS<sub>2</sub>.

f: Óxido de estanho dopado com flúor modificado com TiO<sub>2</sub> comercial.

g: Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> modificado com bismuto e sulfito de cobre.

Fonte: Adaptado de (MARTONI *et al.*, 2024).

A partir dos resultados obtidos e da sua comparação com outros trabalhos da literatura, foi possível concluir que o método proposto demonstrou ser adequado para as aplicações de interesse, além de ter demonstrado ser seletivo, reprodutível e estável. Também ficou evidente o potencial do uso de fotossensibilizadores no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos, que proporcionam uma melhora significativa no desempenho analítico do sensor. Por fim, nota-se o potencial do uso do método proposto para o monitoramento ambiental de poluentes emergentes, com a vantagem de ser miniaturizado, ter baixo custo e permitir análises *in situ*.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, elucidou-se as propriedades das CSS tais como morfologia, tamanho, composição química e propriedades ópticas e eletrônicas a partir dos resultados obtidos com as técnicas de caracterização SEM, TEM, FTIR, XPS e DRS.

Constatou-se também o potencial da aplicação das CSS no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos, em especial na determinação de poluentes emergentes em amostras de água de abastecimento.

Desenvolveu-se um método fotoeletroquímico para quantificar o poluente emergente HQ em água de abastecimento usando SPE modificado com as CSS. Verificou-se que as CSS eram adequadas para aplicação, o que se averiguou pelo seu desempenho analítico, além do sensor ter demonstrado ser adequado para aplicação na amostra de interesse, bem como ser seletivo e reprodutível.

Estudou-se também a associação das CSS com o fotossensibilizador CoPc e verificou-se a sua aplicabilidade na quantificação do poluente paracetamol em amostra de água de abastecimento e de medicamento (comprimido). Verificou-se que a associação com o fotossensibilizador incrementou a sensibilidade do método em 2,8 vezes, levou a uma redução do LOD em 1,34 vezes, além de ter apresentado maior faixa linear, quando comparado com o sensor modificado apenas com as CSS. Constatou-se também que o sensor era reprodutível, seletivo e estável por um período de 57 dias.

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que as CSS têm grande potencial para aplicação em sensores fotoeletroquímicos, com destaque para a aplicação no monitoramento ambiental de poluentes emergentes. Por fim, a estratégia de associá-las como fotossensibilizadores demonstrou ter grande potencial para melhorar o desempenho analítico dos métodos, resultando em sensores mais sensíveis e com menor LOD.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. N.; SAEED A. A., SINGH, B.; RADOWAN, A. A.; DEMPSEY, E. A cysteine sensor based on a gold nanoparticle–iron phthalocyanine modified graphite paste electrode. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 7, n. 6, p. 2529–2536, 2015.
- AHMED, J.; RAHMAN, M. M.; SIDDIQUEY, I. A.; ASIRI, A. M.; HASNAT, M. A. Efficient hydroquinone sensor based on zinc, strontium and nickel based ternary metal oxide (TMO) composites by differential pulse voltammetry. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 256, p. 383–392, 2018.
- ALAM, A. U.; HOWLADER, M. M. R.; HU, N. X.; DEEN, M. J. Electrochemical sensing of lead in drinking water using  $\beta$ -cyclodextrin-modified MWCNTs. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 296, p. 126632, 2019.
- ALBERT, O.; DESDOITS-LETHIMONIER, C.; LESNÉ, L.; LEGRAND, A.; GUILLÉ, F.; BENSALAH, K.; DEJUCQ-RAINSFORD, N.; JÉGOU, B. Paracetamol, aspirin and indomethacin display endocrine disrupting properties in the adult human testis in vitro. **Human Reproduction**, Oxford, v. 28, n. 7, p. 1890–1898, 2013.
- ANDZELM, J.; RAWLETT, A. M.; ORLICK, J. A.; SNYDER, J. F.; BALDRIDGE, K. K. Optical properties of phthalocyanine and naphthalocyanine compounds. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 3, n. 3, p. 870–877, 2007.
- ARAÚJO, M. DA S.; BARRETO, T. R.; GALVÃO, J. C. R.; TARLEY, C. R. T.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; DE MATOS, R.; MEDEIROS, R. A. Visible light photoelectrochemical sensor for acetaminophen determination using a glassy carbon electrode modified with BiVO<sub>4</sub> nanoparticles. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 33, n. 3, p. 663–671, 2021.
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, Cambridge, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021.
- BAO, Q.; YANG, Z.; PAN, P.; LIU, J.; LI, R.; WEI, J.; HU, W.; CHENG, W.; LIN, L. In situ detection of heavy metal ions in sewage with screen-printed electrode-based portable electrochemical sensors. **Analyst**, Cambridge, v. 146, n. 18, p. 5610–5618, 2021.
- BARD, A. J. Photoelectrochemistry. **Science**, Washington, v. 207, n. 4427, p. 139–144, 1980.
- BARNARD, A. S. Shape-dependent confinement of the nanodiamond band gap. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 9, n. 11, p. 4860–4863, 2009.
- BARTON, J.; GARCÍA, M. B. G.; SANTOS, D. H., FANJUL-BOLADO, P.; RIBOTTI, A.; MCCAUL, M.; DIAMOND, D.; MAGNI, P. Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review. **Microchimica Acta**, Vienna, v. 183, n. 2, p. 503–517, 2016.

BLIEDEN, M.; PARAMORE, L. C.; SHAH, D.; BEN-JOSEPH, R. A perspective on the epidemiology of acetaminophen exposure and toxicity in the United States. **Expert Review of Clinical Pharmacology**, Oxford, v. 7, n. 3, p. 341–348, 2014.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005**, Brasília, DF, 2005. Disponível em: [https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res\\_conama\\_357\\_2005\\_classificacao\\_corpos\\_agua\\_rtfcd\\_altrd\\_res\\_393\\_2007\\_397\\_2008\\_410\\_2009\\_430\\_2011.pdf](https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf). Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n°357, de 8 de agosto de 2007**. Brasília, DF, 2007. Disponível em: [https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA\\_RES\\_CONS\\_2007\\_393.pdf](https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf). Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n°397, de 03 de abril de 2008**. Brasília, DF, 2008. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONAMA%20n%C2%BA%20397%20Altera%20o%20artigo%2034%20da%20Resol%20CONAMA%200357.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n°410, de 04 de maio de 2009**. Brasília, DF, 2009. Disponível em: [http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/cao\\_urbanismo\\_e\\_meio\\_ambiente/legislacao/leg\\_federal/leg\\_fed\\_resolucoes/leg\\_fed\\_res\\_conama/Resolucao-CONAMA-410-09\(prorrogaao-prazo\).pdf](http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/cao_urbanismo_e_meio_ambiente/legislacao/leg_federal/leg_fed_resolucoes/leg_fed_res_conama/Resolucao-CONAMA-410-09(prorrogaao-prazo).pdf). Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n°430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: [https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RE%20CONAMA%20403-2011\\_Lancamento%20de%20Efluentes.pdf](https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RE%20CONAMA%20403-2011_Lancamento%20de%20Efluentes.pdf). Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, DF, 2021. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888\\_24\\_05\\_2021\\_rep.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_24_05_2021_rep.html). Acesso em: 25 set. 2022

BYRNE, J. A.; EGGINS, B. R. Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 457, n. 1–2, p. 61–72, 1998.

CAI, M. Q.; WANG, R.; FENG, L.; ZHANG, L. Q. Determination of selected pharmaceuticals in tap water and drinking water treatment plant by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer in Beijing, China. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, n. 3, p. 1854–1867, 2015.

CAIHONG, W.; CHU, X.; WU, M. Highly sensitive gas sensors based on hollow SnO<sub>2</sub> spheres prepared by carbon sphere template method. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 120, n. 2, p. 508–513, 2007.

CAMPOS, A. M.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; MENDONÇA, C. D.; CALEGARO, M. L.; MACHADO, S. A. S.; OLIVEIRA JR, O. N. Size control of carbon spherical shells for sensitive detection of paracetamol in sweat, saliva, and urine. **ACS Applied Nano Materials**, Washington, v. 1, n. 2, p. 654–661, 2018.

COHEN, J. F.; CHALUMEAU, M.; COHEN, R.; KOREVAAR, D. A.; KHOSHNOOD, B.; BOSSUYT, P. M. M. Cochran's Q test was useful to assess heterogeneity in likelihood ratios in studies of diagnostic accuracy. **Journal of Clinical Epidemiology**, New York, v. 68, n. 3, p. 299–306, 2015.

CONCEPCION, R.; DUARTE, B.; PALCONIT, M. G.; BAUN, J. J.; BANDALA, A.; VICERRA, R. R.; DADIOS, E. Screen-printed graphite electrode on polyvinyl chloride and parchment strips integrated with genetic programming for in situ nitrate sensing of aquaponic pond water. **Information Processing in Agriculture**, Beijing, 2023. No prelo.

DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, Q.; QIU, J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 33–50, 2014.

ENGUITA, F. J.; LEITÃO, A. L. Hydroquinone: Environmental pollution, toxicity, and microbial answers. **BioMed Research International**, London, v. 2013, p. 1–14, 2013.

ESCHER, B. I.; BAUMGARTNER, R.; KOLLER, M.; TREYER, K.; LIENERT, J.; MCARDELL, C. S. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. **Water Research**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 75–92, 2011.

UNITED NATIONS. **Global sustainable development report 2023: times of crisis, times of change: science for accelerating transformations to sustainable development**. New York, 2023. Disponível em: [https://sdgs.un.org/sites/default/files/2023-09/FINAL%20GSDR%202023-Digital%20-110923\\_1.pdf](https://sdgs.un.org/sites/default/files/2023-09/FINAL%20GSDR%202023-Digital%20-110923_1.pdf). Acesso em: 18 dez. 2023.

UNESCO. **Emerging pollutants in water and wastewater**. Paris, 2021. Disponível em: <https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>. Acesso em: 5 abr. 2021.

FALCAO, E. H. L.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, New Jersey, v. 82, n. 6, p. 524–531, 2007.

FAN, Q.; LIU, H.; ZHAO, Y.; YU, X., YUN, S. Three non-metallic carbon materials with comparable electrical conductivity to metals. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 128, p. 109230, 2022.

GAN, T.; LV, Z.; DENG, Y.; SUN, J.; SHI, Z.; LIU, Y. Facile synthesis of monodisperse Ag@C@Ag core-double shell spheres for application in the simultaneous sensing of thymol and phenol. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 39, n. 8, p. 6244–6252, 2015a.

GAN, T.; SHI, Z.; WANG, K.; CHEN, Y.; SUN, J.; LIU, Y. Size-controlled core–shell-structured Ag@carbon spheres for electrochemical sensing of bisphenol A. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 19, n. 8, p. 2299–2309, 2015b.

GOMES, N. O.; CARRILHO, E.; MACHADO, S. A. S.; SGOBBI, L. F. Bacterial cellulose-based electrochemical sensing platform: a smart material for miniaturized biosensors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 349, p. 136341, 2020.

GOMES, N. O.; MENDONÇA, C. D.; MACHADO, S. A. S.; OLIVEIRA JR, O. N.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Flexible and integrated dual carbon sensor for multiplexed detection of nonylphenol and paroxetine in tap water samples. **Microchimica Acta**, Vienna, v. 188, n. 10, p. 1–10, 2021.

GONZALO-RUIZ, J.; ASUNCIÓN ALONSO-LOMILLO, M.; JAVIER MUÑOZ, F. Screen-printed biosensors for glucose determination in grape juice. **Biosensors and Bioelectronics**, Oxford, v. 22, n. 7, p. 1517–1521, 2007.

GOUTERMAN, M.; WAGNIÈRE, G. H.; SNYDER, L. C. Spectra of porphyrins: Part II. four orbital model. **Journal of Molecular Spectroscopy**, San Diego, v. 11, n. 1–6, p. 108–127, 1963.

GRAHAM, G. G.; DAVIES, M. J.; DAY, R. O.; MOHAMUDALLY, A.; SCOTT, K. F. The modern pharmacology of paracetamol: therapeutic actions, mechanism of action, metabolism, toxicity and recent pharmacological findings. **Inflammopharmacology**, Basel, v. 21, n. 3, p. 201–232, 2013.

HARDMAN, R. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. **Environmental Health Perspectives**, Durham, v. 114, n. 2, p. 165–172, 2006.

HOLMES, J.; PATHIRATHNA, P.; HASHEMI, P. Novel frontiers in voltammetric trace metal analysis: towards real time, on-site, in situ measurements. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 111, p. 206–219, 2019.

HUANG, H.; LI, Z.; SHE, J.; WANG, W. Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 111, n. 5, p. 054317, 2012.

HUANG, L.; WANG, C.; YANG, Y.; WANG, Y.; LI, C.; XIE, Y.; ZHAO, P.; FEI, J. A light-driven photoelectrochemical sensor for highly selective detection of hydroquinone based on type-II heterojunction formed by carbon nanotubes immobilized in 3D honeycomb CdS/SnS<sub>2</sub>. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 643, p. 585–599, 2023.

ISMAEL, M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 846, p. 156446, 2020.

JI, Z.; DERVISHI, E.; DOORN, S. K.; SYKORA, M. Size-dependent electronic properties of uniform ensembles of strongly confined graphene quantum dots. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 10, n. 5, p. 953–959, 2019.

KADER MOHIUDDIN, A.; SHAMSUDDIN AHMED, M.; JEON, S. Palladium doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods on graphene as an electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine and paracetamol. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 578, p. 152090, 2022.

KARTHIKA, A.; RAJA, V. R.; KARUPPASAMY, P.; SUGANTHI, A.; RAJARAJAN, M. A novel electrochemical sensor for determination of hydroquinone in water using FeWO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposite immobilized modified glassy carbon electrode. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 13, n. 2, p. 4065–4081, 2020.

KAUFMAN, D. W.; KELLY, J. P.; ROSENBERG, L.; ANDERSON, T. E.; MITCHEL, A. A. Recent patterns of medication use in the ambulatory adult population of the United States: the slone survey. **JAMA**, Chicago, v. 287, n. 3, p. 337–344, 2002.

KAVAI, M. S.; DE LIMA, L. F.; DE ARAUJO, W. R. A disposable and low-cost laser-scribed graphene electrochemical sensor for simultaneous detection of hydroquinone, paracetamol and methylparaben. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 330, p. 133211, 2023.

KERZIC, P. J.; LIU, W. S.; PAN, M. T.; FU, H.; ZHOU, Y.; SCHNATTER, A. R.; IRONS, R. D. Analysis of hydroquinone and catechol in peripheral blood of benzene-exposed workers. **Chemico-Biological Interactions**, Clare, v. 184, n. 1–2, p. 182–188, 2010.

KHAIRY, M. A synergetic effect of cerium oxide nanocubes and gold nanoparticles for developing a new photoelectrochemical sensor of codeine drug. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 895, p. 115517, 2021.

KIM, Y.; CHOI, K.; JUNG, J.; PARK, S.; KIM, P. G.; PARK, J. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. **Environment International**, Oxford, v. 33, n. 3, p. 370–375, 2007.

KONESHAN, S.; RASIAH, J. C.; LYNDEN-BELL, R. M.; LEE, S. H. Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solutions at 25°C. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, n. 21, p. 4193–4204, 1998.

KOZUB, B. R.; COMPTON, R. G. Voltammetric studies of the redox mediator, cobalt phthalocyanine, with regard to its claimed electrocatalytic properties. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 147, n. 1, p. 350–358, 2010.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, [S. I.], v. 12, p. 593–601, 1931.

KUMAR, M.; SWAMY, B. E. K.; SRAVANTHI, C.; KUMAR, C. M. P.; JAYAPRAKASH, G. K. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle modified electrochemical sensor for the voltammetric study of folic acid and paracetamol. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 284, p. 126087, 2022.

LAM, R. U. E. T. Scrutiny of variance results for outliers: Cochran's test optimized. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 659, n. 1–2, p. 68–84, 2010.

LAVONAS, E. J.; FRIES, J. F.; FURST, D. E.; ROTHMAN, K. J.; STERGACHIS, A.; VAIDA, A. J.; ZELTERMAN, D.; REYNOLDS, K. M.; GREEN, J. L.; DART, R. C. Comparative risks of non-prescription analgesics: a structured topic review and research priorities. **Expert Opinion on Drug Safety**, Oxford, v. 11, n. 1, p. 33–44, 2012.

LI, D.; LI, Y.; SONG, W.; LONG, Y. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers using disposable screen-printed electrode modified by multiwalled carbon nanotubes and gold nanoparticles. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 2, n. 7, p. 837–843, 2010.

LI, H.; LI, J.; YANG, Z.; XU, Q.; HU, X. A novel photoelectrochemical sensor for the organophosphorus pesticide dichlofenthion based on nanometer-sized titania coupled with a screen-printed electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 83, n. 13, p. 5290–5295, 2011.

LI, M.; LI, Y. T.; LI, D. W.; LONG, Y. T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 734, p. 31–44, 2012.

LI, M.; LI, J. C. Size effects on the band-gap of semiconductor compounds. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 60, n. 20, p. 2526–2529, 2006.

LI, R.; WANG, C.; WANG, Y.; CHEN, J.; YANG, Y.; LI, C.; XIE, Y.; ZHAO, P.; FEI, J. A novel photoelectrochemical sensor based on flower-like SnS<sub>2</sub>, sea urchin-like AgBiS<sub>2</sub> and graphene oxide nanocomposite film for efficient and sensitive detection of acetaminophen in lake water samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 1239, p. 340681, 2023.

LI, X.; HU, C.; ZHAO, Z.; ZHANG, K.; LIU, H. Three-dimensional CdS nanostructure for photoelectrochemical sensor. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 182, p. 461–466, 2013.

LI, X.; WANG, X.; FANG, T.; ZHANG, L.; GONG, J. Disposable photoelectrochemical sensing strip for highly sensitive determination of perfluorooctane sulfonyl fluoride on functionalized screen-printed carbon electrode. **Talanta**, Amsterdam, v. 181, p. 147–153, 2018.

LI, X. L.; LOU, T. J.; SUN, X. M.; LI, Y. D. Highly sensitive WO<sub>3</sub> hollow-sphere gas sensors. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 43, n. 17, p. 5442–5449, 2004.

LI, Y.; YU, X.; LI, R.; ZHAO, F.; LIU, G.; WANG, X. Selective and sensitive visible-light-prompt photoelectrochemical sensor of paracetamol based on Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> modified with Bi and copper sulfide. **RSC Advances**, Cambridge, v. 11, n. 5, p. 2884–2891, 2021.

LIANG, G.; HE, Z.; ZHEN, J.; TIAN, H.; AI, L.; PAN, L.; GONG, W. Development of the screen-printed electrodes: a mini review on the application for pesticide detection. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 28, p. 102922, 2022.

LIU, B.; GUO, H.; SUN, L.; PAN, Z.; PENG, L.; WANG, M.; WU, N.; CHEN, Y.; WEI, X.; YANG, W. Electrochemical sensor based on covalent organic frameworks/MWCNT for simultaneous detection of catechol and hydroquinone. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 639, p. 128335, 2022.

LIU, Q.; SHI, T.; CHENG, Y.; WEN, Z.; DING, C.; LI, Y.; WANG, K. Amplified photocurrent signal for fabricating photoelectrochemical sulfadimethoxine aptasensor based on carbon nitride photosensitization with visible/near-infrared light responsive zinc phthalocyanine. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 406, p. 124749, 2021.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

REPÓRTER BRASIL. **Mapa da água**. São Paulo, [2020?]. Disponível em: <https://mapadaagua.reporterbrasil.org.br/>. Acesso em: 18 dez. 2023.

REPÓRTER BRASIL. **Água com agrotóxicos sai da torneira de 210 cidades no Brasil**. São Paulo, 2023. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2023/10/27-agrotoxicos-sao-detectados-na-agua-consumida-em-sao-paulo-fortaleza-e-campinas/>. Acesso em: 18 dez. 2023.

MARTONI, L. V. L.; GOMES, N. O.; PRADO, T. M.; CALEGARO, M. L.; OLIVEIRA JR, O. N.; MACHADO, S. A. S.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Carbon spherical shells in a flexible photoelectrochemical sensor to determine hydroquinone in tap water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 10, n. 3, p. 107556, 2022.

MARTONI, L. V. L.; GOMES, N. O.; OLIVEIRA JR, O. N.; MACHADO, S. A. S.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Low-cost photoelectrochemical sensor sensitized with carbon spherical shells and cobalt (II) phthalocyanine for fast acetaminophen determination. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 197, p. 109780, 2024.

MENDONÇA, C. D.; RAHEMI, V.; HEREIJGERS, J.; MACHADO, S. A. S.; WAEL, K. D. Integration of a photoelectrochemical cell in a flow system for quantification of 4-aminophenol with titanium dioxide. **Electrochemistry Communications**, New York, p. 106767, 2020.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Basic statistical methods for analytical chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements. A review. **Analyst**, Cambridge, v. 113, n. 9, p. 1351–1356, 1988.

MILLER, J. N. Basic statistical methods for analytical chemistry. Part 2. Calibration and regression methods. A review. **Analyst**, Cambridge, v. 116, n. 1, p. 3–14, 1991.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. Harlow: Pearson/Prentice Hall, 2005.

MOAKHAR, R. S.; GOH, G. K. L.; DOLATI, A.; GHORBANI, M. A novel screen-printed TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical sensor for direct determination and reduction of hexavalent chromium. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 61, p. 110–113, 2015.

MONTASERI, H.; FORBES, P. B. C. Analytical techniques for the determination of acetaminophen: a review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 108, p. 122–134, 2018.

MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; LIU, G.; BALARAM, V.; RIBEIRO, A. R. L.; LU, Z.; STOCK, F.; CARMONA, E.; TEIXEIRA, M. R.; PICOS-CORRALES, L. A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; LI, C.; PANDEY, A.; HOCQUET, D.; TORRI, G.; CRINI, G. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 20, n. 4, p. 2311–2338, 2022.

MOUAFO-TCHINDA, KEMMEGNE-MBOUGUEN, J. C.; NANSEU-NJIKI, C. P.; LANGMI, H. W.; KOWENJE, C.; MUSYOKA, N. M.; MOKAYA, R. Solvothermal synthesis of organoclay/Cu-MOF composite and its application in film modified GCE for simultaneous electrochemical detection of deoxyepinephrine, acetaminophen and tyrosine. **RSC Advances**, Cambridge, v. 13, n. 30, p. 20816–20829, 2023.

NEGUT, C. C.; STADEN, R. S. V.; JACOBUS, F. V. S. Porphyrins-as active materials in the design of sensors. An overview. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, Pennington, v. 9, n. 5, p. 051005, 2020.

NEVEN, L.; SHANMUGAM, S. T.; RAHEMI, V.; TRASHIN, S.; SLEEGERS, N.; CARRIÓN, E. N.; GORUN, S. M.; DE WAEL, K. Optimized photoelectrochemical detection of essential drugs bearing phenolic groups. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 91, n. 15, p. 9962–9969, 2019.

NEVEN, L.; BARICH, H.; SLEEGERS, N.; CÁNOVAS, R.; DEBRUYNE, G.; DE WAEL, K. Development of a combi-electrosensor for the detection of phenol by combining photoelectrochemistry and square wave voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 1206, p. 339732, 2022.

NIETO-MÁRQUEZ, A.; ROMERO, R.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L. Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 6, p. 1664–1672, 2011.

NORDLUND, J. J.; GRIMES, P. E.; ORTONNE, J. P. The safety of hydroquinone. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, Hoboken, v. 20, n. 7, p. 781–787, 2006.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, Berlin, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.

NUNES, B.; ANTUNES, S. C.; SANTOS, J.; MARTINS, L.; CASTRO, B. B. Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators? **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 107, p. 178–185, 2014.

ONU. **Objetivos de desenvolvimento sustentável**. Brasília, [2023?]. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 18 dez. 2023.

PAROLINI, M. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: a review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 740, p. 140043, 2020.

PASCHOALIN, R. T.; GOMES, N. O.; ALMEIDA, G. F.; BILATTO, S.; FARINAS, C. S.; MACHADO, S. A. S.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Wearable sensors made with solution-blow spinning poly(lactic acid) for non-enzymatic pesticide detection in agriculture and food safety. **Biosensors and Bioelectronics**, Oxford, v. 199, p. 113875, 2022.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2010.

PENG, J.; HUANG, Q.; LIU, Y.; LIU, P.; ZHANG, C. Photoelectrochemical sensor based on composite of CdTe and nickel tetra-aminated phthalocyanine covalently linked with graphene oxide for ultrasensitive detection of curcumin. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 294, p. 157–165, 2019.

PHONG VO, H. N.; LE, G. K.; NGUYEN, T. M. H.; BUI, X. T.; NGUYEN, K. H.; RENE, E. R.; VO, T. D. H.; CAO, N. D. T.; MOHAN, R. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. **Chemosphere**, Oxford, v. 236, p. 124391, 2019.

PRADHAN, D.; SHARON, M. Opto-electrical properties of amorphous carbon thin film deposited from natural precursor camphor. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 17, p. 7004–7010, 2007.

QIAN, J.; YANG, Z.; CUI, H.; AN, K.; REN, C.; LIU, Q.; WANG, K. Fabricating a signal-off photoelectrochemical sensor based on BiPO<sub>4</sub>-graphene quantum dots nanocomposites for sensitive and selective detection of hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 868, p. 114177, 2020.

RAMACHANDRAN, A.; JAESCHKE, H. Mechanisms of acetaminophen hepatotoxicity and their translation to the human pathophysiology. **Journal of Clinical and Translational Research**, Singapore, v. 3, n. 1, p. 157, 2017.

RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; GOMES, N. O.; MACHADO, S. A. S.; OLIVEIRA JR, O. N. Simultaneous, ultrasensitive detection of hydroquinone, paracetamol and estradiol for quality control of tap water with a simple electrochemical method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 848, p. 113319, 2019.

RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; GOMES, N. O.; SHIMIZU, F. M.; MACHADO, S. A. S.; OLIVEIRA JR, O. N. Selective and sensitive multiplexed detection of pesticides in food samples using wearable, flexible glove-embedded non-enzymatic sensors. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 408, p. 127279, 2021.

RITTER, K. A.; LYDING, J. W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. **Nature Materials**, Berlin, v. 8, n. 3, p. 235–242, 2009.

ROBERTSON, J.; OREILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Physical Review B**, College Park, v. 35, n. 6, p. 2946, 1987.

RODRIGUES FILHO, G.; ALMEIDA, F.; RIBEIRO, S. D.; TORNIN, T. F.; MUÑOZ, R. A. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; BARUD, H. Controlled release of drugs from cellulose acetate matrices produced from sugarcane bagasse: monitoring by square-wave voltammetry. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, Oxford, v. 42, n. 7, p. 1066–1072, 2016.

ROUT, P. R.; ZHANG, T. C.; BHUNIA, P.; SURAMPALLI, R. Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: a review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 753, p. 141990, 2021.

SANTOS, L. H. M. L. M.; PAÍGA, P.; ARAÚJO, A. N.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 930, p. 75–81, 2013.

SAWADA, K.; TANAKA, M. Formation of chloro complexes of cobalt (II) in acetic acid. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 36, n. 9, p. 1971–1978, 1974.

SEMPIONATTO, J. R.; BRAZACA, L. C.; GRACÍA-CARMONA, L.; BOLAT, G.; CAMPBELL, A. S.; MARTIN, A.; TANG, G.; SHAH, R.; MISHRA, R. K.; KIM, J.; ZUCOLOTTI, V.; ESCARPA, A.; WANG, J. Eyeglasses-based tear biosensing system: non-invasive detection of alcohol, vitamins and glucose. **Biosensors and Bioelectronics**, Oxford, v. 137, p. 161–170, 2019.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry – a european journal**, Weinheim, v. 15, n. 16, p. 4195–4203, 2009.

SHEN, X.; ZHAO, L.; FAN, W.; REN, J.; WANG, Q.; WANG, A.; SHANG, D.; ZHU, W. Efficient photoelectrochemical water oxidation of cobalt phthalocyanine decorated BiVO<sub>4</sub> photoanode by improving kinetics. **Applied Surface Science**, v. 564, p. 150463, 2021.

SHI, H.; ZHAO, G.; LIU, M.; ZHU, Z. A novel photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified TiO<sub>2</sub> nanotubes and its highly selective detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 13, n. 12, p. 1404–1407, 2011.

SHU, J.; TANG, D. Recent advances in photoelectrochemical sensing: from engineered photoactive materials to sensing devices and detection modes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 92, n. 1, p. 363–377, 2019.

SOUSA, K. A. P.; LIMA, F. M. R.; MONTEIRO, T. O.; SILVA, S. M.; GOULART, M. O. F.; DAMONS, F. S.; LUZ, R. C. S. Amperometric photosensor based on acridine orange/TiO<sub>2</sub> for chlorogenic acid determination in food samples. **Food Analytical Methods**, New York, v. 11, n. 10, p. 2731–2741, 2018.

SPADAVECCHIA, F.; ARDIZZONE, S.; CAPPELLETTI, G.; FALCIOLA, L.; CEOTTO, M.; LOTTI, D. Investigation and optimization of photocurrent transient measurements on nano-TiO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 43, n. 2, p. 217–225, 2013.

STUKENBORG, J. B.; MITCHELL, R. T.; SÖDER, O. Endocrine disruptors and the male reproductive system. **Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism**, Oxford, v. 35, n. 5, p. 101567, 2021.

SUN, G.; WANG, P.; GE, S.; GE, L.; YU, J.; YAN, M. Photoelectrochemical sensor for pentachlorophenol on microfluidic paper-based analytical device based on the molecular imprinting technique. **Biosensors and Bioelectronics**, Oxford, v. 56, p. 97–103, 2014.

SUN, J.; MA, Z.; CAI, H.; DI, J. A photoelectrochemical sensor for ultrasensitive dopamine detection based on composites of BiOI and Au-Ag nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 666, p. 131291, 2023.

SUN, X.; LI, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 43, n. 5, p. 597–601, 2004.

SUN, X.; LI, Y. Hollow carbonaceous capsules from glucose solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 291, n. 1, p. 7–12, 2005.

SURESH, R. R.; LAKSHMANAKUMAR, M.; JAYALATHA, J. B. B.; RAJAN, K. S.; SETHURAMAN, S.; KRISHNAN, U. M.; RAYAPPAN, J. B. B. Fabrication of screen-printed electrodes: opportunities and challenges. **Journal of Materials Science**, New York, v. 56, n. 15, p. 8951–9006, 2021.

SURESH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M. Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, Heidelberg, v. 3, n. 1, p. 1–19, 2012.

TALEAT, Z.; KHOSHROO, A.; MAZLOUM-ARDAKANI, M. Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008-2013). **Microchimica Acta**, Vienna, v. 181, n. 9–10, p. 865–891, 2014.

TAVELLA, F.; AMPELLI, C.; LEONARDI, S.; NERI, G. Photo-electrochemical sensing of dopamine by a novel porous TiO<sub>2</sub> array-modified screen-printed Ti electrode. **Sensors**, Basel, v. 18, n. 10, p. 3566, 2018.

TIAN, P.; TANG, L.; TENG, K. S.; LAU, S. P. Graphene quantum dots from chemistry to applications. **Materials Today Chemistry**, Oxford, v. 10, p. 221–258, 2018.

TITTARELLI, R.; PELLEGRINI, M.; SCARPELLINI, M. G.; MARINELLI, E.; BRUTI, V.; DI LUCA, N. M.; BUSARDÓ, F. P.; ZAAMI, S. Hepatotoxicity of paracetamol and related fatalities. **European Review for Medical and Pharmacological Sciences**, Rome, v. 21, n. 1, p. 95–101, 2017.

WEN, J.; XIE, J.; CHEN, X.; LI, X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 391, p. 72–123, 2017.

WESTERHOF, W.; KOOYERS, T. J. Hydroquinone and its analogues in dermatology - a potential health risk. **Journal of Cosmetic Dermatology**, Hoboken, v. 4, n. 2, p. 55–59, 2005.

WHO. **Hydroquinone health and safety guide world health organization**.

Genebra, 1996. Disponível em:

<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/38140/924151101X-eng.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2023.

WHO. **Model list of essential medicines**. Genebra, 2021. Disponível em:

<https://www.who.int/publications/i/item/WHO-MHP-HPS-EML-2021.02>. Acesso em: 20 ago. 2023.

WU, J.; OU, P.; LIN, Y.; TAN, X.; WEI, F.; MI, Y.; LIU, S.; HUANG, K. Oxygen vacancies and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical sensing of chlorpyrifos. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 911, p. 116220, 2022.

WU, S.; ZHANG, L.; CHEN, J. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 96, n. 4, p. 875–884, 2012.

WU, Y.; DENG, P.; TIAN, Y.; FENG, J.; XIAO, J.; LI, J.; LIU, J.; LI, G.; HE, Q. Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid via an electrochemical sensor based on PVP-graphene composite. **Journal of Nanobiotechnology**, London, v. 18, n. 1, p. 1–13, 2020.

XIAO, R.; OU, T.; DING, S.; FANG, C.; XU, Z.; CHU, W. Disinfection by-products as environmental contaminants of emerging concern: a review on their occurrence, fate and removal in the urban water cycle. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Philadelphia, v. 53, n. 1, p. 19–46, 2023.

YADAV, D.; RANGABHASHIYAM, S.; VERMA, P.; SINGH, P.; DEVI, P.; KUMAR, P.; HUSSAIN, C. M.; GAURAV, G. K.; KUMAR, K. S. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, Oxford, v. 272, p. 129492, 2021.

YAN, P.; JIANG, D.; LI, H.; CHENG, M.; XU, L.; QIAN, J.; BAO, J.; XIA, J.; LI, H. Exploitation of a photoelectrochemical sensing platform for catechol quantitative determination using BiPO<sub>4</sub> nanocrystals/BiOI heterojunction. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 1042, p. 11–19, 2018a.

YAN, Y.; CHEN, J.; LI, N.; TIAN, J.; LI, K.; JIANG, J.; LIU, J.; TIAN, Q.; CHEN, P. Systematic bandgap engineering of graphene quantum dots and applications for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. **ACS Nano**, Washington, v. 12, n. 4, p. 3523–3532, 2018b.

YAN, Z.; WANG, Z.; MIAO, Z.; LIU, Y. Dye-sensitized and localized surface plasmon resonance enhanced visible-light photoelectrochemical biosensors for highly sensitive analysis of protein kinase activity. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 88, n. 1, p. 922–929, 2016.

ZANG, Y.; FAN, J.; JU, Y.; XUE, H.; PANG, H. Current advances in semiconductor nanomaterial-based photoelectrochemical biosensing. **Chemistry: a european journal**, Weinheim, v. 24, n. 53, p. 14010–14027, 2018.

ZHANG, P.; QIAO, Z. A.; DAI, S. Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 51, n. 45, p. 9246–9256, 2015.

ZHANG, Z. X.; ZHAO, C. Z. Progress of photoelectrochemical analysis and sensors. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, Beijing, v. 41, n. 3, p. 436–444, 2013.

## APÊNDICE A – ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO

### Artigos publicados:

**MARTONI, L. V. L.**; GOMES, N. O.; OLIVEIRA JR., O. N.; MACHADO, S. A. S.; PRADO, T. M; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Low-cost photoelectrochemical sensor sensitized with carbon spherical shells and cobalt (II) phthalocyanine for fast acetaminophen determination. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 197, p.109780, 2024.

**MARTONI, L. V. L.**; GOMES, N. O.; PRADO, T. M.; CALEGARO, M. L.; OLIVEIRA JR., O. N.; MACHADO, S. A. S.; PRADO, T. M; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Carbon spherical shells in a flexible photoelectrochemical sensor to determine hydroquinone in tap water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 10, n. 3, p. 107556, 2022.

**MARTONI, L. V. L.**; MELO, L. G.; MACHADO, S. A. S. Aplicação de diagramas V de Gowin como ferramenta de avaliação de aprendizagem em experimentos realizados com simulador virtual. **Revista Debates em Ensino de Química**, Recife, v. 8, n. 1, p. 101-130, 2022.

A apresentação, neste documento, dos resultados que já foram publicados é autorizada pela editora conforme descrito em seu respectivo site:

*“Can I include/use my article in my thesis/dissertation? Yes. Authors can include their articles in full or part in a thesis or dissertation for non-commercial purposes.”*. Trecho retirado do site <https://www.elsevier.com/about/policies/copyright/permissions> acessado no dia 01 jun 2022 às 14:41 e no dia 16 dez 2023 às 18:38.

### **Apresentação de trabalho em congressos:**

**Martoni, L. V. L.**; Gomes, N. O.; Prado, T. M; Raymundo-Pereira, P. A.; Oliveira Jr., O. N.; Machado, S. A. S.; Sensor fotoeletroquímico flexível funcionalizado com nanoesferas ocas de carbono para determinação de hidroquinona. **XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)**, 2021.

### **Premiações:**

O trabalho “Sensor fotoeletroquímico flexível funcionalizado com nanoesferas ocas de carbono para determinação de hidroquinona” mencionado anteriormente foi premiado como melhor trabalho apresentado na modalidade oral no XXIII SIBEE.