



II CONPESQ
Congresso de Pesquisa,
Pós-Graduação e Inovação

Os novos rumos da ciência pós-pandemia

12 a 16 de abril de 2021 Universidade Federal do Cariri - UFCA

SENSOR FOTOELETROQUÍMICO BASEADO EM Bi_2O_3 PARA DETERMINAÇÃO DE CLORIDRATO DE DOPAMINA

PEREIRA, José Thiago do Nascimento¹

Instituto de Formação de Educadores

Universidade Federal do Cariri

ththiago_nascimento@yahoo.com

RAMALHO, Luana Barros²

Instituto de Formação de Educadores

Universidade Federal do Cariri

luana.barros.ramalho@gmail.com

RIBEIRO, Francisco Wirley Paulino³

Instituto de Formação de Educadores

Universidade Federal do Cariri

wirley.ribeiro@ufca.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Sistemas fotoeletroquímicos baseados em semicondutores apresentam grande versatilidade em função das suas amplas aplicações. Nesse contexto, pode-se destacar o desenvolvimento de sensores e biossensores fotoeletroquímicos para determinação de espécies de interesse ambiental e biológico (QIU; TANG, 2020). Nesse aspecto, a análise fotoeletroquímica, vem despertando interesse crescente em química analítica, devido a vantagens, tais como: a redução do sinal de fundo não desejado, elevada sensibilidade, possibilidade de miniaturização dos dispositivos de detecção, baixo custo, portabilidade e fácil automação (LI, et al., 2015; ZHANG, et al., 2015). Na detecção fotoeletroquímica, a interação entre analito e elétron/lacuna fotogerados no semicondutor irradiado por luz leva a mudança de fotocorrente, que pode ser relacionada com a concentração do analito de interesse (WANG, et al., 2014). O desempenho analítico dos sensores fotoeletroquímicos é determinado pelos materiais que compõe os eletrodos, haja vista que a eficiência de conversão fotoelétrica do sensor depende principalmente dos materiais fotoativos imobilizados na superfície do eletrodo de trabalho (DEVADOSS et al., 2015). Atualmente,

1 Apoiado financeiramente pela FUNCAP através do Programa de Iniciação Científica na Bolsa de Produtividade em Pesquisa, Estímulo à Interiorização e à Inovação Tecnológica - BPI.

2 Apoiado financeiramente pela FUNCAP através do Programa de Iniciação Científica na Bolsa de Produtividade em Pesquisa, Estímulo à Interiorização e à Inovação Tecnológica - BPI.

3 Orientador.

diversos materiais baseados em óxidos semicondutores têm sido estudados e preparados para a aplicação em sensores fotoeletroquímicos. Dentre estes, o óxido de bismuto (Bi_2O_3) têm sido descrito na literatura como material promissor para o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos, devido as suas propriedades eletrônicas e sua elevada condutividade iônica, com um band-gap de 2,8 eV em sua fase α (monoclínica) e satisfatória captação de energia na região do visível promovida pelo seu band-gap em torno de 2,48 eV na sua fase β - metaestável (REDDY et al., 2019; HAJRA et al., 2019).

No que se refere aos sensores fotoeletroquímicos a base de Bi_2O_3 encontra-se na literatura alguns estudos promissores com dispositivos que foram utilizados na detecção de L-cisteína (WANG et al., 2019), ácido salicílico (ROPERO-VEGA et al., 2019), Glucose (PANG et al., 2016; PANG et al., 2019), e N6-metiladenina (WANG et al., 2019). Apesar de suas propriedades interessantes, pesquisas baseadas em configurações simples de dispositivos fotoeletroquímicos a base de bismuto são escassas na literatura. Nesse contexto, objetivou-se avaliar a aplicabilidade do fotoanodo FTO/ Bi_2O_3 como sensor fotoeletroquímico para determinação de Dopamina.

2 DESENVOLVIMENTO

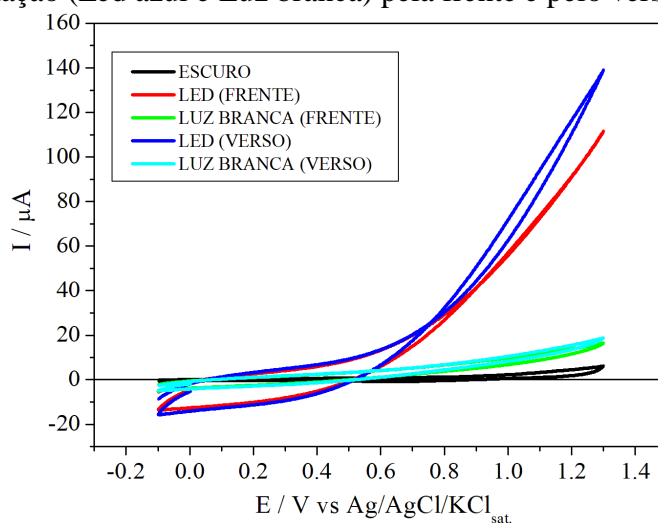
Os fotoanodos de Bi_2O_3 foram preparados sobre a superfície condutora de placas de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *fluorine doped tin oxide*) de resistividade $\approx 7 \Omega \text{ cm}^{-2}$, em duas etapas. Na primeira, foi realizada a eletrodeposição do filme de bismuto metálico (Bi), a partir da aplicação de diferentes potenciais, em solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20 mmol L^{-1} + NaNO_3 0,1 mol L^{-1} dissolvidos em etilenoglicol. A quantidade de carga foi fixada em 40 mC cm^{-2} obtendo-se o eletrodo FTO/Bi. A segunda etapa consistiu no tratamento térmico dos filmes produzidos em forno, empregando a rampa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 500 $^\circ\text{C}$, após 1 hora nessa temperatura, o sistema foi resfriado a uma taxa de 2 $^\circ\text{C min}^{-1}$.

Experimentos de voltametria cíclica (VC) foram empregados para avaliar o desempenho dos fotoanodos de Bi_2O_3 . Para a montagem da célula eletroquímica foram utilizados como eletrodos de trabalho fotoanodos de FTO/ Bi_2O_3 preparados conforme descrito anteriormente. Como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat.}}$, e como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina, todos acoplados a uma célula convencional com os eletrodos ligados a um potenciostato PGSTAT204. Inicialmente, os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados na ausência e na presença de iluminação artificial, empregando como fonte de radiação um Led azul (LED modelo M405L3 Thorlabs®, 405 nm, com potência de saída de 400 mW) e uma lâmpada Led branca (Lâmpada LED Foxlux®, 6W), utilizando como eletrólito de suporte Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Nesta etapa experimental, a iluminação foi realizada de duas formas, a saber, diretamente na superfície do óxido semicondutor, recebendo a denominação iluminação pela frente, e na superfície oposta do FTO/ Bi_2O_3 , ou seja, na superfície do vidro, recebendo a denominação iluminação pelo verso. Posteriormente, os experimentos se seguiram apenas com o uso do Led azul e solução tampão BR 0,04 mol L^{-1} , pH = 7,0, como eletrólito de suporte. O analito utilizado nos experimentos foi o Cloridrato de Dopamina (DOP).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos experimentos de VC realizados na faixa de potencial entre -0,1 a 1,3 V em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com 20 mV s^{-1} na ausência e presença de iluminação, foi observada a presença de fotocorrente referente à oxidação da água sobre o FTO/ Bi_2O_3 (Figura 1).

Figura 1 - Voltamogramas Cíclicos obtidos para FTO/Bi₂O₃ em solução de Na₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹, com iluminação (Led azul e Luz branca) pela frente e pelo verso do fotoanodo.

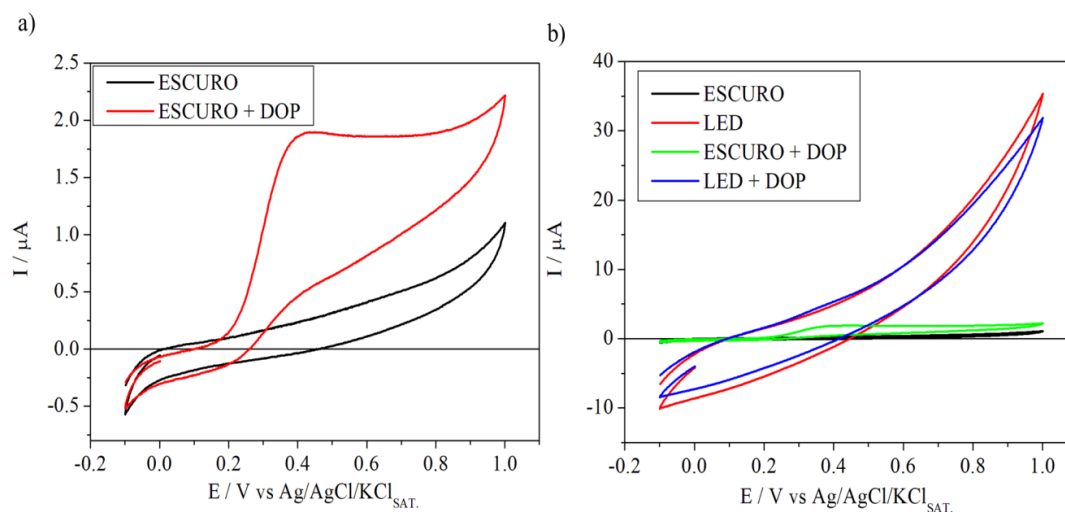


Fonte: Elaborada pelos autores.

Os valores calculados de fotocorrente para o fotoanodo sob iluminação foram 3,70 μA (Led frente), 4,54 μA (Led verso), 1,23 μA (Luz branca frente) e 1,35 μA, respectivamente. Esses resultados demonstram que o fotoanodo alcançou resposta fotoeletroquímica mais intensa com iluminação por Led azul. Além disso, foi possível observar, no que se refere à forma pela qual a iluminação foi empregada sobre o fotoanodo, que a iluminação realizada pelo verso do FTO/Bi₂O₃ gerou fotocorrentes um pouco maiores quando comparadas com os valores obtidos com iluminação pela frente. Embora este seja um achado interessante foi observada melhor estabilidade do fotoanodo sob iluminação pela frente.

Nos experimentos fotoeletroquímicos realizados empregando VC na faixa de -0,1 a 1,0 V em meio tamponado com tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0 com 20 mV s⁻¹ na presença de DOP e ausência de iluminação (Figura 2a) pode-se observar o pico de oxidação da dopamina por volta do potencial 0,39 V. Analisando o gráfico da Figura 2b percebe-se que a resposta fotoeletroquímica do fotoanodo na presença do analito sob iluminação (Led azul) mostrou-se pouco satisfatória quando em comparação com a resposta obtida sem iluminação. De fato, na ausência de DOP a fotocorrente calculada foi em torno de 3,63 μA no potencial 0,39 V. Contudo, na presença do analito estudado foi observado uma diminuição da fotocorrente em torno de 3,24 μA no mesmo potencial. Desse modo, na sequência do estudo optou-se por buscar formas de otimizar os parâmetros para síntese dos fotoanodos de FTO/Bi₂O₃, a saber, o potencial de eletrodeposição do bismuto sobre o FTO e a temperatura de calcinação dos filmes produzidos.

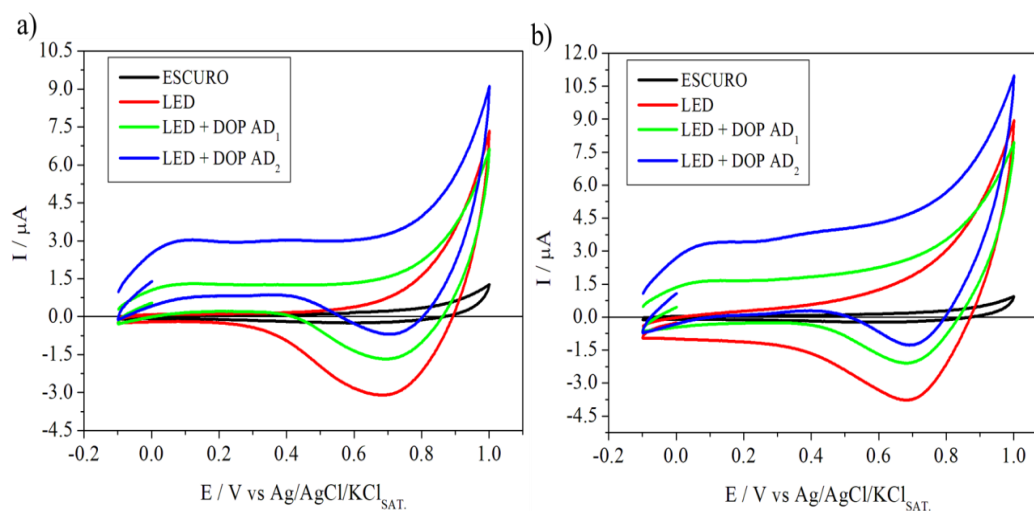
Figura 2 - Voltamogramas Cíclicos obtidos para FTO/Bi₂O₃ em solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, na presença de DOP 9,97 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, a) na ausência de iluminação e b) com iluminação por Led azul



Fonte: Elaborada pelos autores.

Dando sequência aos estudos foram sintetizados fotoanodos de FTO/Bi₂O₃ a partir da aplicação de diferentes potenciais na fase de eletrodeposição, a saber, -0,4 V a -1,8 V. Após experimentos voltamétricos em meio tamponado com tampão BR 0,04 mol L⁻¹, pH = 7,0 na presença e ausência de iluminação e DOP, observou-se que o FTO/Bi₂O₃ sintetizado a partir da aplicação de -1,2 V apresentou melhor desempenho fotoeletroquímico, além de melhor aderência do filme e estabilidade quando comparado aos fotoanodos sintetizados a partir da aplicação dos demais potenciais. Posteriormente, foram realizados estudos no intuito de verificar a influência da temperatura de calcinação dos filmes de bismuto obtidos por eletrodeposição na determinação de dopamina. Foram preparados novos filmes conforme o processo descrito anteriormente, aplicando dessa vez, apenas o potencial de -1,2 V, selecionado devido ao melhor desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos produzidos. Em seguida os filmes foram calcinados em diferentes temperaturas, a saber, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C. Os voltamogramas obtidos para os fotoanodos tratados a 200°C e 300°C em meio tamponado com tampão Br 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, sob iluminação, com duas adições de DOP (AD₁ = 9,97 x 10⁻⁶ mol L⁻¹; AD₂ = 1,98 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) apresentaram um resultado interessante e até então não observado em experimentos anteriores, nos quais foram obtidas respostas fotoeletroquímicas semelhantes em torno do potencial 0,080 V (Figura 3).

Figura 3 - Voltamogramas Cíclicos obtidos para FTO/Bi₂O₃ (E = -1,2 V) tratados termicamente a) em 200°C e b) 300°C em solução tampão Br 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, na ausência e presença de iluminação, com duas adições de DOP (AD₁ = 9,97 x10⁻⁶ mol L⁻¹; AD₂ = 1,98 x 10⁻⁵ mol L⁻¹).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Uma hipótese para explicar os resultados obtidos para o FTO/Bi₂O₃ tratados à 200°C e 300°C pode estar relacionada direta ou indiretamente às fases polimórficas do Bi₂O₃, que podem ser obtidas de acordo com as diferentes temperaturas e técnicas de síntese utilizadas. Normalmente, o Bi₂O₃ exibe as fases polimórficas α , β , γ , δ e ω , cada fase com propriedades estruturais, ópticas e elétricas distintas. A fase α -Bi₂O₃ (monoclínica) é o polimorfo geralmente mais reportado na literatura. Em temperatura ambiente, é a fase mais estável, se mostrando atraente, devido suas propriedades eletrônicas e sua elevada condutividade iônica sob a forma de óxido, com gap direto de 2,8 eV. A fase β -Bi₂O₃ metaestável, no entanto, tem se mostrado um fotocatalisador altamente adequado, uma vez que seu band-gap em torno de 2,48 eV é o menor de todas as fases e apresenta satisfatória captação de energia na região do visível (REDDY et al., 2019; HAJRA et al., 2019).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados alcançados com o fotoanodo a base de óxido de bismuto mostraram que o Bi₂O₃ apresenta satisfatória capacidade de captação de energia na região do visível, com band-gaps relativamente pequenos, proporcionando um baixo custo de aplicabilidade, como relatado na literatura. O sistema fotoeletroquímico baseados em FTO/Bi₂O₃ mostrou-se promissor para o desenvolvimento de metodologias analíticas, apresentando um desempenho significativo no que se refere ao aumento de densidade de fotocorrente em resposta ao aumento da concentração das espécies estudadas. Apesar de se tratar de resultados preliminares, esse sistema pode ser aplicado como sensor fotoeletroquímico.

AGRADECIMENTOS

IFE, UFCA, CNPq (processo 406135/2018-5) e FUNCAP (BPI, processo BP3-0139-00301.01.00/18 e BP4-00172-00150.01.02/20).

REFERÊNCIAS

- DEVADOSS, A. Et al. Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 24, p. 43-63, 2015.
- HAJRA, P. et al. Synthesis of oxygen deficient bismuth oxide photocatalyst for improved photoelectrochemical applications. **Electrochimica Acta**. v. 299, p. 357-365, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.009>>. Acesso em 21 Ago. 2020.
- LI, X. et al. Nanostructured photoelectrochemical biosensor for highly sensitive detection of organophosphorous pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 64, p. 1-5, 2015.
- PANG, Y. et al. Photoelectrochemical detection performance and mechanism discussion of Bi₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays. **RSC Adv**. v.6, p. 61367–61377, 2016.
- PANG, Y. et al. Z-scheme carbon-bridged Bi₂O₃/TiO₂ nanotube arrays to boost photoelectrochemical detection performance. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 248, p. 255–263, 2019.
- QIU, Z.; TANG, D. Nanostructure-based photoelectrochemical sensing platforms for biomedical applications. **J. Mater. Chem. B**. v.8, p. 2541-2561, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1039/C9TB02844G>>. Acesso em 19 Dez. 2020.
- REDDY, I. N. et al. Systematic studies of Bi₂O₃ hierarchical nanostructural and plasmonic effect on photoelectrochemical activity under visible light irradiation. **Ceramics International**. v. 45, p. 16784–16791, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.214>>. Acesso em 19 Jul. 2020.
- ROPERO-VEGA, J. L. et al. Enhanced visible light photoelectrochemical performance of β-Bi₂O₃-TiO₂/ITO thin films prepared by aqueous sol-gel. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 23, p. 1757–1765, 2019.
- WANG, L. et al. A novel strategy for the construction of photoelectrochemical sensors based on quantum dots and electron acceptor: The case of dopamine detection. **Electrochemistry communication**. v. 41, p. 47-50, 2014.
- WANG, F. X. et al. Enhanced photoelectrochemical sensing based on novel synthesized Bi₂S₃@Bi₂O₃ nanosheet heterostructure for ultrasensitive determination of L-cysteine. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 411, p. 3059–3068, 2019.
- WANG, Y. et al. Photoelectrochemical immunosensor for N⁶-methyladenine detection based on Ru@UiO-66, Bi₂O₃ and Black TiO₂. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 131, p. 163–170, 2019.
- ZHANG, S. et al. TiO₂-B nanorod based competitive-like non-enzymatic photoelectrochemical sensing platform for noninvasive glucose detection. **Journal of Materials Chemistry B**. v. 3, p. 7554-7559, 2015.