



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FELIPE AUGUSTO GORLA

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS SENSORAS
BASEADAS EM VANADATO DE BISMUTO E POLÍMERO
MOLECULARMENTE IMPRESSO SINTETIZADO SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO
FOTOELETROQUÍMICA DE DOPAMINA**

Londrina
2023

FELIPE AUGUSTO GORLA

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS SENSORAS
BASEADAS EM VANADATO DE BISMUTO E POLÍMERO
MOLECULARMENTE IMPRESSO SINTETIZADO SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO
FOTOELETROQUÍMICA DE DOPAMINA**

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Londrina
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

G669d Gorla, Felipe Augusto.

Desenvolvimento de plataformas sensoras baseadas em vanadato de bismuto e polímero molecularmente impresso sintetizado sobre nanotubos de carbono para determinação fotoeletroquímica de dopamina / Felipe Augusto Gorla. - Londrina, 2023.
178 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.
Inclui bibliografia.

1. Sensor fotoeletroquímico - Tese. 2. Polímero molecularmente impresso - Tese. 3. Grafting - Tese. 4. Vanadato de bismuto - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

FELIPE AUGUSTO GORLA

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS SENSORAS
BASEADAS EM VANADATO DE BISMUTO E POLÍMERO
MOLECULARMENTE IMPRESSO SINTETIZADO SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO
FOTOELETROQUÍMICA DE DOPAMINA**

Tese de Doutorado apresentada à
Universidade Estadual de Londrina - UEL,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutor em Química, área de
concentração Química Analítica.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná –
UNIOESTE

Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 28 de fevereiro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, meu orientador desde o mestrado, por toda orientação durante seis anos, pelo apoio científico e pessoal, por ter estendido a mão e me aceitado quando decidi voltar à universidade para cursar o doutorado, por ter paciência para me orientar na fase da vida em que me encontro, por ter me ensinado com maestria muito além da química analítica e pela amizade que construímos, que com certeza perdurará. Com seu exemplo de dedicação, trabalho árduo, entrega aos alunos, e profissionalismo, o professor César dá exemplo de como ser um docente, um pesquisador, e é meu espelho profissional.

Ao Instituto Federal do Paraná (IFPR), Campus Assis Chateaubriand, que me liberou durante quatro anos em licença para pós-graduação para cursar o doutorado em química. Sem este apoio institucional, não teria sido possível.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelo espaço concedido. Foi nesta instituição que estudei por 10 anos e me formei como profissional.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação, pela paciência, exemplo profissional, e por todo conhecimento transmitido, em especial ao professor Roberto de Matos e ao professor Luiz Henrique Dall'Antonia por todas as discussões e conversas científicas acerca do vanadato de bismuto, e por todo apoio na realização desta tese. Agradeço também a professora Roberta Antigo Medeiros, por permitir que eu desenvolvesse meu projeto de doutorado utilizando parte de sua infraestrutura, pelas discussões científicas e pelo apoio na realização desta tese

Ao Laboratório de Análise por Raios X (LARX), Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), pelas análises realizadas.

À minha esposa Lorena, por estar sempre ao meu lado, por apoiar minhas decisões, por aguentar os dias em que, mesmo estando perto, ficamos tão longe, por, em grande parte desses quatro anos, não pensar em si, mas em mim, por aceitar se mudar duas vezes de cidade, deixando amigos, família e trabalho para trás, por me amar tanto e se dedicar tanto ao nosso casamento. Você é o meu apoio, meu porto seguro, o amor da minha vida, e a melhor esposa que eu poderia ter.

Aos meus pais, Marcos e Samara, ao meu irmão Vitor, e a todos os meus familiares que sempre me incentivaram a estudar e proporcionaram a estrutura para que eu atingisse meus objetivos.

Aos amigos do LADEMA, GMPC e LAEEM pelo companheirismo, parceria, ajuda mútua e contribuições na execução deste trabalho, em especial a Mayara Araújo pelas conversas científicas que semearam o desenvolvimento desta tese, a Caroline Santana, por ter me auxiliado tanto com o vanadato de bismuto, com análises, interpretações, artigos, discussões, e principalmente por sua paciência e disposição em me ajudar, a Maiyara Prete e Luana Rocha, pelas conversas e apoio científico e parcerias em trabalhos, a Milena Ferreira por todas as conversas, discussões científicas, e parcerias em trabalhos ao longo destes quatro anos, a Luciane Efftting pelas conversas, análises no BET e no HPLC, a Maria Silva, pelas conversas e parcerias em trabalhos, a Beatriz Benuto pelas conversas, discussões científicas e pelo minicurso pessoal de Corel Draw, a Paula Mantovani, pelas conversas e parcerias, e a Luan Camargo, por todas as discussões acerca do vanadato de bismuto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Por fim, e não menos importante, a Fernanda e Guilherme, e a todos os meus amigos de longa data que de alguma maneira contribuíram e participaram da minha trajetória.

A todos vocês, meus eternos agradecimentos!

*Você nunca alcança o sucesso verdadeiro a
menos que você goste do que está fazendo*
Dale Carnegie

RESUMO

GORLA, Felipe Augusto. **Desenvolvimento de plataformas sensoras baseadas em vanadato de bismuto e polímero molecularmente impresso sintetizado sobre nanotubos de carbono para determinação fotoeletroquímica de dopamina**. 2023. 178 f. Tese de Doutorado em Química – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

A dopamina (DA) é um neurotransmissor essencial no corpo humano, com atuação em diversos sistemas fisiológicos. Valores além dos limites de referência desse neurotransmissor em fluidos biológicos, tal como urina, podem indicar diversas desordens neurológicas, e até mesmo tumores cerebrais. Dada a importância de sua determinação, neste trabalho foram desenvolvidas plataformas fotoeletroquímicas baseadas na combinação de vanadato de bismuto (BiVO_4), sintetizado em ambiente hidrotérmico em diferentes condições de pH, com polímeros molecularmente impressos (MIP) sintetizados na superfície de MWCNT usando as estratégias *grafting to* e *grafting from*, visando a determinação de DA em amostra simulada de urina. As técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), e fisiossorção de N_2 foram aplicadas para caracterização do BiVO_4 , do MWCNT e dos nanocompósitos de MIPs e seus respectivos NIPs (polímeros não impressos). Para construção do sensor, um eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi modificado com um filme compósito formado pela deposição via *drop casting* de suspensões dos materiais estudados, contendo 1 mg mL^{-1} de dihexadecil hidrogenofosfato (DHP), preparada em N,N-dimetilformamida. Por meio de estudos da influência do potencial aplicado nos ensaios fotoamperométricos e do tipo, concentração e pH do eletrólito suporte foi possível obter as melhores condições para a análise fotoeletroquímica da DA, as quais foram potencial de + 0,6 V e eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7. Em relação ao sensor fotoeletroquímico, as melhores respostas de fotocorrente foram obtidas empregando o ECV modificado com filme contendo BiVO_4 na fase monoclinica, na concentração $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$, em conjunto com os nanocompósitos MIPs sintetizados com o monômero ácido acrílico (AA) por meio da estratégia de síntese controlada em superfície (MIP-AA-INI) ou síntese por polimerização radicalar livre (MIP-AA-PRL), ambos na concentração $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Os monômeros ácido metacrílico e ácido itacônico também foram avaliados na síntese dos nanocompósitos MIPs e NIPs, porém com desempenho inferior aos sintetizados com AA. As respostas fotoeletroquímicas para a molécula de DA nos sensores modificados com os MIPs foram superiores àquelas obtidas com os respectivos NIPs. O método proposto utilizando o sensor ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL apresentou limite de detecção (LD) de $31,1 \text{ nmol L}^{-1}$, faixa linear de 103,6 a 2500 nmol L^{-1} , e a precisão intra-dia ($n = 6$) e inter-dia ($n = 2$) variou entre 3,6 e 6,7 % e 3,7 e 5,3 %, respectivamente. Com o sensor ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI foram obtidos LD de $2,9 \text{ nmol L}^{-1}$, faixa linear de 9,7 a 150 nmol L^{-1} e a precisão intra-dia e inter dia variou entre 2,2 e 5,1 % e 2,6 e 4,4 %, respectivamente. Por meio da análise competitiva de DA com as moléculas epinefrina, norepinefrina, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido úrico, creatina e ureia foi possível atestar a ausência de interferência e a eficiência da impressão química tanto para o MIP-AA-INI quanto para o MIP-AA-PRL. O método

desenvolvido com ambos os sensores foi aplicado em amostra simulada de urina, sem efeito de matriz.

Palavras-chave: MIP, *grafting*, BiVO₄, sensor fotoeletroquímico, urina sintética.

ABSTRACT

GORLA, Felipe Augusto. **Development of sensing platforms based on bismuth vanadate and molecularly imprinted polymer synthesized onto carbon nanotubes surface for photoelectrochemical determination of dopamine**. 2023. 178 p. Thesis of PhD in Chemistry – Center of Exact Sciences, State University of Londrina, Londrina, 2023.

Dopamine (DA) is an essential neurotransmitter in the human body, playing a role in various physiological systems. Values beyond the reference limits of this neurotransmitter in biological fluids, such as urine, can indicate various neurological disorders, and even brain tumors. Given the importance of its determination, photoelectrochemical platforms based on the combination of bismuth vanadate (BiVO_4), synthesized in a hydrothermal environment under different pH conditions, with molecularly imprinted polymers (MIP) synthesized onto MWCNT surface using the grafting to and grafting from strategies, aiming at the determination of dopamine (DA) in a simulated urine sample was developed in this study. X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRE), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and physisorption of N_2 were applied to characterize the BiVO_4 , the MWCNT, the MIPs nanocomposites, and their respective NIPs (non-imprinted polymers). The sensor was built by the modification of a glassy carbon electrode (GCE) with a composite film formed by the deposition, via drop casting, of suspensions containing the studied materials, dihexadecyl hydrogen phosphate (DHP) at 1 mg mL^{-1} , and prepared in *N,N*-dimethylformamide. Through studies of the influence of the applied potential in photoamperometric analysis, and the type, concentration, and pH of the support electrolyte, it was possible to achieve the best conditions for the photoelectrochemical analysis of DA, which were a potential of 0.6 V and phosphate buffer 0.1 mol L^{-1} pH 7 as support electrolyte. Regarding the photoelectrochemical sensor, the best photocurrent responses were obtained using the GCE modified with a film containing monoclinic BiVO_4 , at a concentration of 3.5 mg mL^{-1} , and the nanocomposites MIPs synthesized with the acrylic acid (AA) monomer through the surface-controlled strategy (MIP-AA-INI) or synthesis by free radical polymerization (MIP-AA-PRL), both at a concentration of 0.1 mg mL^{-1} . The methacrylic acid and itaconic acid monomers were also evaluated in the synthesis of MIPs and NIPs nanocomposites, but with lower performance than those synthesized with AA. The photoelectrochemical responses for dopamine in sensors modified with MIPs were higher when compared to those obtained with the respective NIPs. The proposed method using the ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL sensor showed a limit of detection (LD) of 31.1 nmol L^{-1} , a linear range of 103.6 to 2500 nmol L^{-1} , and intra-day ($n = 6$) and inter-day ($n = 2$) ranges between 3.6 and 6.7% and 3.7 and 5.3% , respectively. Using the ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI sensor, the LD was 2.9 nmol L^{-1} , the linear range was 9.7 up to 150 nmol L^{-1} , and the intra-day and inter-day precision varied between 2.2 and 5.1% and 2.6 and 4.4% , respectively. Through the competitive analysis of DA with epinephrine, norepinephrine, ascorbic acid, citric acid, uric acid, creatine, and urea, it was possible to attest the absence of interference in analysis and the efficient chemical impression both for the MIP-AA-INI and for the MIP-AA-PRL. The method developed with both sensors was applied to a simulated urine sample, without

matrix interference.

Key-words: MIP, grafting, BiVO₄, photoelectrochemical sensor, synthetic urine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da biossíntese da DA	22
Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo de funcionamento de um sensor PEC	29
Figura 3 – Representação esquemática da síntese de BiVO_4 precedido pela eletrodeposição de BiOI	32
Figura 4 – Representação esquemática da formação de um MIP	36
Figura 5 – Estrutura de monômeros funcionais empregados na síntese de MIPs....	37
Figura 6 – Etapas da polimerização em meio homogêneo (PMH), envolvendo o monômero ácido acrílico e o iniciador radicalar 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) ..	38
Figura 7 – Representação esquemática de uma reação de polimerização radicalar livre (PRL), envolvendo MWCNT modificados com viniltrimetoxisilano, o monômero ácido acrílico e o iniciador radicalar AIBN	40
Figura 8 – Representação de uma reação de polimerização por PRC-INIFERTER, sendo que R representa grupos funcionais, e R^\bullet o radical ativo, e exemplo de uma polimerização por PRC envolvendo MWCNT modificados com um reagente INIFERTER, e o monômero ácido.....	42
Figura 9 – Representação esquemática adaptada da síntese de TiO_2/WO_3 molecularmente impresso por Luo e colaboradores.....	44
Figura 10 – Representação esquemática adaptada da síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ molecularmente impresso por Xu e colaboradores	45
Figura 11 – Representação esquemática adaptada da síntese de TiO_2 molecularmente impresso na superfície de Fe_3O_4 modificado com uma camada de carbono e construção de um sensor PEC por Zhang e colaboradores	47
Figura 12 – Representação esquemática adaptada da síntese do preparo de um sensor PEC por Zhang e colaboradores	49
Figura 13 – Representação esquemática adaptada da síntese de $\text{MIPs}@\text{TiO}_2\text{-C}$ por Zhang e colaboradores	52
Figura 14 – Representação esquemática do sistema fotoeletroquímico	59
Figura 15 – Representação esquemática da síntese do vanadato de bismuto	63
Figura 16 – Representação esquemática da oxidação do MWCNT, da modificação com 3-CPTMS e DDTC, e da síntese PRC-INIFERTER.....	65
Figura 17 – Representação esquemática da oxidação do MWCNT, da modificação com VTMS, e da síntese PRL	66

Figura 18 – Representação esquemática da síntese PMH.....	67
Figura 19 – Difratogramas de raios X para as amostras de BiVO ₄ . Condições: configuração de Bragg-Brentano, sob radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em 2θ entre 10 e 55°, passo de tempo de 3,0 s por ponto e passo angular de 0,02°	71
Figura 20 – Imagens de MEV na ampliação 30000x para os materiais VB-1, VB-2 e VB-3	75
Figura 21 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis para os BiVO ₄ sintetizados	76
Figura 22 – Gráficos da função modificada de Kubelka-Munk versus energia	77
Figura 23 – Espectro de absorção da lâmpada Xênon.....	78
Figura 24 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os BiVO ₄ sintetizados.....	79
Figura 25 – Imagens de MEV na ampliação 30000x para MWCNT, MWCNT _{ox} , MWCNT-3-CPTMS e MWCT-DDTC	81
Figura 26 – Imagens de MEV com aumento de 30000x para os nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER.....	82
Figura 27 – Imagens de MET com aumento de 100000x para os nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER.....	83
Figura 28 – Imagens de MEV com aumento de 30000x para o MWCNT-VTMS e MEV (30000x). MET (100000x) para o MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL	84
Figura 29 – Imagens de MET com aumento de 100000x para os nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL	85
Figura 30 – Imagens de MEV com aumento de 30000x para o MIP-AA-PMH e NIP-AA-PMH	86
Figura 31 – Espectros de FT-IR de MWCNT, MWCNT _{ox} , MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC.	87
Figura 32 – Espectros de FT-IR dos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER sintetizados com os monômeros AA, MAA e ItA.....	88
Figura 33 – Espectros de FT-IR de MWCNT _{ox} e MWCNT-VTMS.	89
Figura 34 – Espectros de FT-IR do MIP-AA-PRL e do NIP-AA-PRL	90
Figura 35 – Espectros de FT-IR do MIP-AA-PMH e do NIP-AA-PMH	91
Figura 36 – (a) TGA e (b) DTG dos materiais MWCNT, MWCNT _{ox} , MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min ⁻¹ , fluxo N ₂ 20 mL min ⁻¹	93
Figura 37 – (a) TGA e (b) DTG dos nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER.	

Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹..... 95

Figura 38 – (a) TGA e (b) DTG do MWCNT-VTMS e dos nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹..... 97

Figura 39 – (a) TGA e (b) DTG dos materiais MIP-AA-PMH e NIP-AA-PMH. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹..... 99

Figura 40 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para MWCNT_{ox} MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC..... 102

Figura 41 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os nanocompósitos MIP-AA-INI e NIP-AA-INI..... 103

Figura 42 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os nanocompósitos MIP-MAA-INI e NIP-MAA-INI..... 104

Figura 43 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os nanocompósitos MIP-ItA-INI e NIP-ItA-INI 105

Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para o MWCNT-VTMS e para os nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL 106

Figura 45 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os materiais MIP-AA-PMH e NIP-AA-PMH 107

Figura 46 – (a) Voltamogramas cíclicos de DA em ECV após exposição à luz Xênon. (b) sinal de corrente de pico anódico para a DA em diferentes tempos após exposição à luz Xênon. Condições: [DA] 10,0 μmol L⁻¹; eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6; faixa de potencial de 0 a 0,5 V; velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. 108

Figura 47 – Valores de fotocorrente em função do potencial aplicado para a detecção fotoeletroquímica de DA. Condições: [DA] 10,0 μmol L⁻¹; eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ 109

Figura 48 – Valores de fotocorrente em função do pH para a detecção fotoeletroquímica de DA. Condições: [DA] 10,0 μmol L⁻¹; eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ 110

Figura 49 – Valores de fotocorrente obtidos para DA em função da concentração de VB-3 na suspensão modificadora do ECV. Condições: [DA] = 10,0 μmol L⁻¹, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6, E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 111

Figura 50 – Fotoamperogramas obtidos para DA em função da fase cristalina do BiVO₄. Condições: [DA] = 10,0 μmol L⁻¹, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6, E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 112

- Figura 51** – Fotoamperogramas obtidos para DA em ECV/BiVO₄ 3,5 mg mL⁻¹ e ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox} em diferentes concentrações de MWCNT_{ox}. Condições: [DA] = 10,0 µmol L⁻¹, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6, E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 114
- Figura 52** – Fotoamperogramas de DA em ECV modificado com filme de BiVO₄ 3,5 mg mL⁻¹, contendo MIPs e NIPs PRC-INIFERTER, todos 0,1 mg mL⁻¹. Condições: [DA] = 10,0 µmol L⁻¹, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6, E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 115
- Figura 53** – Fotoamperogramas de DA em ECV modificado com filme de BiVO₄ 3,5 mg mL⁻¹, contendo os MIPs e NIPs PRL e PMH, todos 0,1 mg mL⁻¹. Condições: [DA] = 10,0 µmol L⁻¹, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6, E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 116
- Figura 54** – Imagens de MET na ampliação de 25000x para as suspensões de BiVO₄ sem e com MWCNT_{ox} e MIPs e NIPs PRC-INIFERTER, PRL e PMH 117
- Figura 55** – Representação esquemática da superfície do ECV modificado com filme de BiVO₄ fisicamente associado aos nanocompósitos MIP-AA-INI ou MIP-AA-PRL e mecanismo de oxidação da DA sob exposição à luz visível 118
- Figura 56** – Voltamogramas cíclicos de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em diferentes velocidades de varredura para o ECV, ECV/BiVO₄, ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox}, ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: eletrólito KCl 1,0 mol L⁻¹; faixa de potencial de -0,2 a 0,8 V 120
- Figura 57** – Corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o ECV, ECV/BiVO₄, ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox}, ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 1 mmol L⁻¹; eletrólito KCl 1,0 mol L⁻¹ 121
- Figura 58** – Diagramas de Nyquist para ECV modificado com filme de BiVO₄ e filmes de MWCNT_{ox} e dos MIPs e NIPs em conjunto com BiVO₄. Inserido: Aproximação em regiões de alta frequência. Condições: faixa de frequência 0,1 Hz a 100 kHz, com 7 pontos por década, E_{ac} = 0,01 V e E_{dc} = potencial de meia onda 122
- Figura 59** – Valores de fotocorrente em função do potencial aplicado para a detecção fotoeletroquímica de DA empregando o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: [DA] 10,0 µmol L⁻¹; eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ 124
- Figura 60** – Relação entre pH e os valores de fotocorrente para DA 10,0 µmol L⁻¹ usando ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 125
- Figura 61** – Relação entre tipo de eletrólito e os valores de fotocorrente para DA 10,0 µmol L⁻¹ usando ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 126
- Figura 62** – Relação entre concentração do eletrólito e os valores de fotocorrente para DA 10,0 µmol L⁻¹ usando ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s 127
- Figura 63** – Voltamogramas cíclicos de DA nas concentrações 75 nmol L⁻¹ e 10,0 µmol

L⁻¹ em (a) ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e (b) ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Condições: eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7; faixa de potencial de -0,2 a 0,5 V; velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ 128

Figura 64 – (a) Fotoamperogramas (branco subtraído) obtidos para DA nas concentrações 9,7, 30, 50, 75, 100, 125 e 150 nmol L⁻¹. (b) Curva analítica para DA utilizando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s..... 129

Figura 65 – (a) Fotoamperogramas (branco subtraído) obtidos para DA nas concentrações 103,6, 400, 800, 1200, 1800 e 2500 nmol L⁻¹. (b) Curva analítica para DA utilizando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 130

Figura 66 – Estrutura química da DA e das moléculas selecionadas como possíveis interferentes 136

Figura 67 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 138

Figura 68 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 139

Figura 69 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 140

Figura 70 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 141

Figura 71 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 75 nmol L⁻¹ e (b) 150 nmol L⁻¹, e na presença de NEPI nas concentrações (c) 75 nmol L⁻¹ e (d) 150 nmol L⁻¹ usando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 148

Figura 72 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 75 nmol L⁻¹ e (b) 150 nmol L⁻¹, e na presença de NEPI nas concentrações (c) 75 nmol L⁻¹ e (d) 150 nmol L⁻¹ usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 149

Figura 73 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 800 nmol L⁻¹ e (b) 1600 nmol L⁻¹, e na presença de NEPI nas concentrações (c) 800 nmol L⁻¹ e (d) 1600 nmol L⁻¹ usando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 150

Figura 74 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 800 nmol L⁻¹ e (b) 1600 nmol L⁻¹, e na presença de NEPI nas concentrações (c) 800 nmol L⁻¹ e (d) 1600 nmol L⁻¹ usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s. 151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais poliméricos sintetizados neste trabalho com sua respectiva estratégia de síntese e reagentes precursores	69
Tabela 2 – Fases cristalinas, parâmetros de rede, volume de cela unitária (V_{cela}) e tamanho de cristalito (D) para os BiVO_4 sintetizados pelo método hidrotérmico. χ^2 é o fator de qualidade do refinamento.....	72
Tabela 3 – Área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{TP}) e diâmetro médio de poros (D_{MP}) do VB-1, VB-2 e VB-3	80
Tabela 4 – Área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{TP}) e diâmetro médio de poros (D_{MP}) dos polímeros sintetizados e seus precursores	100
Tabela 5 – Área eletroativa e resistência a transferência de carga (R_{TC}) para ECV, ECV/ BiVO_4 , ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MWCNT}_{\text{ox}}$, ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$, ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-INI}$, ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-PRL}$ e ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-PRL}$	123
Tabela 6 – Parâmetros analíticos para a determinação fotoamperométrica de DA	131
Tabela 7 – Comparação entre vários sensores para determinação fotoeletroquímica de DA	132
Tabela 8 – Precisão intra-dia e inter-dia para o método proposto com o sensor fotoeletroquímico ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$	134
Tabela 9 – Precisão intra-dia e inter-dia para o método proposto com o sensor fotoeletroquímico ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-PRL}$	134
Tabela 10 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$, e suas porcentagens de recuperação	142
Tabela 11 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-INI}$, e suas porcentagens de recuperação	143
Tabela 12 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-PRL}$, e suas porcentagens de recuperação	144
Tabela 13 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-PRL}$, e suas porcentagens de recuperação	145
Tabela 14 – Concentração de DA na presença e ausência de EPI e NEPI nas concentrações 75 nmol L^{-1} e 150 nmol L^{-1} empregando os sensores ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$ e ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-INI}$, e suas porcentagens de recuperação	152
Tabela 15 – Concentração de DA na presença e ausência de EPI e NEPI nas	

concentrações 800 nmol L^{-1} e 1600 nmol L^{-1} empregando os sensores ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL e ECV/ BiVO_4 /NIP-AA-PRL, e suas porcentagens de recuperação 153

Tabela 16 – Porcentagem de recuperação de DA em amostra de urina sintética em ensaios de adição e recuperação, e determinação fotoeletroquímica empregando os sensores ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI e ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL 154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
AAsc	Ácido ascórbico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Ácido cítrico
AU	Ácido úrico
CREA	Creatina
DA	Dopamina
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	Difração de raios X
e ⁻	Elétron
e ⁻ /h ⁺	Par elétron-lacuna
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
ECV/BIVO ₄	Eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de vanadato de bismuto
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ELISA	Ensaio de imunoabsorção enzimática (do inglês, <i>enzyme-linked immunosorbent assay</i>)
EPI	Epinefrina
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina
FTO	Eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com fluor (do inglês, <i>fluorine doped tin oxide coated glass</i>)
h ⁺	Lacuna
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, <i>high performance liquid chromatography</i>)
ItA	Ácido Itacônico
ItA	Ácido itacônico (do inglês, <i>itaconic acid</i>)

ITO	Vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (do inglês, <i>tin indium oxide coated glass</i>)
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada (do inglês, <i>international union of pure and applied chemistry</i>)
LARX	Laboratório de análises por técnicas de raios X
LMEM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
MAA	Ácido metacrílico
MAA	Ácido metacrílico (do inglês, <i>methacrylic acid</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP	Polímero molecularmente impresso (do inglês, <i>molecularly imprinted polymer</i>)
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês, <i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
NEPI	Norepinefrina
NIP	Polímero não impresso (do inglês, <i>non-imprinted polymer</i>)
PEC	Fotoeletroquímico (do inglês, <i>photoelectrochemical</i>)
QDG	<i>Quantum dots</i> de grafeno
QDG	<i>Quantum dots</i> de grafeno
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, <i>relative standard deviation</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>thermogravimetric analysis</i>)
TRIM	Trimetilopropano trimetacrilato
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Região entre ultravioleta e visível no espectro eletromagnético
VB	Vanadato de bismuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS E VANADATO DE BISMUTO	28
2.2	TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO QUÍMICA E POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS (MIP).....	35
2.3	ESTRATÉGIAS DE IMPRESSÃO EM SUPERFÍCIE: IMOBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS EM MWCNT	39
2.4	SENSORES FOTOELEROQUÍMICOS CONSTRUÍDOS COM MATERIAIS QUIMICAMENTE IMPRESSOS	43
3	OBJETIVOS.....	55
3.1	OBJETIVO GERAL.....	55
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
4	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS.....	57
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	57
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	58
4.2.1	Medidas Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.....	58
4.2.2	Difração de Raios X	59
4.2.3	Espectroscopia de Reflectância Difusa	59
4.2.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	60
4.2.5	Análise Térmica.....	60
4.2.6	Análises Morfológicas	60
4.2.7	Análises Texturais por Fisiossorção de N ₂	61
4.2.8	Análises Cromatográficas	61
4.3	SÍNTESE DO VANADATO DE BISMUTO.....	62
4.4	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA DA.....	63
4.4.1	Oxidação e Modificação dos MWCNT.....	63
4.4.2	Síntese do Nanocompósito por Polimerização Radicalar Controlada (PRC-	

	INIFERTER).....	64
4.4.3	Síntese do Nanocompósito por Polimerização Radicalar Livre (PRL).....	66
4.4.4	Síntese por Polimerização em Meio Homogêneo (PMH).....	67
4.4.5	Materiais Poliméricos, Estratégias de Síntese e Reagentes Precursores .	68
4.5	PREPARAÇÃO DO SENSOR FOTOELETROQUÍMICO	70
4.6	PREPARAÇÃO E ANÁLISE DA AMOSTRA DE URINA SINTÉTICA	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO BiVO ₄	71
5.1.1	Estrutura e Morfologia do BiVO ₄	71
5.1.2	Propriedades Ópticas do BiVO ₄	75
5.1.3	Análise Textural – Fisiossorção de N ₂	78
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.....	80
5.2.1	Características Morfológicas	80
5.2.1.1	Nanotubos de carbono e nanocompósitos sintetizados por polimerização radicalar controlada (PRC-INIFERTER).....	80
5.2.1.2	Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar livre (PRL).....	84
5.2.1.3	Polímeros sintetizados em meio homogêneo.....	85
5.2.2	Espectroscopia FT-IR.....	86
5.2.2.1	Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar controlada (PRC-INIFERTER).....	86
5.2.2.2	Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar livre (PRL).....	89
5.2.2.3	Polímeros sintetizados em meio homogêneo.....	91
5.2.3	Análises Termogravimétricas	92
5.2.3.1	Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar controlada (PRC-INIFERTER).....	92
5.2.3.2	Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar livre (PRL).....	96
5.2.3.3	Polímeros sintetizados em meio homogêneo.....	98
5.2.4	Análises Texturais - Fisiossorção N ₂	100
5.3	FOTODEGRADAÇÃO DA DA FRENTE À EXPOSIÇÃO À LUZ XENON.....	107
5.4	INFLUÊNCIA DO POTENCIAL APLICADO E DO PH NA DETECÇÃO	

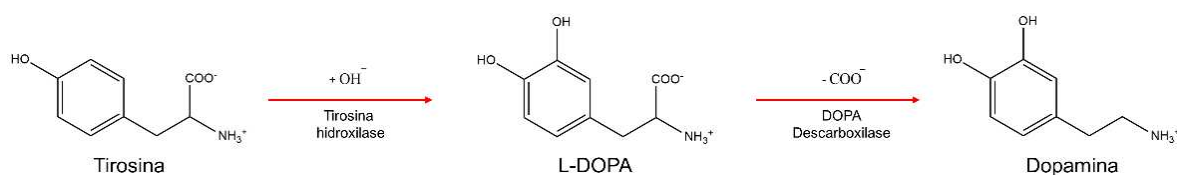
	FOTOELETROQUÍMICA DE DA EM ECV/BiVO ₄	108
5.5	INFLUÊNCIA DA FASE CRISTALINA E CONCENTRAÇÃO DO BiVO ₄ NA COMPOSIÇÃO DA SUSPENSÃO	111
5.6	INCORPORAÇÃO DE MWCNT _{ox} NA SUSPENSÃO CONTENDO BiVO ₄	113
5.7	INCORPORAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS MIPs E NIPs SINTETIZADOS NA SUSPENSÃO CONTENDO BiVO ₄	114
5.8	ÁREA ELETROATIVA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	118
5.9	INFLUÊNCIA DO POTENCIAL, PH, TIPO E CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO NA DETECÇÃO FOTOAMPEROMÉTRICA DE DA EM ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-INI.....	124
5.10	PERFIL VOLTAMÉTRICO DA DA EM ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-INI E ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-PRL	128
5.11	CURVAS E PARÂMETROS ANALÍTICOS	128
5.12	ESTUDO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES	135
5.13	APLICAÇÃO DO MÉTODO DESENVOLVIDO COM OS SENSORES ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-INI E ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-PRL.....	154
6	CONCLUSÃO	155
	REFERÊNCIAS.....	157

1 INTRODUÇÃO

A dopamina (DA), 2-(3,4-diidroxifenil)etilamina, é uma das moléculas do grupo das catecolaminas, assim como a epinefrina e a norepinefrina. É considerada um dos neurotransmissores mais importantes do corpo humano, com atuação no sistema nervoso central, renal e hormonal (MAO et al., 2011; QIAN et al., 2014; ZHANG et al., 2016a). No organismo, a DA tem papel importante nas funções neurais, no controle endócrino, respiratório e locomotivo, no mecanismo de percepção e recompensa, e participa de diversos processos fisiológicos e fisiopatológicos modulados por seu nível nos tecidos cerebrais (LULIŃSKI et al., 2007). Como medicamento, é utilizada como agente vasoconstritor e hipertensor, e no tratamento da depressão (AYDIN; BULDUK, 2020; CHAKRAVARTHY et al., 2018; WHITTON et al., 2020; ZHANG et al., 2016a).

A síntese da DA ocorre naturalmente nos neurônios a partir da tirosina, que é hidroxilada pela enzima tirosina hidroxilase, formando a L-DOPA. Em sequência, esta molécula é descarboxilada, por ação da enzima dopa carboxilase, formando a DA, que então é armazenada nas vesículas dos terminais pré-sinápticos (DAUBNER; LE; WANG, 2011; WANG; SUNG; CHUNG, 2017). Na Figura 1 são apresentadas, resumidamente, as etapas da biossíntese da DA.

Figura 1 – Etapas da biossíntese da DA



Fonte: Autoria própria, 2023. Moléculas construídas com o *software* ACD/ChemSketch 2021.2.1

Durante a sinapse, ao receber um impulso elétrico, as vesículas sinápticas se direcionam para a extremidade do neurônio (pré-sináptico), liberando a DA na fenda sináptica. Uma vez liberada e disponível na fenda, a DA se liga à receptores dopaminérgicos na membrana do neurônio receptor (pós-sináptico), desencadeando uma série de reações biológicas, tais como liberação de íons e liberação e inibição de enzimas. Após o estímulo, a DA é novamente captada pelo

neurônio pré-sináptico por meio de proteínas transportadoras de DA (BAMFORD; WIGHTMAN; SULZER, 2018).

A DA pode estar presente em vários tecidos e fluidos do organismo. Em amostras de plasma, por exemplo, sua concentração normal pode variar entre 0,04 e 4,50 nmol L⁻¹ (PLUTO; BÜRGER, 1988), enquanto na urina, pode ser encontrada na faixa de 0,42 a 2,61 µmol L⁻¹ (THOMAS et al., 2008). Valores além dos limites de referência de DA no organismo podem estar associados ao vício em drogas e à diferentes desordens, tais como esquizofrenia, depressão, hiperatividade, epilepsia, doenças do coração, como hipertensão arterial, cardiotoxicidade e infarto no miocárdio, síndrome de Tourette e até o mal de Parkinson (ARUMUGASAMY; GOVINDARAJU; YUN, 2020; CHEN et al., 2017b; GAO et al., 2016; GRACE, 2016; HOWES et al., 2017; LE HERON et al., 2018; LIU et al., 2019; POST; SULZER, 2021; TIWARI et al., 2011). A detecção de alterações nos valores normais de DA em amostras biológicas é de suma importância para o diagnóstico e tratamento precoces. Em amostras de urina, a detecção de DA pode ser uma estratégia utilizada para a identificação antecipada dessas desordens neurológicas e até de tumores cerebrais, como feocromocitoma e neuroblastoma (PRADO et al., 2019).

Diversos métodos analíticos são reportados para detecção de DA, citando-se, por exemplo, dispositivos microfluídicos baseados em papel (LIU et al., 2019), espectrofotometria UV-Vis (FRAISSE et al., 2002) e de fluorescência (TAMMINA et al., 2019), eletroforese (WANG et al., 2000), quimioluminescência (LIU et al., 2007), ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA, do inglês *enzyme-linked immunosorbent assay*) (KIM et al., 2008), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) (CHEN; SHI; LIU, 2003; FERRY et al., 2014; ZHANG et al., 2016a), detecção eletroquímica (FARAJIKHAH et al., 2019) e fotoeletroquímica (WANG et al., 2020).

Os métodos baseados em ELISA e HPLC são os mais usuais para a determinação de DA, mas apresentam desvantagens como a geração de resíduos orgânicos, necessidade de etapas elaboradas de preparo de amostra, equipamentos específicos, elevado tempo de análise, além de serem inviáveis em análise *in situ*. Os métodos eletroanalíticos têm sido amplamente empregados para contornar estas limitações, uma vez que a DA é eletroativa e facilmente oxidável, mesmo em eletrodos convencionais (HADI; ROUHOLLAHI, 2012; HUANG et al., 2008). Entretanto, a detecção individual ou simultânea desta molécula é prejudicada pela baixa

detectabilidade em concentrações reduzidas (HUANG et al., 2008), possibilidade de sobreposição de picos de oxidação da DA com ácido ascórbico e ácido úrico (O'NEILL, 1994; QIAN et al., 2014), presentes em fluidos biológicos, e pela possibilidade de passivação do eletrodo por subprodutos de oxidação (SAFAVI et al., 2006).

Neste sentido, os sensores fotoeletroquímicos (PEC, do inglês *photoelectrochemical*) têm recebido uma atenção considerável nos últimos anos como uma alternativa promissora, pois mantém as características intrínsecas dos métodos eletroanalíticos, tais como baixo custo instrumental, resposta rápida, possibilidade de portabilidade, além de conferir baixos limites de detecção em face do material fotoativo utilizado na confecção do eletrodo (HE et al., 2020; PENG et al., 2018; ZHAO; XU; CHEN, 2014).

A escolha do material fotoativo é primordial para o bom desempenho do sensor, pois seu desempenho depende, principalmente, da energia de *band gap* do material semicondutor. Neste sentido, o vanadato de bismuto (BiVO_4) é um semicondutor do tipo *n* bastante promissor para a construção de sensores PEC. Na fase monoclínica, esse semicondutor apresenta fotoatividade quando excitado com fótons na região visível, uma vez que sua energia de *band gap* é de aproximadamente 2,4 eV (TAN; AMAL; NG, 2017; YU et al., 2019).

Na literatura são reportados trabalhos empregando o BiVO_4 , associado ou não com outros materiais, na construção de sensores PEC para diversos analitos, tais como paracetamol (ARAÚJO et al., 2021), peróxido de hidrogênio (YU et al., 2017), nitrito (RIBEIRO et al., 2015), glicose (WANG et al., 2019), ácido ascórbico (LI et al., 2019a), diclofenaco (PRADO et al., 2018), estreptomicina (OKOTH; YAN; ZHANG, 2017), estradiol (FENG et al., 2020) e DA (PRADO et al., 2019).

Apesar do BiVO_4 apresentar incrementos na detectabilidade de sensores fotoeletroquímicos, o material fotoativo não apresenta seletividade, o que pode dificultar sua utilização para a determinação de DA, principalmente em amostras biológicas, uma vez que esta molécula coexiste com níveis elevados de ácido úrico e ácido ascórbico, e com outras moléculas do grupo das catecolaminas (epinefrina e norepinefrina), as quais tem seus potenciais de oxidação relativamente próximos ao da DA em eletrodos convencionais (PRASAD et al., 2011).

De maneira alternativa, a tecnologia de impressão química pode ser utilizada com fins de aprimorar a seletividade e a sensibilidade, tanto quando empregada na síntese do material fotoativo, quanto em sua associação com outros

materiais quimicamente impressos. Esta tecnologia, de maneira geral, consiste na síntese de materiais na presença de um analito alvo, também chamado molécula molde (HUTCHINS, 2018; MURRAY; ÖRMECI; LAI, 2016; TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005a). Após a polimerização, a molécula molde é removida, e o sítio específico fica disponível para religação (MURRAY; ÖRMECI; LAI, 2016).

Neste sentido, Lahav e colaboradores (LAHAV et al., 2001) propuseram um fotossensor para ácidos cloroaromáticos utilizando um filme de TiO_2 molecularmente impresso na presença de ácido 4-clorofenoxiacético e ácido 2,4-diclorofenoxiacético, obtendo em suas análises limites de detecção de $500,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Chen e colaboradores (CHEN; CHEN, 2004) sintetizaram, via sol-gel, TiO_2 molecularmente impresso para detecção seletiva de α -ciclodextrina por espectrometria de massas, enquanto Feng e colaboradores (FENG; LIU; HU, 2004) propuseram um sensor baseado em um filme de TiO_2 molecularmente impresso para ácido L-glutâmico por deposição em fase líquida, que apresentou boa sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade para a molécula molde.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam a tecnologia de impressão química em TiO_2 , uma vez que durante a síntese é possível formar complexos entre os precursores de titânio e possíveis moléculas molde, ou explorar as terminações -OH formadas nas reações de hidrólise desses precursores durante a síntese, que podem interagir com a molécula molde por interações eletrostáticas, de van der Waals, ou ligação de hidrogênio.

Em relação ao BiVO_4 , o trabalho de Li e colaboradores (LI et al., 2021) discute sobre a síntese de BiVO_4 quimicamente impresso com rodamina B, e aplicação deste material para a degradação de poluentes. Porém, os pesquisadores não apresentam nenhuma proposta analítica neste trabalho.

O fato de apenas um trabalho ser reportado na literatura explorando a impressão química em BiVO_4 pode ser atribuído aos seus precursores e intermediários de síntese não apresentarem interações favoráveis com possíveis moléculas molde (MARTINEZ SUAREZ; HERNÁNDEZ; RUSSO, 2015; RODRIGUES et al., 2020). Neste caso, a seletividade e sensibilidade podem ser aprimoradas por meio da associação, mediante mistura física, do material fotoativo com polímeros molecularmente impressos (MIP, do inglês *molecularly imprinted polymers*). A principal vantagem dessa associação é a possibilidade de utilização de polímeros sintetizados a partir de monômeros funcionais com interações mais específicas com

a molécula molde.

Os MIPs podem ser obtidos por meio de diversas estratégias, sendo a mais empregada, a polimerização em meio homogêneo (PMH). Embora promovam reconhecimento molecular para a molécula molde, os MIPs sintetizados por esta estratégia geralmente possuem propriedades isolantes, dificultando sua aplicação em sistemas eletroquímicos ou fotoeletroquímicos (PRASAD et al., 2010a; SHARMA et al., 2019). Uma forma de contornar esta desvantagem é combinar as propriedades dos MIPs com materiais carbonáceos, tais como os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*), que apresentam propriedades condutoras (REN et al., 2011; ZHANG; LI, 2009), usando estratégias de impressão em superfície.

As duas principais formas de imobilização de MIPs na superfície dos MWCNT são a polimerização radicalar livre (PRL) e a polimerização radicalar controlada em superfície utilizando um reagente INIFERTER (DAI et al., 2015), denominada neste trabalho como PRC-INIFERTER. Embora a estratégia PRL seja a mais comum para o processo de *grafting* de um MIP na superfície dos MWCNT, e resolva a desvantagens dos polímeros *in bulk* em relação à condutividade elétrica (MORETTI et al., 2016b), a utilização da estratégia PRC-INIFERTER pode reduzir consideravelmente a polimerização no seio da solução, promovendo a formação de uma fina camada polimérica na superfície do material carbonáceo (DAI et al., 2015; PATRA et al., 2015). Além disso, os polímeros sintetizados por ambas as estratégias de *grafting* apresentam uma proporção maior de sítios específicos disponíveis, promovendo maior adsorção, maior taxa de transferência de massa e menores tempos de resposta (DAI et al., 2015; MORETTI et al., 2016b).

Na literatura científica, diversos trabalhos reportam a síntese de MIPs, pelas mais variadas estratégias, visando a determinação de DA. (LEI et al., 2014b; LULIŃSKI et al., 2016; WANG et al., 2018c; YANG et al., 2015; ZAIDI, 2018; ZHAO et al., 2020; ZHOU et al., 2015). Também é reportado o desenvolvimento de sensores eletroquímicos e fotoeletroquímicos com este mesmo propósito (HARSINI et al., 2022; KONG et al., 2018a; KRAMPA et al., 2020; MIKHELSON, 2018; PRADO et al., 2019; QIN et al., 2018; WANG et al., 2018b). Contudo, não foram encontrados na literatura trabalhos que discorram sobre a construção de um sensor PEC utilizando da associação de BiVO₄ a um MIP, tampouco sobre a comparação de materiais sintetizados pelas estratégias PMH, PRL e PRC-INIFERTER para a construção desse

sensor.

Destaca-se, portanto, o caráter inovador desta tese, que consiste em investigar as potencialidades da associação das propriedades fotoativas do BiVO_4 com o reconhecimento molecular de MIPs sintetizados com diferentes monômeros e por meio das estratégias PMH, PRL e PRC-INIFERTER na construção de um sensor fotoeletroquímico sensível e seletivo para determinação de DA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS E VANADATO DE BISMUTO

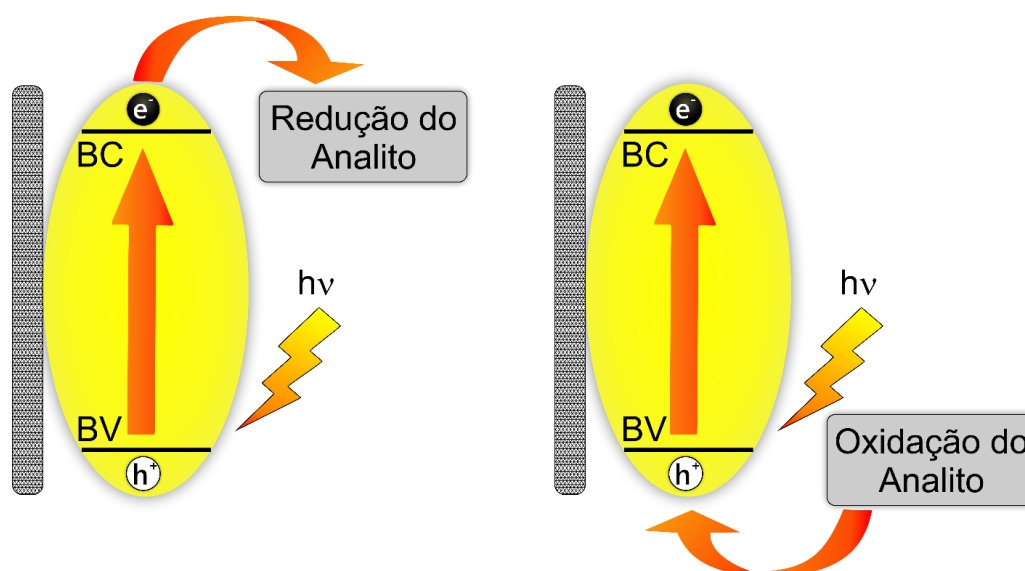
Nos últimos anos os materiais semicondutores, em especial os semicondutores fotoativos, têm recebido destaque devido às suas propriedades físicas e químicas atrativas, e suas diversas possibilidades de aplicação, como por exemplo em tratamento de água, estudos de degradação de substâncias, sínteses orgânicas, células solares, materiais eletródicos para baterias, e sensores fotoeletroquímicos (FERDAOUS et al., 2019; ISAI; SHRIVASTAVA, 2019; LI et al., 2019b; MALATHI et al., 2018; MANO et al., 2015; SUN; ZHANG; XIE, 2020; TAN; AMAL; NG, 2017; TANG et al., 2020; YE et al., 2020; ZHU; ZHOU, 2019).

Um semicondutor é, por definição, um material que possui condutividade elétrica mensurável e diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Esses materiais possuem diferença energética entre as suas bandas de valência (BV) e de condução (BC), denominada banda proibida. A energia correspondente à largura dessa banda proibida é também chamada de energia de *band gap*, e em semicondutores seu valor pode ser considerado baixo, sendo inferior a 4 eV (BACCARO; GUTZ, 2018). Após excitação por alguma fonte externa, seja ela térmica, elétrica, ou no caso dos semicondutores fotoativos, luminosa, elétrons do topo da banda de valência são promovidos para a banda de condução, formando, assim, um elétron (e^-) na banda de condução e uma lacuna (h^+) na banda de valência, conhecido como par elétron-lacuna – e^-/h^+ (TAN; AMAL; NG, 2017). Este par elétron-lacuna é o responsável pelas propriedades únicas dos semicondutores, e por sua ampla aplicação em diferentes áreas (BACCARO; GUTZ, 2018).

Em se tratando dos sensores fotoeletroquímicos, estes têm se mostrado uma alternativa promissora no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos nas mais diversas áreas (ALVES et al., 2016; LIU et al., 2018a; WANG et al., 2014b). Para que o processo fotoeletroquímico ocorra, é necessário um eletrodo modificado ou constituído por um semicondutor fotoativo, uma fonte de excitação luminosa, e uma espécie química capaz de interagir com o sistema recebendo ou fornecendo elétrons, gerando um sinal elétrico (fotocorrente). Assim, o mecanismo de funcionamento de um sensor fotoeletroquímico (representado esquematicamente na Figura 2) se baseia

na capacidade oxidante de uma lacuna ou na capacidade redutora de elétrons (e^-) fotogerados e na transferência de carga entre o analito, o material fotoeletroquimicamente ativo e um eletrodo (HUN et al., 2017). Esta interação do analito com o material fotoativo, seja pela sua oxidação, fornecendo elétrons para as lacunas, ou pela sua redução, recebendo os elétrons fotogerados do material fotoativo, contribui para a redução da taxa de recombinação do par e^-/h^+ , e aumenta o fluxo de carga no sistema (WANG et al., 2014a; WANG; XU; CHEN, 2009).

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo de funcionamento de um sensor PEC



Fonte: Autoria própria, 2023

Como mencionado, o desempenho do sensor PEC é dependente, principalmente, da energia de *band-gap* do semiconductor empregado em seu preparo.

Diversos tipos de semicondutores são citados na literatura para o desenvolvimento de sensores PEC, tais como dióxido de estanho (SnO_2), sulfeto de cádmio (CdS), seleneto de índio e cobre (CuInSe_2), seleneto de cádmio (CdS), dentre outros (GRÄTZEL, 2001; WANG; XU; CHEN, 2009), porém os mais comumente reportados são o TiO_2 (LIU et al., 2018b; PANG et al., 2017; QIN et al., 2018; WANG et al., 2018e) e o ZnO (CHEN et al., 2017a; KONG et al., 2018b; YANG et al., 2017b). Esses materiais apresentam vantagens como baixa toxicidade, custo relativamente baixo, inércia química e fotoestabilidade (WANG et al., 2018a). Embora amplamente empregados, a principal desvantagem desses materiais é a necessidade de fótons de alta energia, correspondente a região ultravioleta do espectro eletromagnético, para

sua excitação, uma vez que o valor de *band gap* tanto para o TiO₂ quanto para o ZnO é de aproximadamente 3,2 eV (≈ 390 nm) (YU et al., 2017).

De maneira alternativa, o vanadato de bismuto (BiVO₄), um semicondutor do tipo *n*, tem se mostrado bastante promissor para a construção de sensores PEC (ARAÚJO et al., 2021; MALATHI et al., 2018; PRADO et al., 2018; TAN; AMAL; NG, 2017), por possuir ausência de toxicidade comprovada, baixo custo relativo, facilidade de síntese, estabilidade em meio aquoso, estabilidade fotoquímica e alta taxa de dispersão em diversos solventes. Sua fotoatividade foi reportada pela primeira vez por Kudo e colaboradores em 1998 (KUDO et al., 1998), que constataram a evolução de gás O₂ em uma solução de AgNO₃ na presença de BiVO₄ sob incidência de luz visível.

O BiVO₄ ocorre naturalmente no mineral pucherita, que apresenta estrutura cristalina do tipo ortorrômbica e, em laboratório, pode ser sintetizado nas fases tetragonal e monoclinica. A fotoatividade do BiVO₄ está diretamente relacionada com sua fase cristalina. Na fase tetragonal, o BiVO₄ apresenta *band gap* de aproximadamente 2,9 eV (≈ 428 nm). Já em sua fase monoclinica, apresenta fotoatividade quando excitado com fótons na região visível, uma vez que sua energia de *band gap* é de aproximadamente 2,4 eV (≈ 516 nm) (TAN; AMAL; NG, 2017; YU et al., 2019). Devido à menor energia de *band-gap* e a possibilidade de excitação com fótons na região do visível, o BiVO₄ na fase monoclinica é considerado o mais fotoativo, sendo o mais reportado na construção de sensores PEC.

O BiVO₄ monoclinico pode ser obtido por diversas estratégias de síntese, tais como a síntese por combustão (AFONSO et al., 2014), síntese em estado sólido-líquido (KUDO; OMORI; KATO, 1999), síntese assistida por micro-ondas (YAN et al., 2015a) síntese por precipitação (SUK JANG; GYU KIM; LEE, 2012), em solução aquosa (XU et al., 2008), via sol-gel (LIU; NAKAMURA; NAKATO, 2005) e síntese em ambiente hidrotérmico (LEI et al., 2014a). Dentre as estratégias citadas, a síntese em ambiente hidrotérmico tem se destacado, pois possibilita trabalhar em temperaturas relativamente baixas e tempos reacionais curtos (LEI et al., 2014a). Além disso, por meio do controle do pH na síntese hidrotérmica, é possível controlar a morfologia e estrutura cristalina dos materiais obtidos (LEI et al., 2014a; ZHANG et al., 2009).

Recentemente, diversos trabalhos foram reportados empregando o BiVO₄ como material fotoativo de sensores PEC. Em 2015, Ribeiro e colaboradores desenvolveram um método empregando um sensor PEC a base de BiVO₄ para a

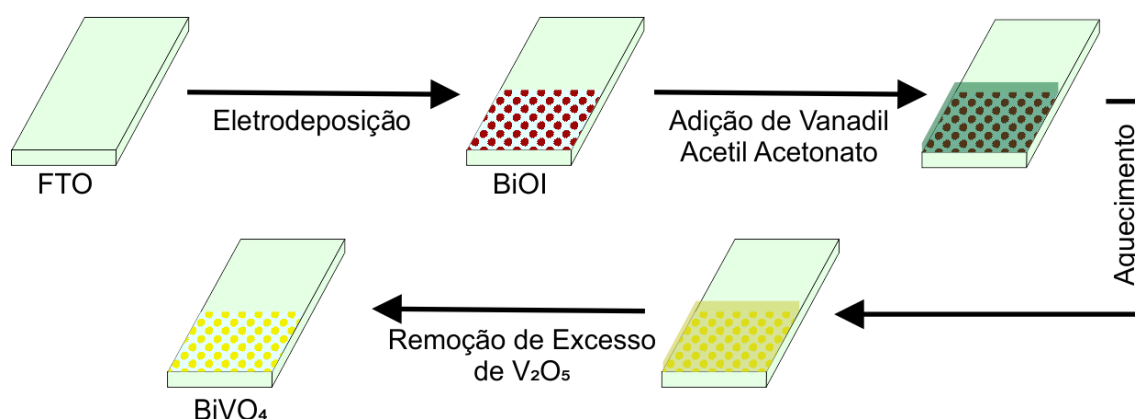
determinação de nitrito (RIBEIRO et al., 2015). Neste trabalho, o BiVO_4 foi sintetizado na fase monoclinica pela deposição de uma mistura de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 previamente dissolvidos em polietilenoglicol (PEG 300) em um substrato de vidro modificado com óxido de estanho dopado com flúor (FTO, *fluor-doped tin oxide*), seguido de calcinação a 500 °C por 1 h em forno mufla. Os autores constataram que o ânion NO_3^- apresentou forte interação com o sensor sob exposição à luz visível, atuando como um coletor de lacunas fotogeradas, mesmo em potenciais reduzidos, e contribuindo para a redução considerável da taxa de recombinação do par elétron-lacuna. O limite de detecção obtido foi de 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e a aplicação do método foi realizada em amostras de água.

Em seu trabalho, Yu e colaboradores sintetizaram microbastões de BiVO_4 em ambiente hidrotérmico (YU et al., 2017). O material, obtido na fase monoclinica, foi suspenso em água, depositado na superfície de um eletrodo FTO, e utilizado para a determinação de H_2O_2 . As lacunas fotogeradas nesse material foram altamente eficazes na captura de elétrons do H_2O_2 , permitindo a análise deste composto em potencial de 0 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,5 mol L^{-1}). Foi obtido limite de detecção de 8,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e o sensor PEC foi empregado para analisar H_2O_2 em amostras de leite. Um detalhe importante a ser mencionado sobre este trabalho é que a ausência de interferência no sinal de fotocorrente do H_2O_2 por alanina, lisina, glicose, ácido ascórbico, ácido láctico, lactose, caseína, ferro (II) e (III), perborato e percarbonato deve ser atribuída ao potencial de 0 V utilizado nas análises fotoamperométricas, e não à uma possível especificidade do BiVO_4 para o H_2O_2 .

Um sensor PEC não enzimático foi preparado por Wang e colaboradores em 2019 para determinação de glicose (WANG et al., 2019). O preparo do sensor a base de BiVO_4 nanoporoso foi iniciado por meio da deposição eletroquímica de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na presença de KI, na superfície de um eletrodo de FTO, formando um filme de oxiodeto de bismuto (BiOI). Na sequência, o reagente vanadil acetilacetato foi adicionado na superfície do eletrodo de FTO, contendo o filme de BiOI eletrodepositado, que foi submetido a aquecimento em forno mufla a 450 °C por 2 horas, formando, termicamente, BiVO_4 , conforme esquema apresentado na Figura 3. O BiVO_4 foi obtido por meio dessa estratégia na fase monoclinica, e apresentou energia de *band-gap* de aproximadamente 2,4 eV, concordante com a literatura. Em relação ao desempenho, o sensor apresentou atividade catalítica,

reprodutibilidade, estabilidade e ausência de interferência por outras moléculas, características estas que permitiram a obtenção de um limite de detecção de $0,13 \mu\text{mol L}^{-1}$, e a determinação glicose em amostras de soro humano.

Figura 3 – Representação esquemática da síntese de BiVO_4 precedido pela eletrodeposição de BiOI



Fonte: Adaptado de Wang e colaboradores, 2019 (WANG et al., 2019)

De modo similar, Li e colaboradores (LI et al., 2019a) também propuseram um sensor fotoeletroquímico não enzimático, preparado por deposição eletroquímica do BiOI com posterior formação do BiVO_4 em um processo de calcinação na presença de vanadil acetilacetato, para determinação de ácido ascórbico. O BiVO_4 , foi obtido na forma do mineral clinobisvanita. Os autores discutem que o ácido ascórbico atuou como um coletor das lacunas foto geradas, reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna, aumentando o sinal de fotocorrente, e como consequência, permitindo atingir limite de detecção de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Outro fato interessante a respeito deste trabalho é que os autores, após o método desenvolvido e validado em laboratório, propuseram sua miniaturização, utilizando uma lâmpada LED de 20 W como fonte de excitação e o registro de sinal, neste dispositivo portátil, realizado por um amperímetro.

Diferente dos outros trabalhos apresentados, que utilizaram eletrodos de FTO como base, no estudo de Araujo e colaboradores (ARAÚJO et al., 2021) foi desenvolvido um sensor construído com um filme de BiVO_4 , obtido na fase monoclinica pela estratégia de síntese por combustão, depositado em um eletrodo de carbono vítreo (ECV). A fonte de excitação na região visível utilizada pelos autores foi uma lâmpada LED comercial, e o analito de interesse foi o paracetamol. Neste estudo foi observado que, na presença de luz, as lacunas (h^+) geradas pela promoção do

elétron (e^-) da banda de valência do BiVO_4 para a banda de condução, interagem com o paracetamol promovendo sua oxidação, resultando num aumento significativo da fotocorrente e em uma diminuição na taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Esta redução na taxa de recombinação é decorrente da polarização do eletrodo, por aplicação de potencial, direcionando os elétrons fotogerados ao sistema eletroquímico, e da oxidação do paracetamol promovida pelas lacunas fotogeradas no BiVO_4 . Foram obtidos valores de 27 e 91 nmol L^{-1} para os limites de detecção e quantificação, respectivamente, e foi possível determinar paracetamol em amostras farmacêuticas sem efeito de matriz.

Além dos trabalhos que empregam o BiVO_4 puro na construção de sensores PEC, a literatura também reúne estudos que utilizam a associação deste semiconductor com outros materiais semicondutores, com materiais carbonáceos, ou ainda sua dopagem com outros metais de transição.

Neste íterim, Prado e colaboradores (PRADO et al., 2019) reportam a utilização do BiVO_4 na fase monoclínica, em conjunto com *quantum dots* de grafeno (QDG), imobilizados na superfície de um eletrodo FTO para a determinação de DA. Os autores observaram que esta associação contribuiu com um aumento de sinal na ordem de 25 % em relação à um eletrodo preparado apenas com BiVO_4 . Este aumento de sinal analítico é atribuído pelos autores a três fatores: ao aumento da área eletroativa do sensor, às características condutoras e eletrocatalíticas dos QDG, e o efeito fotossensibilizante dos QDG sobre o BiVO_4 . Ademais, a utilização dos QDG promoveu aumento na eficiência de transferência de carga no eletrodo e a oxidação da DA forneceu elétrons para as lacunas fotogeradas, diminuindo a taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Neste estudo, foram obtidos limites de detecção e quantificação de 8,2 nmol L^{-1} e 27,3 nmol L^{-1} , respectivamente. A faixa linear de trabalho foi de 36 nmol L^{-1} a 250000 nmol L^{-1} , e o método foi utilizado para determinação de DA em amostras de urina.

No trabalho de OKOTH e colaboradores, um biossensor PEC para estreptomicina é reportado (OKOTH; YAN; ZHANG, 2017). Para a construção desse sensor, um eletrodo de FTO foi modificado, via *drop-casting*, com uma suspensão preparada com grafeno e BiVO_4 dopado com molibdênio (Mo-BiVO_4), sintetizado em ambiente hidrotérmico. Na sequência, o sensor contendo Mo-BiVO_4 e grafeno foi novamente modificado com um aptâmero para estreptomicina. Os autores discorrem que a associação com grafeno aumentou consideravelmente o sinal de fotocorrente,

devido ao aumento na taxa de transferência de carga no sensor. O grafeno, ainda, desempenhou papel crucial na imobilização do aptâmero para estreptomicina através de interações intermoleculares por empilhamento π - π . O método desenvolvido com esse sensor viabilizou a determinação de estreptomicina em amostras de medicamentos veterinários, com limite de detecção de $0,0481 \text{ nmol L}^{-1}$.

A utilização de outros materiais carbonáceos também foi reportada por Prado e colaboradores (PRADO et al., 2018). Os autores propuseram um sensor PEC para determinação de diclofenaco em urina, associando o BiVO_4 ao óxido de grafeno. A associação com óxido de grafeno proporcionou um aumento no valor de fotocorrente da ordem de 4 vezes em relação ao sensor preparado apenas com BiVO_4 , atribuído às propriedades condutoras do material carbonáceo, e conseqüentemente, ao aumento da transferência de carga no sensor. É discutido, também, que a taxa de recombinação do par e^-/h^+ foi suprimida pela captura dos elétrons da oxidação do diclofenaco pelas lacunas fotogeradas no BiVO_4 . O método foi aplicado para determinação do fármaco em amostras de urina, sem interferência de matriz.

Feng e colaboradores (FENG et al., 2020) exploraram a heterojunção entre o BiVO_4 poroso, dopado com molibdênio, sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), além de um aptâmero, como parte da composição de um biossensor PEC para 17β -estradiol. Os autores puderam concluir que a heterojunção promoveu aumento da eficiência de separação de cargas, além de promover uma transferência eletrônica ultrarrápida, inibindo a recombinação dos pares e^-/h^+ .

Isto posto, pode-se dizer que utilização do BiVO_4 na construção de sensores fotoeletroquímicos ainda é um amplo campo a ser explorado. Ficou claro que o BiVO_4 na fase monoclinica é o mais reportado, e que este material pode ser obtido por diversas estratégias de síntese, e que pode ser empregado na construção de sensores PEC visando a determinação de diversos analitos. Deve-se mencionar também que uma das vantagens da síntese em ambiente hidrotérmico, é que, ao final da síntese, o BiVO_4 é obtido na fase desejada, neste caso, a fase monoclinica, eliminando a necessidade de tratamento térmico do material. Fica claro também que a associação do BiVO_4 com outros materiais é vantajosa, pois pode promover aumento de taxa na da transferência eletrônica, redução na taxa de recombinação do par e^-/h^+ , com conseqüente aumento de fotocorrente. Visando conferir seletividade e maior sensibilidade às análises, a tecnologia de impressão química pode ser uma ferramenta interessante. Esta tecnologia é bem descrita na literatura, e bastante

explorada para a construção de sensores (AHMAD et al., 2019; BLANCO-LÓPEZ et al., 2004; LEIBL et al., 2021; TIWARI; PRASAD, 2015; YÁÑEZ-SEDEÑO; CAMPUZANO; PINGARRÓN, 2017).

2.2 TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO QUÍMICA E POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS (MIP)

A tecnologia de impressão química, tem um papel importante no desenvolvimento de novos materiais, quando se trata de melhorias em sensibilidade e seletividade. Suas bases se pautam na mimetização sintética das interações biomoleculares do tipo chave-fechadura, tais como o mecanismo enzima-substrato e/ou antígeno-anticorpo (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005a).

De maneira geral, a tecnologia de impressão química pode ser definida como a construção de sítios de reconhecimento seletivo em materiais poliméricos. Para tanto, um molde é empregado para direcionar a formação estrutural do polímero e, após a remoção desse molde, é formada uma cavidade seletiva (CHEN et al., 2016).

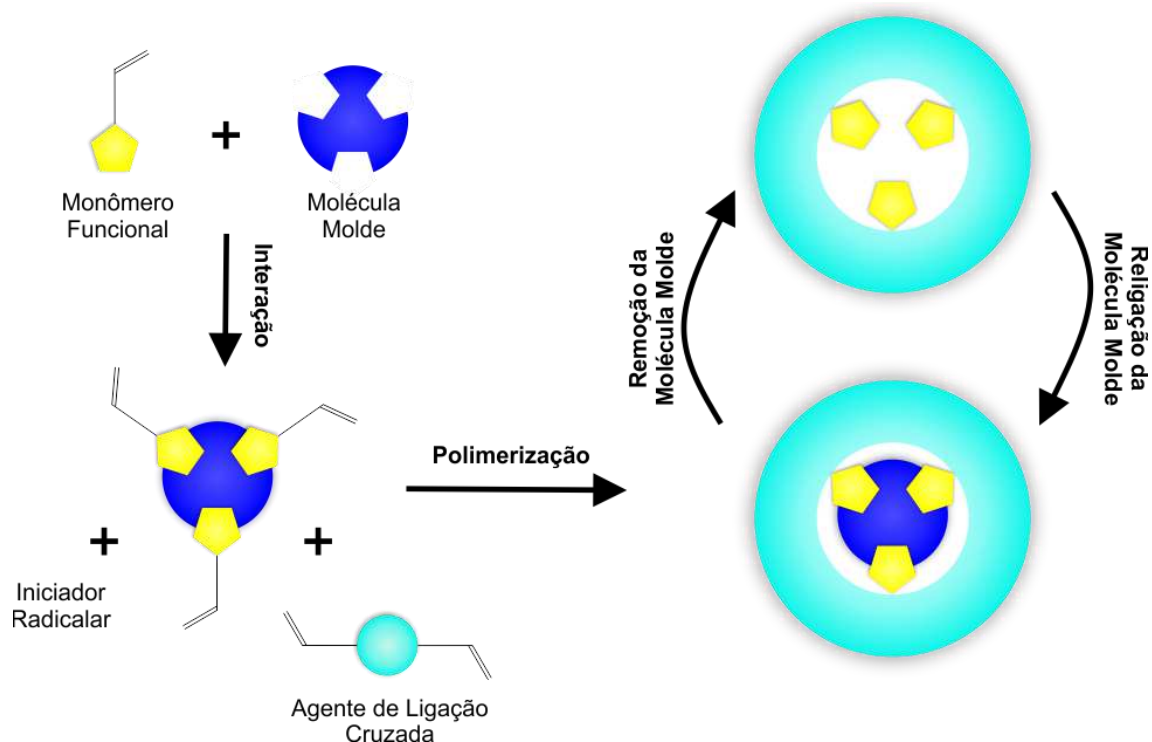
Esta tecnologia foi introduzida por Polyakov, que em 1931, reportou a síntese de sílica na presença de aditivos, os quais foram posteriormente removidos por lavagem com água quente. Em estudos de adsorção posteriores, a sílica sintetizada apresentou uma elevada capacidade de adsorção dos mesmos aditivos, característica foi inicialmente descrita como um efeito de memória. Estudos posteriores com esse material revelaram que a elevada capacidade de adsorção decorreu de alterações estruturais na sílica, devido à presença dos aditivos durante a síntese (ALEXANDER et al., 2006). Poucos anos depois, em 1940, Linus Pauling descreveu o preparo de anticorpos artificiais utilizando como molde, moléculas de antígeno (PAULING, 1940). Em 1949, inspirado por Pauling, Frank Dickey (DICKEY, 1949), associando o mecanismo de impressão molecular ao de chave-fechadura, sintetizou sílica na presença de alaranjado de metila, etila, n-propila e n-butila, e estudou a seletividade deste material empregando-o como adsorvente, sendo este considerado o primeiro trabalho que descreve a sílica quimicamente impressa.

Desde então, diversos materiais quimicamente impressos foram sintetizados por diferentes estratégias e empregados nas mais diversas áreas, sendo os polímeros molecularmente impressos (MIP), introduzidos por Wulff e Sarhan em

1972 (WULFF; SARHAN, 1972), os mais explorados. Dentre as vantagens dos MIPs, podem ser destacadas a facilidade de síntese, baixo custo relativo, estabilidade química, elevada reusabilidade, e resistência a uma ampla faixa de pH (CORMACK; ELORZA, 2004).

Os MIPs são formados pela copolimerização, induzida por um iniciador radicalar, de um monômero funcional, um agente de ligação cruzada, e um analito alvo empregado como molécula molde, que interage com o monômero comumente por ligação covalente ou não covalente, na presença de um solvente formador de poros (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005a; XIE; BU; WANG, 2016). Com a remoção do analito alvo uma cavidade tridimensional, que preserva as dimensões e apresenta alta afinidade ao analito, é formada na matriz polimérica (CHEN; XU; LI, 2011). Em um processo de religação, o analito alvo irá interagir com a cavidade seletiva formada por meio de interações não covalentes, como forças de van der Waals, interações eletrostáticas, interações do tipo π - π ou ligação de hidrogênio (CHEN et al., 2016). Na Figura 4 estão representadas, esquematicamente, as etapas da síntese de um MIP.

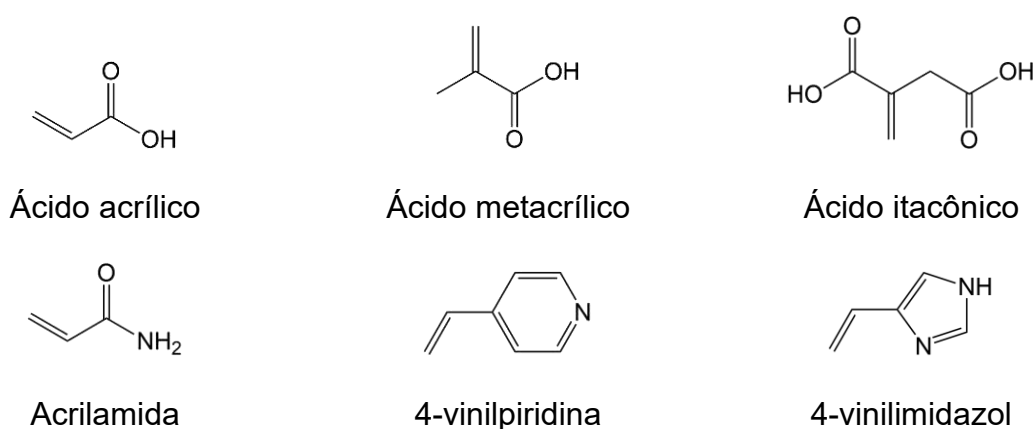
Figura 4 – Representação esquemática da formação de um MIP



Fonte: Adaptado de Tarley e colaboradores, 2005 (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005a)

Uma das variáveis mais importantes na síntese de um MIP é a escolha do monômero funcional. O monômero deve conter em sua estrutura um grupo vinílico, que participará da reação de polimerização, e um grupo funcional capaz de interagir com a molécula molde (CHEN et al., 2016). A escolha do monômero funcional depende, portanto, dos grupos funcionais da molécula molde. Na Figura 5 são apresentadas as estruturas de alguns monômeros funcionais utilizados na síntese de MIPs (CORMACK; ELORZA, 2004).

Figura 5 – Estrutura de monômeros funcionais empregados na síntese de MIPs



Fonte: Autoria própria, 2023. Moléculas construídas com o *software* ACD/ChemSketch 2021.2.1

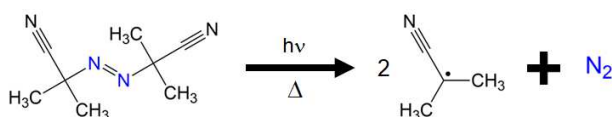
No caso de um MIP para DA, analito alvo deste trabalho, uma breve revisão da literatura revela que o ácido metacrílico é o monômero funcional mais utilizado (BOURI et al., 2012; CHEN; NIEN; HO, 2009; GUO; HE; LI, 2003; KAN et al., 2008; LAKSHMI et al., 2009; LEI et al., 2014b; LULINSKI et al., 2005; LULIŃSKI et al., 2016; LULIŃSKI; MACIEJEWSKA, 2012; MAO et al., 2011; PEETERS et al., 2016; PESAVENTO et al., 2012; YE; GAO; LI, 2014; YE; LI, 2014; ZENG et al., 2013). Não obstante, Lulinski e colaboradores (LULIŃSKI et al., 2007) estudaram a interação da DA com o ácido metacrílico, capaz de interagir com a DA por ligações de hidrogênio, e com acrilamida, um monômero funcional de características levemente básicas que também interage pelo mesmo tipo de interação molecular. Os autores concluíram que a força de interação da DA é maior com o monômero de características ácidas. Por este motivo, para o desenvolvimento deste trabalho, foram selecionados três monômeros com características ácidas que podem interagir com a DA por ligação de hidrogênio: ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido itacônico.

Dentre as estratégias de síntese de um MIP, a síntese *in bulk*, ou polimerização em meio homogêneo (PMH) é a mais simples e mais utilizada. Nesta estratégia, todos os reagentes de síntese, são misturados em um frasco reacional, que é selado sob atmosfera inerte, e a polimerização é induzida com aquecimento, incidência de microondas, ou radiação UV (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005b). Ao final da síntese, o material polimérico obtido na forma de um monolito é, geralmente, macerado e tamisado antes de sua utilização.

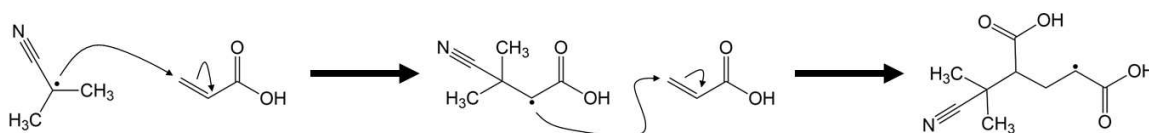
A síntese do MIP por PMH envolve três etapas: iniciação, propagação e terminação, representadas esquematicamente na Figura 6.

Figura 6 – Etapas da polimerização em meio homogêneo (PMH), envolvendo o monômero ácido acrílico e o iniciador radicalar 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN)

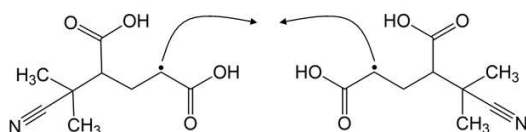
INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO



Fonte: Adaptado de Canevarolo Jr, 2006 (CANEVAROLO JR., 2006)

Na primeira etapa, ocorre a cisão homolítica do iniciador radicalar formando dois radicais, geralmente, simétricos e altamente reativos, que atacam a ligação dupla do monômero, transferindo a este, o centro ativo. (CANEVAROLO JR., 2006; MANO; MENDES, 2004). Na etapa de propagação, que ocorre com alta velocidade e baixa energia de ativação, o centro ativo formado na iniciação ataca moléculas do agente de ligação cruzada ou do monômero funcional, que por sua vez atacam outros monômeros, gerando o crescimento da cadeia polimérica. A reação de

polimerização é terminada quando uma extremidade reativa da cadeia polimérica encontra outro centro ativo (CANEVAROLO JR., 2006; MANO; MENDES, 2004).

Como mencionado, os MIPs obtidos por meio da estratégia PMH geralmente possuem propriedades isolantes (PRASAD et al., 2010a; SHARMA et al., 2019). Uma das estratégias para contornar esta desvantagem é a síntese de MIPs por eletropolimerização, utilizando monômeros condutores, tais como o pirrol ou a anilina. Uma desvantagem dessa estratégia é a formação do filme polimérico recobrando a superfície do eletrodo e, em um sensor PEC, recobrando também o material semiconductor fotoativo, podendo interferir em sua fotoatividade. Também é possível misturar fisicamente, em suspensão, os MIPs com materiais carbonáceos, tais como os MWCNT, que apresentam propriedades condutoras pronunciadas. Neste caso, é preciso controlar com rigor a proporção entre os componentes, de modo que o excesso de material carbonáceo não prejudique a interação entre analito e MIP, ou o excesso de MIP não interfira nas propriedades condutoras do material carbonáceo, além de ser necessário utilizar um solvente adequado para a dispersão tanto do MIP quanto do material carbonáceo, visando a formação de uma suspensão estável.

Uma outra maneira de contornar a falta de condutividade dos MIPs, que será particularmente explorada nesta Tese, se baseia na associação desses MIPs aos MWCNT por meio de estratégias de síntese do material quimicamente impresso na superfície do material carbonáceo (impressão em superfície), formando materiais nanocompósitos. A principal vantagem dessa estratégia é que o MIP está quimicamente ligado ao suporte carbonáceo.

Ressalta-se que a escolha dos MWCNT como suporte carbonáceo para síntese dos MIPs por meio de estratégias de impressão em superfície está pautada principalmente em sua elevada área superficial e alta condutividade elétrica, além de resistência mecânica e térmica, e propriedades eletrocatalíticas (FERREIRA; RANGEL, 2009; HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004; WANG; ARASH, 2014).

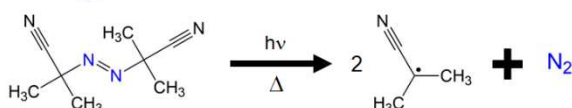
2.3 ESTRATÉGIAS DE IMPRESSÃO EM SUPERFÍCIE: IMOBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS EM MWCNT

Dentre as possíveis formas de imobilização de um MIP na superfície dos MWCNT, duas serão destacadas: a estratégia *grafting to* e a *grafting from* empregando um reagente INIFERTER (DAI et al., 2015). Na estratégia *grafting to*, a

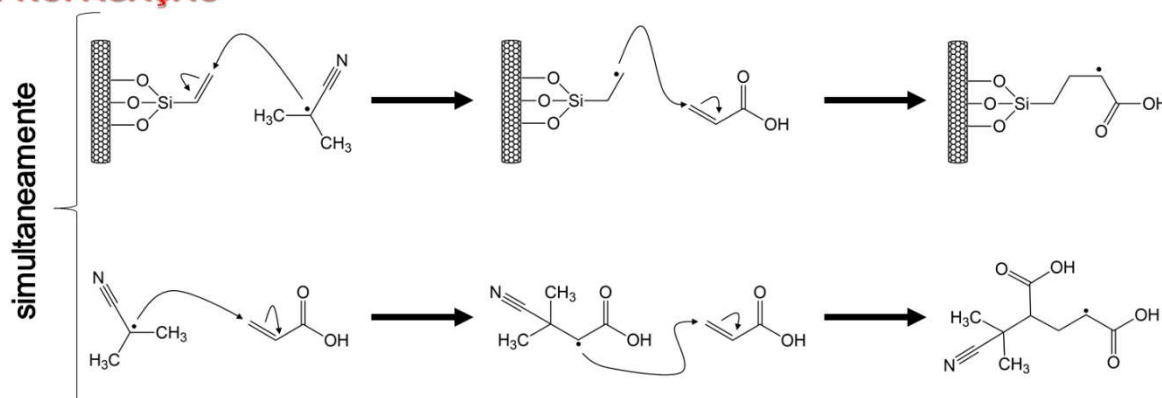
mais reportada dentre elas, grupos vinil ou grupos acrilato são imobilizados na superfície do suporte carbonáceo por ligação covalente ou fisiossorção. Posteriormente, estes grupos são polimerizados pela ação do iniciador radicalar, em conjunto com o monômero funcional e com o agente de ligação cruzada, que estão dissolvidos no seio da solução (DAI et al., 2015). Uma vez que os grupos reagem por meio de polimerização radicalar livre (PRL) os radicais também são formados no seio da mistura reacional, assim como na polimerização em meio homogêneo. As etapas de síntese envolvem, portanto, o mesmo mecanismo de iniciação, propagação e terminação (CANEVAROLO JR., 2006), conforme o esquema representativo apresentado na Figura 7. Destaca-se que, na síntese por PRL, durante a propagação, o iniciador radicalar ataca, de maneira simultânea e aleatória, tanto os monômeros quanto os grupos vinílicos ou acrilato imobilizados na superfície do suporte carbonáceo.

Figura 7 – Representação esquemática de uma reação de polimerização radicalar livre (PRL), envolvendo MWCNT modificados com viniltrimetoxissilano, o monômero ácido acrílico e o iniciador radicalar AIBN

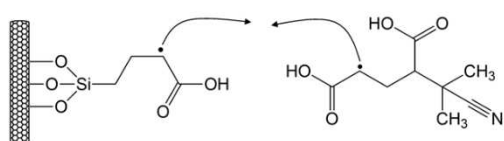
INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO



Fonte: Adaptado de Canevarolo Jr, 2006 (CANEVAROLO JR., 2006)

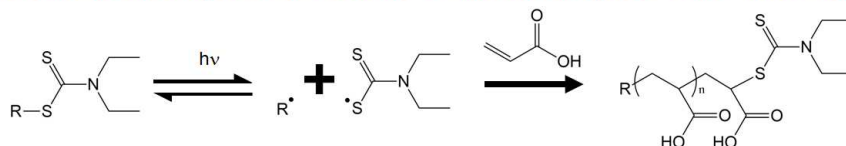
Neste caso, a diferença em relação à síntese PMH é a presença dos MWCNT que participarão da polimerização por meio dos grupos vinílicos ou acrilatos imobilizados em sua superfície, podendo ser recobertos ou incorporados à matriz polimérica (CANEVAROLO JR., 2006). A maior limitação desta estratégia é a falta de controle da reação de polimerização, podendo ocorrer reações paralelas no seio da mistura reacional, e não apenas na superfície dos MWCNT (AUGUSTINE; MATHEW, 2014; LEE et al., 2008; LEE; S. KIM, 2009; MORETTI et al., 2016a). Por este motivo, os nanocompósitos MIPs sintetizados a partir desta estratégia podem apresentar baixa quantidade de material carbonáceo em relação à matriz polimérica.

Em contrapartida, na estratégia *grafting from*, o iniciador radicalar é ancorado covalentemente à superfície do suporte carbonáceo, e a formação do MIP ocorre *in loco* por polimerização radicalar controlada em superfície (PRC). Dentre as possibilidades de síntese por PRC, destaca-se a utilização de um reagente INIFERTER como iniciador radicalar (PRC-INIFERTER) (DAI et al., 2015; HATTORI et al., 2004; OTSU; YOSHIDA, 1982; PATRA et al., 2015). O termo INIFERTER é um acrônimo para iniciação, transferência e terminação, etapas que este iniciador promove simultaneamente durante o processo de polimerização (OTSU, 2000). Os iniciadores INIFERTER são, em sua grande maioria, ditiocarbamatos, que se decompõe por meio da radiação UV em dois radicais, sendo um ativo, e um dormente (MISHRA; KUMAR, 2012; ZOPPE et al., 2017). Na Figura 8, está representado um exemplo de uma polimerização radicalar controlada em superfície, utilizando um reagente INIFERTER.

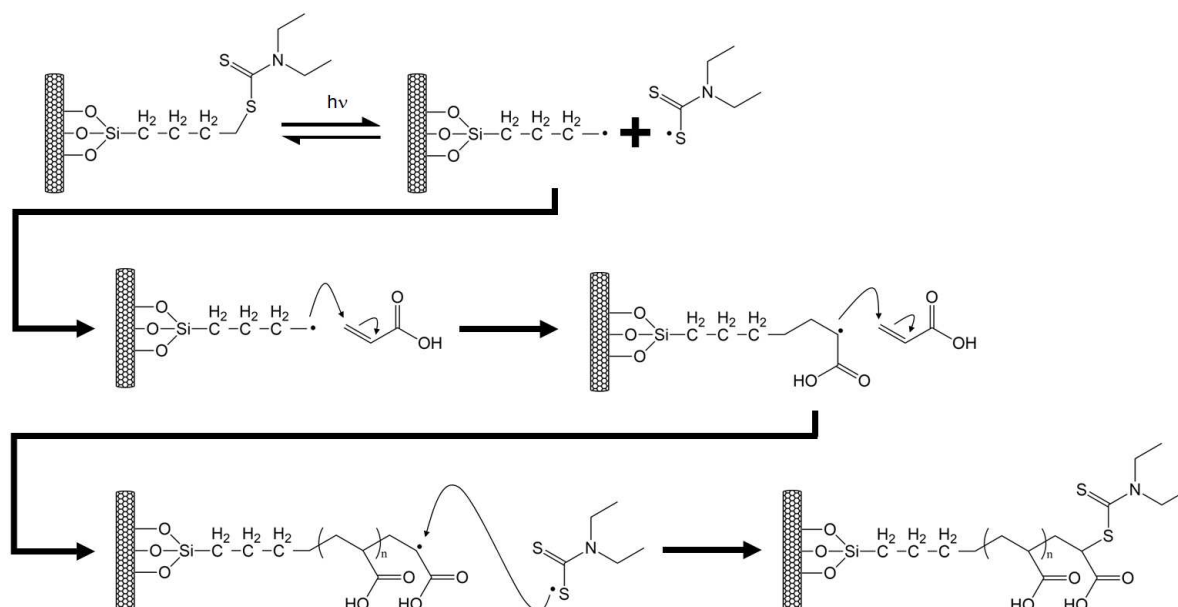
Durante a polimerização por PRC-INIFERTER, o radical ativo ancorado ao suporte carbonáceo se comporta como iniciador da reação, enquanto o dormente, que permanece no seio da mistura reacional, atua no controle da transferência e terminação da reação (MISHRA; KUMAR, 2012; RÜCKERT; HALL; SELLERGREN, 2002). Por conta deste mecanismo de polimerização, nos nanocompósitos PRC-INIFERTER, espera-se a formação da matriz polimérica na superfície do suporte utilizado, com nenhuma ou muito pouca formação polimérica no seio da mistura reacional. Um detalhe importante a ser mencionado é que, nesta estratégia, a velocidade da reação de polimerização é influenciada pela potência da fonte de luz UV, enquanto o grau de polimerização pode ser controlado pelo tempo de reação (HATTORI et al., 2004).

Figura 8 – Representação de uma reação de polimerização por PRC-INIFERTER, sendo que R representa grupos funcionais, e R• o radical ativo, e exemplo de uma polimerização por PRC envolvendo MWCNT modificados com um reagente INIFERTER, e o monômero ácido.

REPRESENTAÇÃO DE UMA POLIMERIZAÇÃO PRC-INIFERTER



EXEMPLO DE UMA POLIMERIZAÇÃO PRC-INIFERTER



Fonte: Adaptado de Zoppe e colaboradores, 2017 (ZOPPE et al., 2017)

Cabe salientar que a estratégia de síntese INIFERTER de MIPs sobre MWCNT, em face da fina camada polimérica formada, preserva as características morfológicas dos MWCNT e garante maiores áreas superficiais para esse tipo de nanocompósito. Outrossim, a relação sítios de impressão/área é maior nesses materiais quando comparado com os materiais sintetizados via PRL (PRETE et al., 2019).

Existem na literatura diversos trabalhos que exploram a utilização de nanocompósitos MIPs sintetizados na superfície de MWCNT, tanto por PRL quanto por PRC-INIFERTER, como adsorventes (CHI et al., 2012; LEE; S. KIM, 2009; PRETE et al., 2019; SAJINI; GIGIMOL; MATHEW, 2019) e na construção de sensores eletroquímicos (ANIRUDHAN; ALEXANDER, 2015; CAPELARI et al., 2021; MARQUES et al., 2021; MORETTI et al., 2016a, 2016b; PATRA et al., 2015; PRASAD

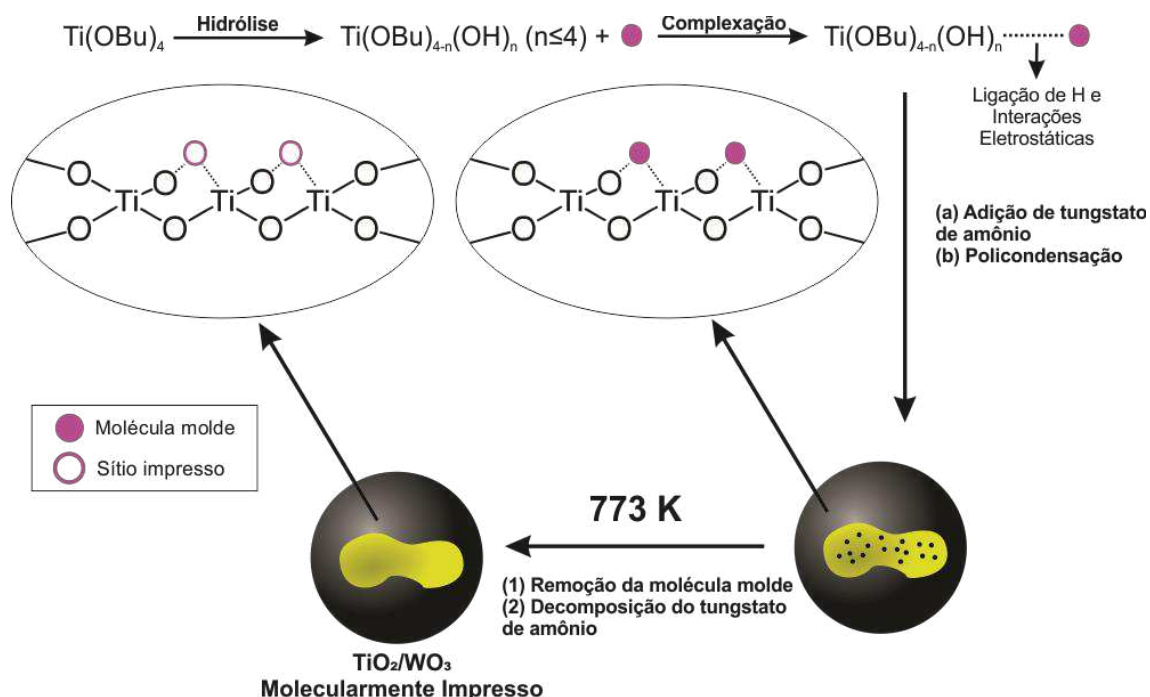
et al., 2010b; YOU et al., 2016; ZHANG et al., 2012a). Entretanto, a utilização dessas estratégias na síntese de MIPs visando a construção de sensores PEC ainda é pouco explorada. Em relação a PRC-INIFERTER, não foram encontrados trabalhos que reportam a utilização dessa estratégia para a síntese de materiais visando a construção de sensores PEC, sendo, portanto, um dos objetivos desse trabalho preencher essa lacuna.

2.4 SENSORES FOTOELEROQUÍMICOS CONSTRUÍDOS COM MATERIAIS QUIMICAMENTE IMPRESSOS

Com o objetivo de contornar a conhecida limitação no que tange à seletividade, diversos dispositivos fotoeletroquímicos vem sendo propostos utilizando a tecnologia de impressão química, seja na síntese do material semicondutor fotoativo impresso, ou na associação com outros materiais quimicamente impressos, como os polímeros molecularmente impressos (LUO et al., 2022).

No que tange aos semicondutores molecularmente impressos, Luo e colaboradores (LUO et al., 2013) utilizaram a tecnologia de impressão química para sintetizar um nanocompósito de TiO_2/WO_3 com impressão molecular para 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, a partir do método sol-gel. Nesse caso, a impressão química ocorreu na fração correspondente ao TiO_2 , a partir da hidrólise do monômero butóxido de titânio(IV), seguida de interação com a molécula molde por ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas. Após síntese, a molécula molde foi removida por processo de calcinação, gerando uma cavidade seletiva no nanocompósito, conforme a representação esquemática apresentada na Figura 9. Os pesquisadores observaram que o TiO_2/WO_3 apresentou seletividade para as moléculas molde avaliadas e elevada capacidade de adsorção quando comparado ao material não impresso, característica atribuída às interações químicas e compatibilidade de tamanho entre os analitos e as cavidades seletivas. Ainda, a atividade fotocatalítica do TiO_2/WO_3 molecularmente impresso foi duas vezes superior à do material não impresso.

Figura 9 – Representação esquemática adaptada da síntese de TiO_2/WO_3 molecularmente impresso por Luo e colaboradores

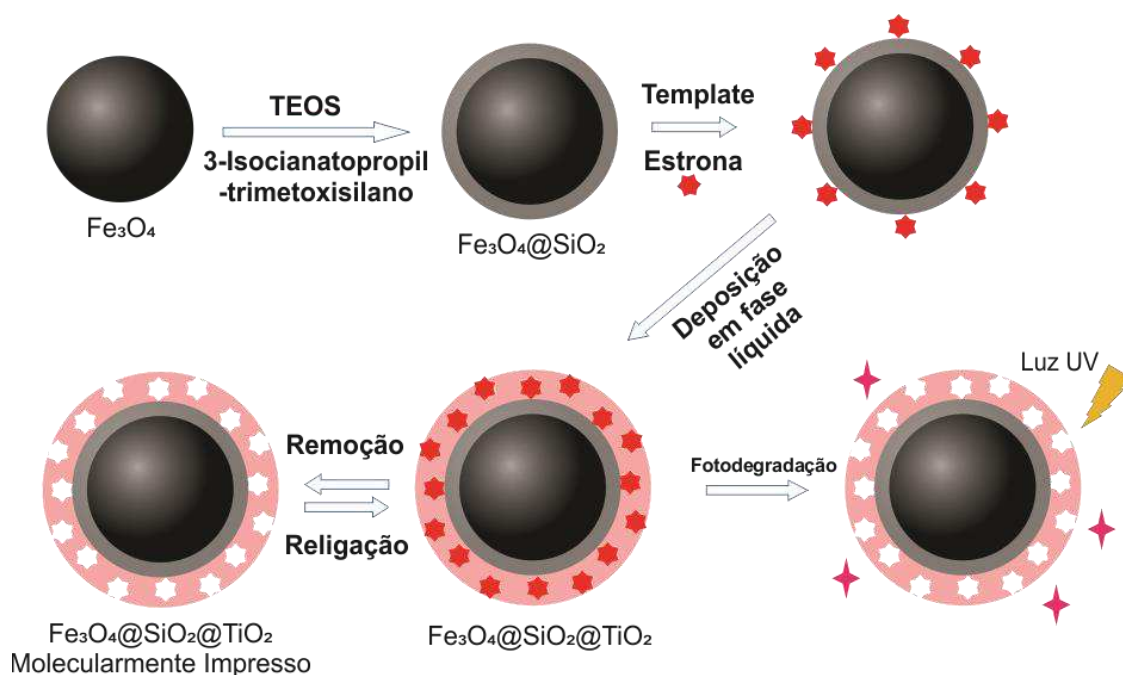


Fonte: Adaptado de Luo e colaboradores, 2013 (LUO et al., 2013)

As mesmas interações entre analito e o monômero funcional butóxido de titânio(IV) foi explorada por Chen e colaboradores (CHEN et al., 2019), para obtenção de uma matriz inorgânica composta por CdS/TiO_2 molecularmente impressa para Di-(2-etilhexil)-ftalato, e por Yu e colaboradores (YU et al., 2021), na síntese de um nanocompósito formado por *quantum dots* de carbono e TiO_2 molecularmente impresso para azul de metileno.

Xu e colaboradores (XU et al., 2014) sintetizaram um TiO_2 molecularmente impresso ancorado à superfície de nanopartículas magnéticas recobertas com sílica. A estratégia de síntese utilizada neste trabalho foi a deposição em fase líquida, explorando a abordagem a semi-covalente. Ressalta-se que a abordagem semi-covalente aqui mencionada, consiste, de maneira simplificada, na formação de uma ligação covalente entre o monômero e a molécula molde que, após clivagem química ou térmica, forma sítios seletivos capazes de interagir com essa molécula molde, neste segundo momento, por interações não covalentes. Para a síntese do material, representada esquematicamente na Figura 10, primeiramente a magnetita foi sintetizada e recoberta com sílica modificada com 3-isocianatopropil-trimetoxissilano, formando o material denominado pelos autores como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Figura 10 – Representação esquemática adaptada da síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ molecularmente impresso por Xu e colaboradores



Fonte: Adaptado de Xu e colaboradores, 2014 (XU et al., 2014)

Na sequência, a estrona, utilizada como molécula molde, foi imobilizada na superfície do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ por meio da interação entre os grupos isocianato e a fração fenol da estrona, formando uma ligação covalente do tipo uretano. Por fim, hexafluorotitanato de amônio, ácido bórico, nanopartículas de TiO_2 (P25, na forma anatase, utilizado com direcionador de cristalização) foram adicionados à uma solução contendo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com a estrona imobilizada, para a deposição em fase líquida do TiO_2 , formando o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ impresso. Após, o material foi submetido a calcinação para clivagem da ligação uretano, e remoção da molécula molde. Neste caso, é importante observar que ocorreu a impressão espacial da estrona na matriz de TiO_2 , e que a interação química ocorre entre o analito e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ por meio de ligação de hidrogênio entre o grupo -OH fenólico da estrona e o grupo nitrogenado gerado após a clivagem térmica da ligação uretano. Ademais, os autores reportam a fotodegradação seletiva da estrona, mesmo em ensaios de interação competitiva com de elevadas concentrações fenol e bisfenol A.

É importante destacar que os trabalhos citados até o momento nesta seção não fazem uso de uma fase carbonácea em conjunto com o material fotoativo, que poderia aprimorar a condutividade e a atividade fotoativa desses semicondutores. Outrossim, uma vez que a impressão química é realizada diretamente no material

fotoativo, há uma menor possibilidade de interações entre os monômeros e moléculas molde, e a quantidade de sítios impressos em relação à área do material é inferior quando comparada, por exemplo, a um nanocompósito MIP sintetizado por estratégias de impressão em superfície em um suporte carbonáceo.

Baseando-se nos resultados promissores do emprego de semicondutores molecularmente impressos, em especial o TiO_2 , para ensaios de fotodegradação seletiva, diversos estudos reportam a utilização dessa estratégia na construção de sensores PEC seletivos (LUO et al., 2022).

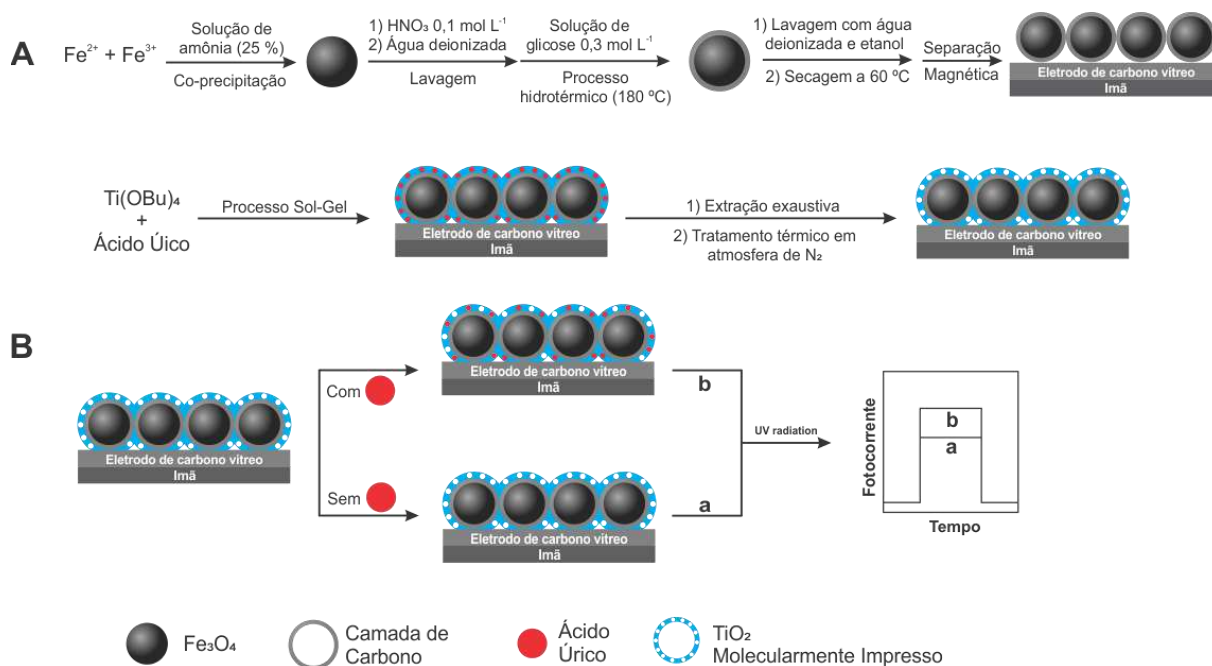
Neste sentido, Yang e colaboradores (YANG et al., 2020b) propuseram um sensor PEC utilizando o dióxido de titânio molecularmente impresso. Para a construção do sensor, os pesquisadores prepararam um suporte composto por nanofibras de grafeno decoradas com nanopartículas de TiO_2 . Após, por meio do processo sol-gel, recobriram o suporte com uma camada de TiO_2 molecularmente impresso para ureia, explorando a interação entre essa molécula molde e os grupos hidroxila gerados durante a hidrólise do precursor butóxido de titânio(IV). Por meio desta estratégia, foi obtido um sensor com elevada área superficial e reconhecimento molecular aprimorado, que contribuíram para elevada capacidade de adsorção de ureia, conferindo limite de detecção de 1 nmol L^{-1} ao método proposto.

Embora apresente ligeiras semelhanças com a proposta desta tese, no que tange ao emprego da tecnologia de impressão química, de um material semicondutor, e de um material carbonáceo na construção de um sensor PEC, é importante frisar que o trabalho de Yang utiliza grafeno, um material carbonáceo também com propriedades condutoras pronunciadas, associado ao TiO_2 molecularmente impresso. Em contrapartida, esta Tese propõe a construção de um sensor PEC baseado em um nanocompósito formado por um polímero molecularmente impresso, sintetizado na superfície de nanotubos de carbono, associado fisicamente ao semicondutor BiVO_4 . As principais vantagens das estratégias aqui empregadas são a ampla variedade de monômeros disponíveis para a síntese do MIP, a maior relação de sítios ativos por área dos nanocompósitos obtidos por meio das estratégias de impressão em superfície em detrimento dos semicondutores molecularmente impressos, além da viabilidade de promoção de pares e^-/h^+ no BiVO_4 , sob excitação em luz visível.

Em outro trabalho, Zhang e colaboradores (ZHANG; SI; YANG, 2015a) sintetizaram TiO_2 molecularmente impresso para ácido úrico na superfície de

nanopartículas de Fe_3O_4 previamente recobertas com carbono, formado a partir da glicose em ambiente hidrotérmico, conforme mostrado no esquema representativo da Figura 11.

Figura 11 – Representação esquemática adaptada da síntese de TiO_2 molecularmente impresso na superfície de Fe_3O_4 modificado com uma camada de carbono e construção de um sensor PEC por Zhang e colaboradores



Fonte: Adaptado de Zhang e colaboradores, 2015 (ZHANG; SI; YANG, 2015a)

O precursor utilizado nesta síntese também foi o butóxido de titânio(IV), que durante o processo sol-gel, foi hidrolisado e interagiu, por ligação de hidrogênio, com as moléculas de ácido úrico. Como o material apresentava propriedades magnéticas, os pesquisadores puderam construir um sensor fotoeletroquímico utilizando um eletrodo de carbono vítreo magnético como base. O método desenvolvido com esse sensor PEC viabilizou a determinação de ácido úrico em amostras de urina, com limite de detecção de 20 nmol L^{-1} . Ainda, o sensor apresentou seletividade ao ácido úrico na análise competitiva com elevadas concentrações de ácido ascórbico, ácido glutâmico, citosina, glicose, purina e ureia. Embora a proposta de Zhang e colaboradores seja interessante do ponto de vista de simplicidade de preparo do sensor, uma vez que as partículas magnéticas recobertas com o TiO_2 molecularmente impresso aderem facilmente na superfície de um eletrodo de carbono vítreo magnético, o emprego da tecnologia de impressão química

diretamente no material semiconductor tende a formar materiais com baixa relação de sítios impressos por área.

Outros pesquisadores também reportaram o emprego da tecnologia de impressão química na síntese de TiO_2 molecularmente impresso visando a construção de sensores PEC para atrazina (ZHANG; SI; YANG, 2015b), microcistina-LR (LIU et al., 2017) e PCB 101 (2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil) (SHI et al., 2016, 2018).

A utilização da tecnologia de impressão química em um outro semiconductor foi reportada por Xu e colaboradores (XU et al., 2022), que pela primeira vez, sintetizaram nanoplacas de óxido de tungstênio hidratado ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) molecularmente impresso para o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Os autores constataram que a síntese em ambiente hidrotérmico em pH 3 proporcionou uma alta energia de interação entre o 2,4-D, negativamente carregado neste meio, e o W atuando como ácido de Lewis, fato que viabilizou a impressão química da matriz $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Com este material, os pesquisadores desenvolveram um sensor fotoeletroquímico, que permitiu a detecção de 2,4-D na faixa de 1 fmol L^{-1} a 10 nmol L^{-1} , com limite de detecção de 1 fmol L^{-1} . Ainda em relação ao trabalho de Xu e colaboradores, a interação eletrostática entre o 2,4-D e o W, característica que viabilizou a impressão química, é também sua principal limitação. Isto porque, para que a impressão aconteça por meio dessa estratégia, a molécula molde e o material a ser impresso precisam estar carregados com cargas opostas em um determinado valor de pH. Além disso, a molécula molde precisa ser termicamente estável, uma vez que a impressão química acontece em ambiente hidrotérmico, o que pode limitar as opções de moléculas utilizadas como molde.

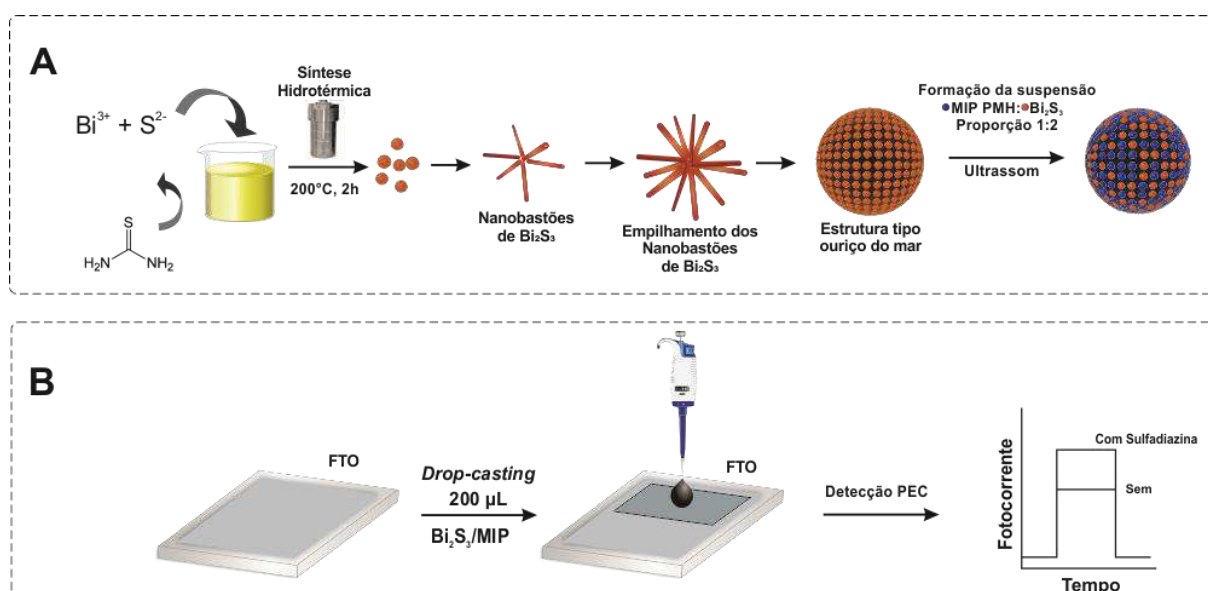
Como observado, são reportados na literatura diversos trabalhos que exploram a impressão química em semicondutores, tais como WO_3 e, em grande parte dos estudos, TiO_2 . A impressão química desses materiais se torna viável por conta das interações entre os monômeros funcionais e as moléculas molde, seja por formação de ligação covalente entre monômero e molde, ou por interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio, ou interações de van der Waals. Este tipo de interação, entre precursores de síntese e molécula molde, não é observada no caso do BiVO_4 (MARTINEZ SUAREZ; HERNÁNDEZ; RUSSO, 2015; RODRIGUES et al., 2020), e por conta disso, não há na literatura trabalhos que utilizem este semiconductor molecularmente impresso para a construção de sensores PEC.

A associação de materiais fotoativos com polímeros molecularmente

impressos é uma alternativa promissora e bastante explorada para contornar esta desvantagem. Não obstante, a associação dos MIPs aos materiais fotoativos viabiliza a utilização de diversos tipos de monômeros funcionais, com características ácidas, básicas ou neutras, ampliando significativamente as possibilidades de interação entre monômero e possíveis moléculas molde.

Neste ínterim, Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2019) desenvolveram um sensor PEC baseado na associação física entre o material fotoativo Bi_2S_3 e um MIP, para determinação sensível e seletiva de sulfadiazina em amostras de água, conforme apresentado no esquema da Figura 12.

Figura 12 – Representação esquemática adaptada da síntese do preparo de um sensor PEC por Zhang e colaboradores



Fonte: Adaptado de Zhang e colaboradores, 2019 (ZHANG et al., 2019)

O Bi_2S_3 foi sintetizado em ambiente hidrotérmico e apresentou morfologia similar a um ouriço-do-mar formado pelo empilhamento de nanobastões cuboides, enquanto o MIP foi sintetizado por polimerização em meio homogêneo (PMH), utilizando como monômero funcional o ácido metacrílico, capaz de interagir com o analito de interesse por ligação de hidrogênio. A construção do sensor PEC foi realizada por meio da deposição, por *drop-casting*, de uma suspensão contendo 5 mg do MIP e 10 mg do Bi_2S_3 em 1 mL de etilenoglicol, em um eletrodo de FTO. A utilização do MIP associado ao Bi_2S_3 promoveu aumento da quantidade de moléculas da sulfadiazina interagindo com as lacunas foto geradas no material fotoativo,

contribuindo para aumento do sinal de fotocorrente e diminuição da taxa de recombinação do par e^-/h^+ . A mistura física entre o material semicondutor e o material quimicamente impresso, estratégia utilizada nesse trabalho, é considerada uma vantagem, pois preserva as propriedades intrínsecas tanto do semicondutor quanto do MIP, e permite o controle e a otimização das proporções de cada componente em suspensão.

Li e colaboradores (LI et al., 2018), sintetizaram um MIP para perfluorooctano sulfonil fluoreto (PFOSF), utilizando como monômero funcional o ácido metacrílico, e como estratégia de síntese a PMH. Para construção do sensor PEC, primeiramente, um eletrodo impresso de carbono foi modificado com um filme de BiOI por eletrodeposição. Na sequência, o MIP sintetizado foi suspenso em água, e depositado, por *drop-casting*, na superfície do eletrodo impresso modificado com BiOI. Usando esta estratégia de associação, os pesquisadores precisaram otimizar tanto a espessura do filme de BiOI, quanto a quantidade de MIP na superfície do sensor PEC. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas na presença de ácido ascórbico, utilizado como fornecedor de elétrons às lacunas fotogeradas no BiOI, e a determinação do analito ocorreu de maneira indireta, por meio da redução da fotocorrente do ácido ascórbico quando o PFOSF interagiu com os sítios ativos do MIP. Com esse sensor, os pesquisadores conseguiram limite de detecção de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, e determinaram PFOSF em amostras de água sem interferências. Um detalhe a ser mencionado sobre este trabalho é que os pesquisadores não revelam o potencial aplicado nos ensaios fotoamperométricos, nem apresentam dados sobre a estabilidade e reusabilidade do sensor.

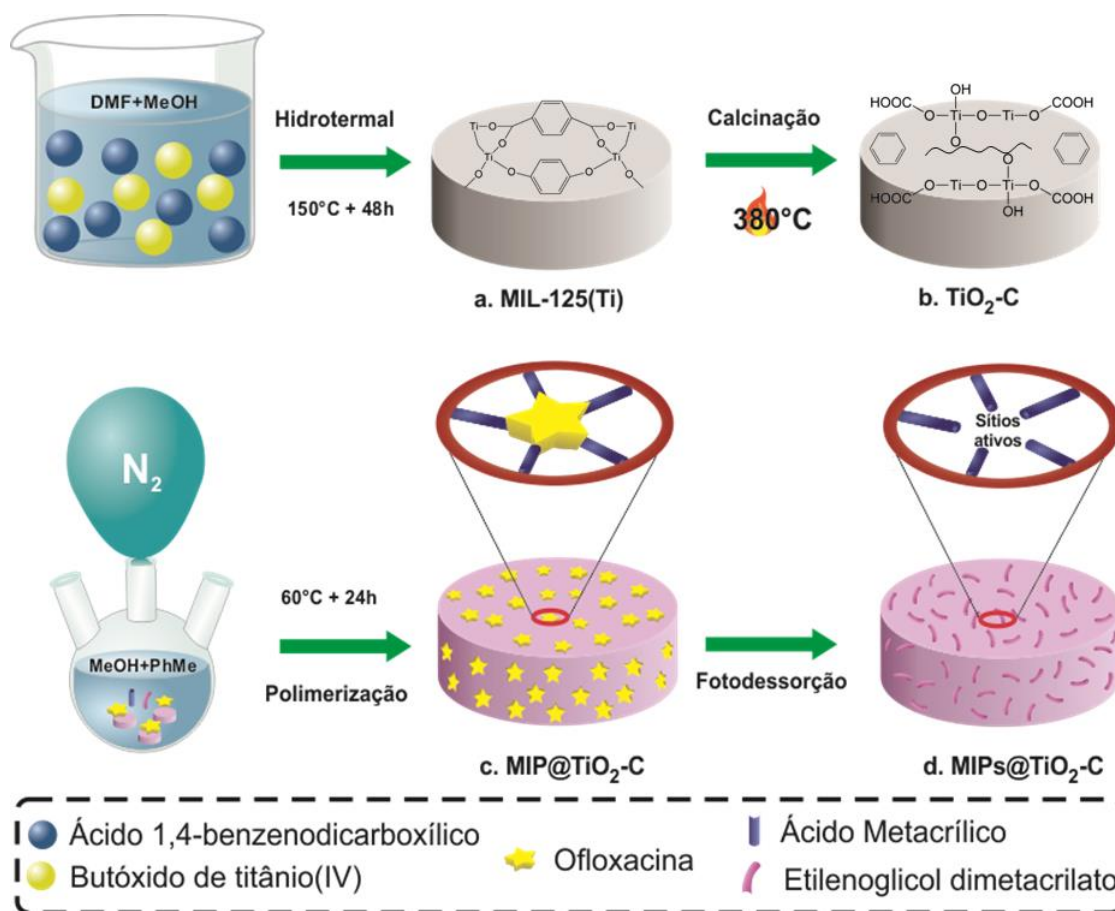
Uma estratégia semelhante de associação de um material fotoativo com MIPs foi reportada por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2020). Em seu trabalho, os pesquisadores sintetizaram, separadamente, microesferas de oxibrometo de bismuto (BiOBr), utilizando o método hidrotérmico, e um MIP para cloranfenicol por meio da polimerização em meio homogêneo, empregando o monômero ácido metacrílico, o agente de ligação cruzada etilenoglicol dimetacrilato e o iniciador radicalar 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN). Posteriormente, foram preparadas duas suspensões: uma contendo as microesferas de BiOBr, e outra contendo o MIP. Para a construção do sensor PEC, um eletrodo de ITO foi primeiramente modificado, via *drop-casting*, com um filme de BiOBr, e na sequência, novamente modificado com um filme composto pelo MIP. O sensor PEC obtido foi empregado para a determinação

seletiva de cloranfenicol em amostras de água.

É importante mencionar que na estratégia de associação reportada por Li e colaboradores e Zhang e colaboradores o filme depositado sobre o eletrodo previamente modificado com material semicondutor, é composto por um MIP isolante, que pode contribuir tanto para o aumento da resistência a transferência de carga do sensor, quanto para a redução da incidência de luz no material semicondutor, a depender da espessura do filme, interferindo negativamente em suas propriedades fotoativas. Não obstante, foi utilizado em ambos os trabalhos um MIP sintetizado por PMH, uma estratégia que acarreta a formação de polímeros com menor quantidade de sítios ativos por área do material, quando comparado a estratégias de impressão em superfície de suportes carbonáceos.

Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2021a), por sua vez, recobriram partículas de TiO_2 , com um MIP para o fármaco ofloxacina. Para tanto, o precursor MIL-125(Ti) foi preparado em ambiente hidrotérmico a partir do ácido 1,4-benzenodicarboxílico e do butóxido de titânio(IV). Na sequência, o MIL-125(Ti) foi submetido à calcinação para obtenção do TiO_2 funcionalizado com grupos carboxila, denominado $\text{TiO}_2\text{-C}$. Então, os pesquisadores inseriram o $\text{TiO}_2\text{-C}$ em um frasco reacional, juntamente com ácido metacrílico, etilenoglicol dimetacrilato, e o iniciador radicalar AIBN, onde ocorreu a polimerização sob atmosfera inerte por meio da estratégia PRC, conforme representado no esquema da Figura 13. Desta maneira, a ofloxacina interagiu tanto com os grupos do ácido metacrílico, quanto com os grupos carboxílicos do $\text{TiO}_2\text{-C}$, e a cadeia polimérica impressa foi formada recobrando a superfície do TiO_2 (MIPs@ $\text{TiO}_2\text{-C}$). O sensor fotoeletroquímico, preparado pela deposição (por *drop-casting*) de uma suspensão do material MIPs@ $\text{TiO}_2\text{-C}$ em um eletrodo de vidro modificado com óxido de índio e estanho (ITO, do inglês *indium tin oxide*), foi utilizado para a determinação seletiva da ofloxacina, com limite de detecção de $2,91 \text{ pg mL}^{-1}$.

Figura 13 – Representação esquemática adaptada da síntese de MIPs@TiO₂-C por Zhang e colaboradores



Fonte: Adaptado de Zhang e colaboradores, 2021 (ZHANG et al., 2021a)

A estratégia de recobrimento do material fotoativo com MIPs também foi reportada por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2021b). Neste trabalho, os autores primeiramente sintetizaram microesferas de BiOI por meio do método hidrotérmico, e na sequência modificaram sua superfície com grupos vinílicos por meio do ancoramento do reagente 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato. Após, o BiOI modificado com grupos vinílicos foi inserido em um frasco reacional contendo o monômero funcional ácido metacrílico, EGDMA, AIBN e a molécula molde norfloxacina, e a reação de polimerização ocorreu pela estratégia PRL. O sensor PEC, via drop-casting, foi empregado para a determinação sensível e seletiva de norfloxacina em amostras de água.

Nota-se nestes dois trabalhos, que a estratégia de síntese do polímero na superfície dos materiais semicondutores foi a PRL, também avaliada nesta tese. Entretanto, é importante ressaltar que os autores não utilizam uma

fase de carbono com fins de aumentar a condutividade ou a área superficial do MIP. Não obstante, uma vez que a estratégia de síntese do MIP a PRL, entende-se que não houve controle reacional da polimerização. Semicondutores recobertos com MIPs por meio dessa estratégia, podem apresentar redução em sua fotoatividade por baixa absorção de luz, uma vez que não há controle da espessura da camada polimérica em sua superfície.

Mao e colaboradores, por outro lado, utilizaram a polimerização *in situ* para a utilização de MIPs na construção de sensores PEC. Em um primeiro trabalho, os pesquisadores modificaram um eletrodo ITO com *quantum dots* de sulfeto de cádmio (CdS), óxido de grafeno e quitosana (MAO et al., 2019). Na sequência, a solução contendo monômero funcional, agente de ligação cruzada, iniciador radicalar e a molécula molde, a fumonisina B₁, foi gotejada no ITO modificado, exposto à radiação UV, e a formação do MIP ocorreu diretamente na superfície do sensor. Em um segundo estudo, os pesquisadores construíram um sensor PEC formado a partir da síntese de um MIP para aflatoxina B₁, valendo-se da mesma estratégia de polimerização *in situ*, na superfície de um eletrodo de ITO previamente recoberto com um nanocompósito formado pela heterojunção de óxido de cobre e nitreto de carbono (MAO et al., 2021).

A eletropolimerização foi a estratégia utilizada por Lu e colaboradores (LU et al., 2013) para associar um MIP e nanotubos de TiO₂, na construção de um sensor PEC. Para tanto, os pesquisadores sintetizaram, por um processo de oxidação anódica, nanotubos de TiO₂ na superfície de um substrato de titânio. Sobre esse substrato modificado, foi eletropolimerizado um filme de polipirrol molecularmente impresso para bisfenol A. Com este sensor PEC, os pesquisadores conseguiram eliminar problemas de passivação e propor um método para determinação de bisfenol A com limites de detecção de 2,0 nmol L⁻¹. Foi possível também determinar o analito alvo sem interferências, mesmo na presença de outras moléculas em concentração 100 vezes superior.

Na literatura são encontrados diversos outros sensores PEC que associam MIPs, eletropolimerizados a partir do monômero pirrol, aos semicondutores fotoativos BiOI (PENG et al., 2014), CdS (WANG et al., 2014b), Cu₂O (CHEN et al., 2018), SnO₂ (ZHANG et al., 2015), Sn₃O₄ (WANG et al., 2018d), TiO₂ (BAI et al., 2022; CHEN et al., 2012; KANG et al., 2020; SHI et al., 2011; ZHANG; BAI; YANG, 2016), ZnO (VITER et al., 2020; ZHAO et al., 2021), e heteroestruturas, como por exemplo

AgBiS₂/CdS/In₂S₃ (XU et al., 2021), Fe₃O₄@C@TiO₂ (CAI; YU; TANG, 2020). Também são encontradas propostas de sensores PEC construídos por meio da associação dos semicondutores fotoativos com MIPs eletropolimerizados com 4-aminobenzenotiol (YANG et al., 2022), para-aminotiofenol (SUN et al., 2017) e orto-fenilenodiamino (BAI et al., 2020; DASHTIAN; HAJATI; GHAEDI, 2021; FENG et al., 2018; LI et al., 2019c; SONG et al., 2021; WANG et al., 2013a, 2013b; YANG et al., 2017a, 2021; ZHONG et al., 2019).

É importante notar que, tanto as estratégias de síntese do MIP *in loco* na superfície de eletrodos, reportadas nos trabalhos de Mao e colaboradores, quanto as estratégias de eletropolimerização de MIPs elencadas nos dois parágrafos anteriores, apresentam como principal deficiência a formação da camada polimérica recobrando os materiais semicondutores. Nestes casos, a camada de MIP pode dificultar a passagem da luz utilizada como fonte de excitação, diminuindo a absorção pelo material semicondutor, e reduzindo, portanto, a fotoindução de pares elétron-lacuna.

Conforme observado, a associação dos MIPs com diferentes materiais semicondutores fotoativos é uma estratégia bastante atraente na construção de sensores PEC, uma vez que os MIPs podem conferir a estes sensores, seletividade e sensibilidade aprimoradas. Dentre as estratégias apresentadas, a associação entre o material semicondutor e o MIP por mistura física em suspensão é particularmente vantajosa, uma vez que permite o controle e otimização das proporções entre os componentes, e preserva as propriedades tanto do material fotoativo, quanto do MIP, que pode, ainda, ser sintetizado na superfície de materiais carbonáceos por meio das estratégias PRL e PRC-INIFERTER. Outrossim, após uma ampla revisão na literatura, não foram encontrados trabalhos que reportem a associação de BiVO₄ com MIPs sintetizados tanto por PMH quanto por PRL ou PRC-INIFERTER, permitindo inferir que ainda há muito a ser explorado no que tange ao desenvolvimento de sensores PEC associando semicondutores fotoativos a materiais quimicamente impressos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é explorar as potencialidades da associação das propriedades fotoativas do BiVO_4 com o reconhecimento molecular característico dos MIPs aliado às propriedades condutoras dos MWCNT na construção de sensores fotoeletroquímicos, preparados a partir da modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítro, pelo método *drop-casting*, com suspensões preparadas com os materiais sintetizados neste estudo, para a determinação de dopamina. Também é foco deste estudo avaliar diferentes monômeros funcionais e as estratégias polimerização em meio homogêneo, polimerização radicalar livre e polimerização radicalar controlada em superfície utilizando um reagente INIFERTER, para a síntese dos nanocompósitos baseados nos materiais poliméricos ancorados na superfície de MWCNT.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o BiVO_4 por meio de síntese em ambiente hidrotérmico em diferentes condições de pH;
- Sintetizar os polímeros molecularmente impressos para DA por meio das estratégias de polimerização em meio homogêneo (PMH), polimerização radicalar livre (PRL), e polimerização radicalar controlada em superfície empregando um reagente INIFERTER (PRC-INIFERTER);
- Utilizar as técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica, e fisiossorção de N_2 para avaliar a composição dos materiais estudados neste trabalho;
- Avaliar a influência da fase cristalina do BiVO_4 na construção do sensor fotoeletroquímico;
- Otimizar as condições experimentais tais como potencial de aplicação nos ensaios fotoamperométricos, e tipo, concentração e pH do eletrólito;

- Otimizar as concentrações dos componentes da suspensão empregada para modificar o eletrodo de carbono vítreo na construção do sensor PEC;
- Avaliar o desempenho dos nanocompósitos MIPs e NIPs sintetizados neste trabalho, em relação ao monômero funcional utilizado e a estratégia de síntese, na associação com BiVO_4 para construção do sensor PEC;
- Construir a curva analítica para a DA utilizando os sensores com melhor desempenho fotoeletroquímico, e obter os parâmetros analíticos do método proposto;
- Avaliar possíveis interferências na determinação de DA pelo método proposto;
- Avaliar a efetividade da impressão química, por meio do estudo de possíveis interferentes;
- Aplicar o método proposto em uma amostra simulada de urina e avaliar a exatidão do método por meio de ensaios de adição e recuperação.

4 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$) proveniente do sistema Elga Purelab Máxima (High W Ycombe, Bucks, UK).

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-walled carbon nanotubes*, 93,0 %), com diâmetro de 10-40 nm, comprimento de 5-20 μm , foram obtidos da empresa CNT Co. Ltd. Coréia. Cloridrato de dopamina (DA, 99,0 %), ácido acrílico (AA 95,5 %), ácido itacônico (ItA, 99,0 %), viniltrimetoxissilano (VTMS, 98,0 %), 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN, 98,0 %), trimetilopropano trimetacrilato (TRIM, 100,0 %), 3-cloropropiltrimetoxissilano (3-CPTMS, 97,0 %), dietil ditiocarbamato de sódio (DDTC, 98,0 %), dihexadecil fosfato (DHP, 100,0 %), hidroquinona (99,0 %), brometo de potássio (KBr, 99,0%), ácido acético (HAc, 99,0 %), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98,0 %), ácido nítrico (HNO_3 , 65,0 %), hidróxido de sódio (NaOH, 98,0 %), hidróxido de amônio (NH_4OH , 28,0-30,0 %), nitrato de bismuto penta hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98,0 %), metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , 99,0 %), ureia (99,0 %), creatina (CREA, 100,0 %), ácido ascórbico (AAsc, 99,0 %), ácido úrico (AU, 99,0 %), ácido cítrico (AC, 99,5 %), epinefrina (EPI, 98,0 %), norepinefrina (NEPI, 98,0 %), dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 , 99,0%), cloreto de sódio (NaCl, 99,0 %), sulfato de sódio (Na_2SO_4), citrato de sódio (99,0 %), cloreto de cálcio (97,0 %), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,0 %), cloreto de potássio (KCl, 99,0 %), N,N-dimetilformamida (99,8 %), tolueno (99,5 %), etanol (95,0 %), metanol (99,5 %) e o tampão HEPES (99,5 %) foram todos adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). O Ácido metacrílico (MAA, 99,5 %) foi adquirido da Acros Orgânicos (Morris Plains, NJ, EUA).

A solução tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) foi preparada a partir do sal dihidrogenofosfato de sódio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98,0 %) da marca J.T. Baker (Ecatepec, Estado do México, México) e o tampão Britton-Robinson (BR) foi preparado pela mistura de concentrações iguais de ácido bórico (99,0 %, Chemco), ácido acético (Sigma-Aldrich) e ácido fosfórico (85,0 %, Merck, Darmstadt, Alemanha).

Os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH, HNO_3 e

ácido clorídrico (HCl, 37,0 %, Panreac, Barcelona, Espanha), utilizando um pHmetro digital Metrohm 827 (Herisau, Suíça).

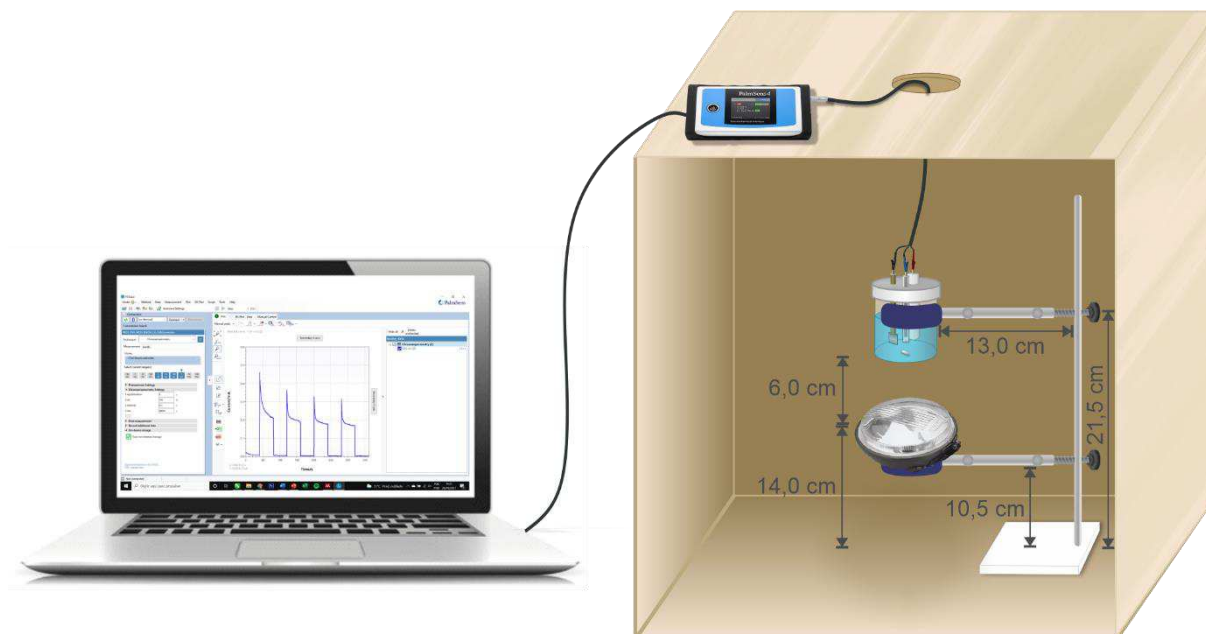
As vidrarias e demais itens plásticos de laboratório utilizados neste estudo foram mantidos em banho de ácido nítrico 10,0 % (v/v) por 24 h e enxaguados com água deionizada antes do uso, a fim de evitar contaminação das amostras e soluções.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Medidas Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas

As medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único, contendo três eletrodos, sendo eles um eletrodo de referência Ag/AgCl (em KCl 3 mol L⁻¹), um eletrodo auxiliar de fio de platina, e um eletrodo de trabalho formado por um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com os materiais sintetizados neste trabalho, utilizando um potenciostato/galvanostato PalmSens (Palm Instruments BV[®], Houten, Holanda), controlado pelo software PSTrace 4.4 (Palm Instruments BV[®]). As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PalmSens 4 (Palm Instruments BV[®]), controlado pelo software PSTrace 5.9 (Palm Instruments BV[®]), utilizando o K₃[Fe(CN)₆] na concentração 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹. As medidas foram registradas em potencial de meia onda, previamente determinado por voltametria cíclica, na faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, com 7 pontos por década, e amplitude de potencial de 10 mV. As análises fotoeletroquímicas da DA foram realizadas em ambiente com iluminação controlada, no interior de uma caixa com 40 cm de altura, 40 cm de largura e 40 cm de profundidade, com um orifício na parte superior. Dentro da caixa foi construído o sistema fotoeletroquímico, composto por uma fonte de luz na região do visível (lâmpada Xênon 55 W, com máximos de emissão na faixa de 390 a 700 nm), presa por uma garra em um suporte universal, paralela ao fundo da caixa, e com distância do fundo da caixa de 14 cm. A célula eletroquímica foi presa em uma garra sobre a lâmpada, à uma distância de 6 cm. A representação esquemática deste sistema pode ser observada na Figura 14.

Figura 14 – Representação esquemática do sistema fotoeletroquímico



Fonte: Autoria própria, 2023

4.2.2 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD (Almelo, Alemanha), na configuração de Bragg-Brentano, sob radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em 2θ entre 10 e 55° , passo de tempo de $3,0 \text{ s}$ por ponto e passo angular de $0,02^\circ$. As identificações de fases e os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados usando-se o programa computacional *X'Pert HighScore Plus* (Almelo).

4.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa

As medidas de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2600 (Tóquio, Japão), na faixa de 200 a 800 nm , empregando o *software* UV Probe para a coleta de dados. Neste estudo, a técnica de reflectância difusa na região UV-Vis (ERD) foi empregada como ferramenta para determinação do valor de energia de band gap

para o BiVO_4 , a partir da porcentagem de reflectância obtida.

4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC), empregando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu 8300 (Tóquio, Kyoto, Japão), operando no modo de transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e resultado expresso pela média de 16 varreduras. Para obtenção dos espectros, os materiais foram analisados em pastilhas de brometo de potássio (KBr) previamente seco e purificado em mufla durante 24 horas a 600 °C. Para o preparo das pastilhas, aproximadamente 5,0 mg de material foram rapidamente misturados e homogeneizados 500 mg de KBr em almofariz, para evitar a absorção de água do ambiente. A mistura foi compactada utilizando um molde para pastilhamento (Evacuable KBr & Briquetting Pallet Dies) em uma prensa manual Schulz (Joinville, Santa Catarina, BR), aplicando-se uma força de 4 toneladas por aproximadamente 1 minuto.

4.2.5 Análise Térmica

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*), por meio do aquecimento de 5 mg dos materiais de 30 °C até 850 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} , utilizando atmosfera de N_2 . O equipamento utilizado foi um PerkinElmer TGA 4000 (Massachusetts, EUA). Estes experimentos também foram realizados no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC).

4.2.6 Análises Morfológicas

As características morfológicas dos materiais foram avaliadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), realizada no Centro de Microscopia

Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná. As análises de MEV foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 (Philips-FEI *Company, Scientific and Technical Instruments*, Oregon, EUA), com voltagem de aceleração de 25 kV. Para esta análise, os materiais foram dispersos em uma fita dupla face e recobertos com uma fina camada de ouro (30 nm) utilizando um equipamento Bal-Tec SCD *Sputter Coatter* Leica® (Nova Iorque, EUA). As análises de MET foram executadas usando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II (Tóquio, Japão) equipado com uma câmera de alta resolução Gatan ORIUS SC1000B CCD, com voltagem de aceleração de 120 kV.

4.2.7 Análises Texturais por Fisiossorção de N₂

As análises texturais dos materiais foram realizadas utilizando um equipamento Quantachrome Nova 1200e (*Boynton Beach*, Florida, EUA) acoplado à um analisador automático de gases (Quantachrome). A partir desta técnica foram obtidos dados de área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{TP}) e diâmetro médio de poros (D_{MP}), calculados por meio de isotermas de adsorção e dessorção do gás nitrogênio (N₂) com 39 pontos ao total, sendo 20 pontos de adsorção e 19 pontos de dessorção, a 77 K (-196,15 °C), com pressões relativas na faixa de 10⁻⁶ a 0,995 mmHg.

Para esta análise, os materiais sintetizados neste trabalho foram pesados e inseridos no tubo de amostragem do equipamento. Este tudo foi levado ao degaseificador durante 2 h a 120 °C, sob vácuo, visando eliminar a água adsorvida no material. Após, um bastão de vidro foi inserido no interior do tubo de amostragem, a fim de reduzir seu volume, e a amostra foi levada à parte analisadora do equipamento e imerso em nitrogênio líquido.

4.2.8 Análises Cromatográficas

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) foram realizadas segundo o procedimento proposto por Aydin e colaboradores (AYDIN; BULDUK, 2020). Para estas análises foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência Prominence LC-20AD/T LPGE Kit (Shimadzu, Tokyo, Japan), com detector de arranjo de diodos

ajustado para 280 nm. A coluna cromatográfica de fase reversa utilizada foi uma Phenomenex[®] C18, com 250 mm x 4,6 mm e tamanho de partícula de 5 µm, protegida por uma coluna de guarda Phenomenex[®] C18, com 4,0 mm x 3,0 mm e tamanho de partícula de 5 µm. Os ensaios foram realizados em corridas de 15 minutos, utilizando como fase móvel uma solução de KH₂PO₄ pH 2,3 na concentração 0,05 mol L⁻¹ em modo isocrático, com fluxo de 1,0 mL min⁻¹. Os padrões para esta análise foram preparados em água e volume de injeção utilizado foi de 20 µL. O tempo de retenção observado para a DA foi de 8 minutos.

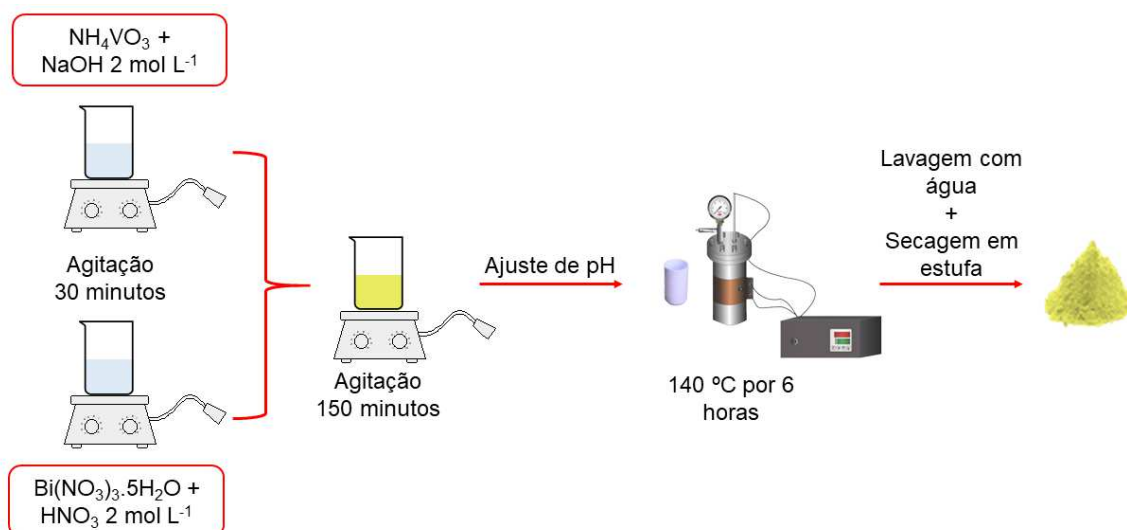
Ressalta-se que a técnica de cromatografia foi utilizada apenas para monitorar a remoção da DA nas etapas de lavagem dos polímeros molecularmente impressos sintetizados neste trabalho.

4.3 SÍNTESE DO VANADATO DE BISMUTO

O vanadato de bismuto (BiVO₄) foi preparado pelo método de síntese hidrotérmica, utilizando o procedimento proposto por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2012b), com modificações. Para tanto, duas soluções foram preparadas: a primeira delas contendo 8 mmol de NH₄VO₃ dissolvido em NaOH 2 mol L⁻¹, e a segunda contendo 8 mmol de Bi(NO₃)₃.5H₂O dissolvido em HNO₃ 2 mol L⁻¹. Ambas as soluções foram mantidas sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente. Após este período, as duas soluções foram misturadas, e a mistura foi novamente submetida à agitação por 150 min. Na sequência, o pH foi ajustado para 1,4, e a mistura reacional foi transferida para um recipiente de teflon, que foi inserido em um sistema autoclave de aço inoxidável, e submetido à aquecimento por 6 h à 140 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Após o resfriamento, o BiVO₄ obtido, denominado VB-1, foi lavado com água ultrapura e seco em estufa a 45 °C por 24 h. Outras duas preparações foram realizadas seguindo a mesma rota, porém alterando-se o pH para 5,4 e para 8,5, resultando nos materiais VB-2 e VB-3, respectivamente. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de HNO₃ e NaOH, ambos na concentração 1,0 mol L⁻¹.

A representação esquemática da síntese por método hidrotérmico é mostrada na Figura 15.

Figura 15 – Representação esquemática da síntese do vanadato de bismuto



Fonte: Autoria própria, 2023

4.4 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA DA

4.4.1 Oxidação e Modificação dos MWCNT

A fim de gerar terminações $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{COOH}$, 2,0 g de MWCNT *in natura* foram oxidados com 260 mL de uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, na proporção 3:1 (v/v), por 2 horas à 65 °C, em refluxo. O material oxidado (MWCNT_{ox}) foi lavado com água ultrapura até neutralidade e seco em estufa à 50 °C (MORETTI et al., 2016b). Ao final do procedimento, foram obtidos 2,8 g de MWCNT_{ox} .

Para posterior síntese PRC-INIFERTER, 1,3 g de 3-CPTMS diluídos em 10 mL tolueno foram adicionados à um frasco reacional contendo 1,3 g de MWCNT_{ox} dispersos em 150 mL de tolueno. A mistura foi mantida à 80 °C por 4 h em banho de glicerina, e o material resultante (MWCNT-3-CPTMS) foi lavado com etanol e seco em estufa a 50 °C. Ao final, foram obtidos 1,2 g de MWCNT-3-CPTMS . Por fim, 0,9 g de MWCNT-3-CPTMS foram dispersos em 20 mL de etanol, em um balão de fundo chato. Ao frasco, foram adicionados 1,2 g de DDTC previamente dissolvidos em 20 mL de etanol, e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 h, em banho de glicerina a 50 °C. O material obtido, denominado MWCNT-DDTC , foi lavado com etanol e seco em estufa 50 °C. Ao final, foram obtidos 0,96 g de material.

Para posterior síntese por polimerização radicalar livre (PRL), 300 mg

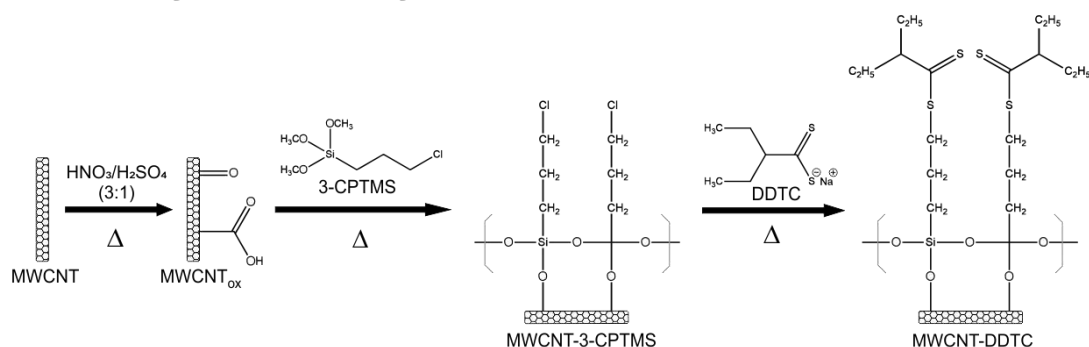
de MWCNT_{ox} foram dispersos em 60 mL de tolueno e misturados a 48,6 mmol de VTMS previamente dissolvidos em 40 mL de tolueno. Ao frasco reacional foi adicionado 1 % (m/v) de hidroquinona, a fim de preservar os grupos vinílicos (MORETTI et al., 2016b). A mistura foi acondicionada em um balão de três vias. Na via central do balão foi acoplado um condensador de refluxo, uma das vias laterais foi selada, enquanto a outra foi utilizada para borbulhar N₂ por 10 min, tornando a atmosfera reacional inerte. Em sequência, todas as saídas foram seladas e o sistema reacional foi mantido em refluxo à 100 °C sob agitação magnética por 6 h (MORETTI et al., 2016b). O material obtido, denominado MWCNT-VTMS, foi lavado com água ultrapura e seco em estufa a 50 °C.

4.4.2 Síntese do Nanocompósito por Polimerização Radicalar Controlada (PRC-INIFERTER)

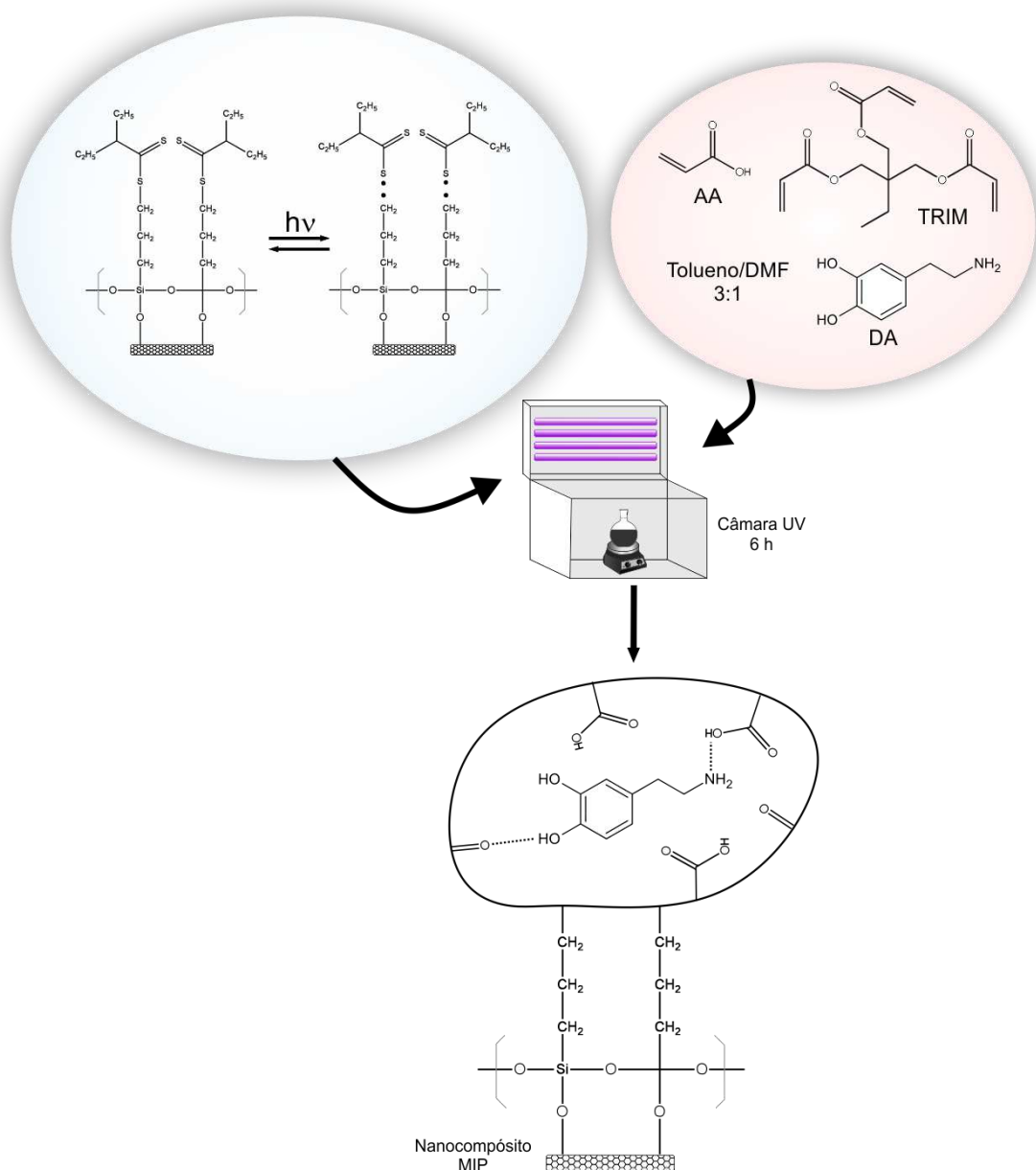
A síntese dos nanocompósitos por meio da estratégia *grafting from* (PRC-INIFERTER), representada esquematicamente na Figura 16, ocorreu com base no procedimento proposto por Prete e colaboradores (PRETE et al., 2019), com modificações. Para tanto, 100 mg de MWCNT-DDTC foram dispersos em 25 mL de uma mistura de tolueno:DMF na proporção 3:1 (v/v) em banho ultrassônico por 1 h. Na sequência, 11,6 mmol de monômero funcional, 3,9 mmol de TRIM e 2,33 mmol de DA foram dissolvidos em 8 mL da mesma mistura de solventes, e adicionados cuidadosamente à dispersão. O frasco reacional foi selado e levado a uma caixa retangular de dimensões 33,0 cm de altura, 38,0 centímetros de largura e 23,5 cm de profundidade, o qual foi exposto por 6 h à radiação UV fornecida por quatro lâmpadas marca Philips Actinic BL, com potência nominal de 8 W, sob agitação magnética. Os monômeros avaliados foram o ácido acrílico (MIP-AA-INI), ácido metacrílico (MIP-MAA-INI) e ácido itacônico (MIP-ItA-INI). Após a síntese, os materiais obtidos foram lavados com uma mistura de metanol:ácido acético na proporção 3:1 (v/v), utilizando etapas de agitação em vórtex, seguida de centrifugação, e secagem em estufa a 50 °C.

Figura 16 – Representação esquemática da oxidação do MWCNT, da modificação com 3-CPTMS e DDTC, e da síntese PRC-INIFERTER

Oxidação e Modificação dos MWCNT com 3-CPTMS e DDTC



Síntese do nanocompósito MIP por PRC-INIFERTER



Fonte: Autoria própria, 2023

A completa remoção da molécula molde e/ou de excesso dos reagentes de síntese foi acompanhada por HPLC, conforme procedimento descrito na seção 4.2.8.

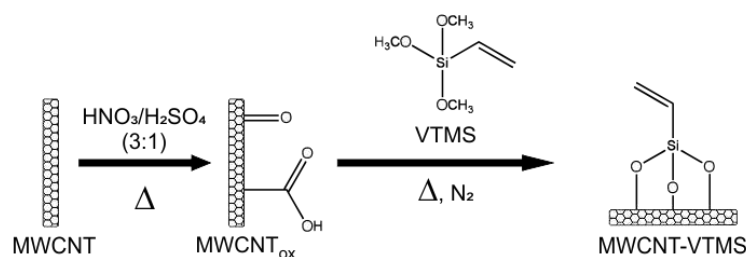
Para cada MIP, um polímero não impresso (NIP) foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento, porém sem a adição da DA à mistura reacional.

4.4.3 Síntese do Nanocompósito por Polimerização Radicalar Livre (PRL)

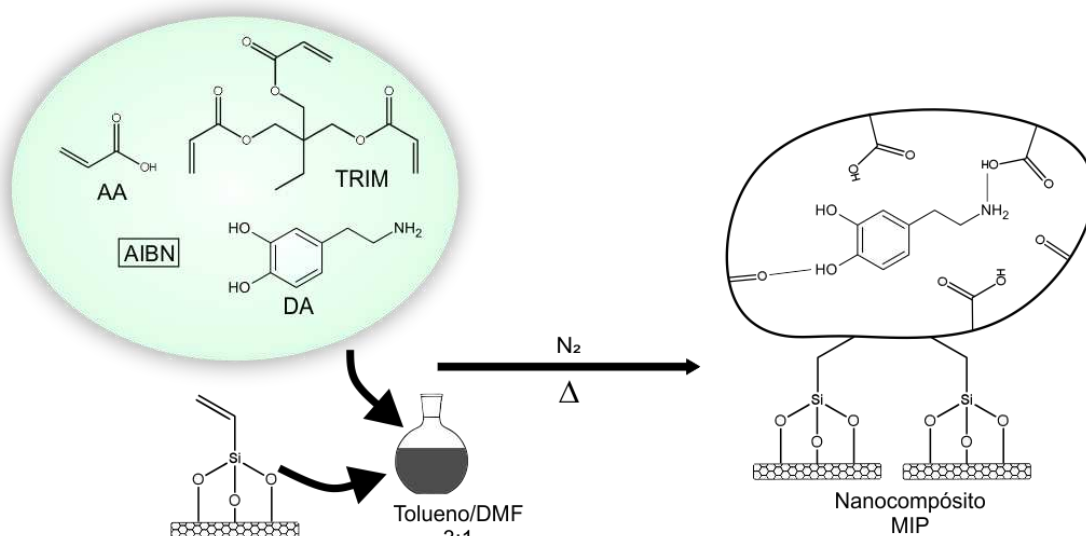
A síntese dos nanocompósitos por PRL (*grafting to*), representada esquematicamente na Figura 17, ocorreu com base no procedimento proposto por Moretti e colaboradores (MORETTI et al., 2016b), com modificações.

Figura 17 – Representação esquemática da oxidação do MWCNT, da modificação com VTMS, e da síntese PRL

Oxidação e Modificação dos MWCNT com VTMS



Síntese do nanocompósito MIP por PRL



Fonte: Autoria própria, 2023

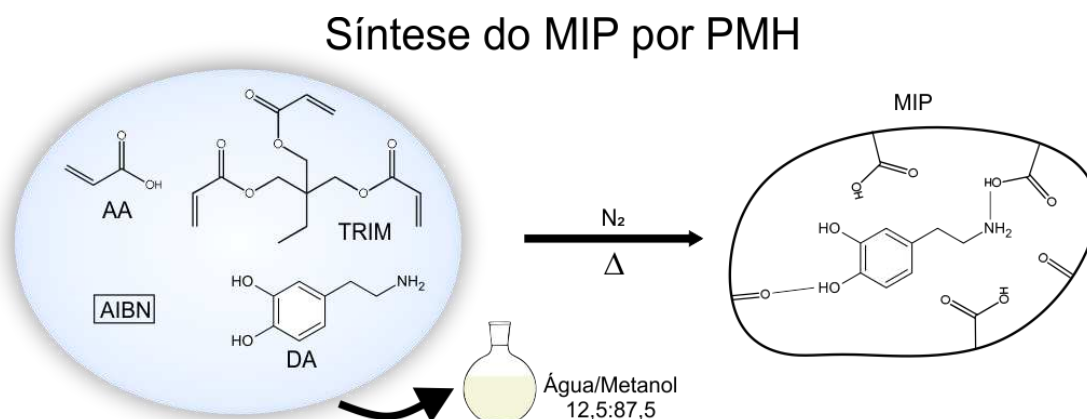
Para tanto, 100 mg de MWCNT-VTMS foram dispersos em 80 mL de

uma mistura de tolueno:DMF, na proporção 3:1 (v/v). Em sequência, foram adicionados 12,0 mmol de AA, 4,0 mmol de TRIM, 2,4 mmol de DA e 4,8 mmol de AIBN. Para que a reação ocorresse em atmosfera inerte, foi borbulhado N_2 na mistura reacional por 10 minutos. O frasco reacional foi selado e mantido sob agitação magnética à 50 °C, em banho de glicerina, por 24 h. O material resultante, denominado MIP-AA-PRL, foi lavado com metanol:ácido acético 4:1 em sistema soxhlet por 48 h, com remoção da DA e dos reagentes de síntese acompanhada por HPLC, e seco em estufa a 50 °C. A síntese do NIP (denominado NIP-AA-PRL) ocorreu de forma análoga, removendo a DA do meio reacional. Salienta-se que foram sintetizados nanocompósitos apenas com o monômero ácido acrílico (AA), tendo em vista que os nanocompósitos PRC-INIFERTER sintetizados com esse material apresentaram as melhores respostas fotoeletroquímicas, como será apresentado na seção 5.7.

4.4.4 Síntese por Polimerização em Meio Homogêneo (PMH)

Na Figura 18 está representado, esquematicamente, o procedimento de síntese por polimerização em meio homogêneo (PMH).

Figura 18 – Representação esquemática da síntese PMH



Fonte: Autoria própria, 2023

Para a síntese por meio da estratégia de PMH, 34,8 mmol de AA, 11,7 mmol de TRIM e 7,0 mmol de DA foram dissolvidos em 50 mL de uma mistura água:metanol na proporção 12,5:87,5 % (v/v) (LULIŃSKI et al., 2007). Após, foram adicionados 100 mg de AIBN, borbulhado N_2 por 10 min, e o frasco reacional foi selado

e levado ao banho de glicerina a 60 °C por 24 h. O material resultante (MIP-AA-PMH) foi lavado com metanol:ácido acético 4:1 (v/v) em sistema soxhlet por 48 h, para remoção de excesso dos reagentes empregados na síntese e da molécula molde, e seco em estufa a 50 °C. A síntese do NIP-AA-PMH ocorreu de forma similar, porém sem a DA no meio reacional.

É importante ressaltar que, nesta estratégia em especial, o solvente escolhido para a síntese foi uma mistura de metanol e água, diferente do escolhido para as estratégias PRC-INIFERTER e PRL, nas quais foi empregada uma mistura de tolueno com DMF. Esta escolha ocorreu, pois em meio tolueno:DMF, não houve formação de polímero mesmo após as 24 h de reação de polimerização. Foi observado o escurecimento da mistura reacional, indicando uma possível oxidação térmica da DA, impossibilitando a síntese nestas condições. Neste caso, a escolha da mistura metanol:água está pautada no trabalho de Luliński e colaboradores (LULIŃSKI et al., 2007). Segundo os autores, esta mistura de solventes, nestas proporções, promove a formação efetiva do polímero, e confere um maior número de sítios específicos de ligação para a DA ao material sintetizado.

Os materiais obtidos por polimerização em meio homogêneo também foram sintetizados apenas com o monômero ácido acrílico (AA), com a mesma justificativa dos nanocompósitos MIP e NIP sintetizados por PRL.

4.4.5 Materiais Poliméricos, Estratégias de Síntese e Reagentes Precursores

Visando a melhor compreensão e possibilidade de comparação das estratégias de síntese, foi construída a Tabela 1, a qual reúne, de maneira resumida, os materiais sintetizados neste trabalho, a estratégia de síntese utilizada na produção de cada um, seus reagentes precursores e o solvente utilizado na síntese.

Tabela 1 – Materiais poliméricos sintetizados neste trabalho com sua respectiva estratégia de síntese e reagentes precursores

Material	Estratégia	Reagentes	Solvente de síntese
MIP-AA-INI	Polimerização radicalar controlada em superfície (PRC-INIFERTER)	100 mg MWCNT-DDTC, 11,6 mmol AA, 3,9 mmol TRIM, 2,33 mmol DA	Tolueno:DMF 3:1 (v/v)
NIP-AA-INI		100 mg MWCNT-DDTC, 11,6 mmol AA, 3,9 mmol TRIM	
MIP-MAA-INI		100 mg MWCNT-DDTC, 11,6 mmol MAA, 3,9 mmol TRIM, 2,33 mmol DA	
NIP-MAA-INI		100 mg MWCNT-DDTC, 11,6 mmol MAA, 3,9 mmol TRIM	
MIP-ItA-INI		100 mg MWCNT-DDTC, 11,6 mmol ItA, 3,9 mmol TRIM, 2,33 mmol DA	
NIP-ItA-INI		100 mg MWCNT-DDTC, 11,6 mmol ItA, 3,9 mmol TRIM	
MIP-AA-PRL	Polimerização radicalar livre (PRL)	100 mg MWCNT-VTMS, 12,0 mmol AA, 4,0 mmol TRIM, 4,8 mmol AIBN, 2,4 mmol DA	Tolueno:DMF 3:1 (v/v)
NIP-AA-PRL		100 mg MWCNT-VTMS, 12,0 mmol AA, 4,0 mmol TRIM, 4,8 mmol AIBN	
MIP-AA-PMH	Polimerização em meio homogêneo (PMH)	34,8 mmol AA, 11,7 mmol TRIM, 100 mg AIBN, 7,0 mmol DA	Água:Metanol 12,5:87,5 % (v/v)
NIP-AA-PMH		34,8 mmol AA, 11,7 mmol TRIM, 100 mg AIBN	

MIP – polímero molecularmente impresso; AA – ácido acrílico; MAA – ácido metacrílico; ItA – ácido itacônico; TRIM – trimetilopropano trimetacrilato; AIBN – 2,2'-azo-bis-isobutironitrila; DMF – N,N-dimetilformamida.

Fonte: Autoria própria, 2023

4.5 PREPARAÇÃO DO SENSOR FOTOELETROQUÍMICO

Todas as suspensões utilizadas neste estudo foram preparadas em DMF, contendo BiVO_4 , com concentração otimizada em $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$, e os materiais poliméricos sintetizados, na concentração otimizada em $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, e DHP na concentração 1 mg mL^{-1} . Anterior as modificações, o ECV foi polido com uma pasta de polimento Diamond ACII (FGM Dental Group®, Joinville, Santa Catarina, Brasil), e, na sequência, com lixa d'água para polimento 3M nº 4000. Posteriormente, o ECV foi levado ao banho de ultrassom por 3 minutos com isopropanol, e com água ultrapura. Após secagem em temperatura ambiente, $6 \mu\text{L}$ da suspensão modificadora foi depositada na superfície do ECV, via *drop-casting*, e o eletrodo foi levado em estufa à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, para a formação do filme. O eletrodo modificado foi condicionado por voltametria cíclica (30 ciclos) no eletrólito suporte, na faixa de potencial de $-0,5$ a $1,0 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

4.6 PREPARAÇÃO E ANÁLISE DA AMOSTRA DE URINA SINTÉTICA

A solução de urina sintética foi preparada de acordo com Mendonça e colaboradores (MENDONÇA et al., 2020), a partir da dissolução de $5,36 \text{ g}$ de ureia, $1,61 \text{ g}$ de KH_2PO_4 , $2,2 \text{ g}$ de NaCl , $1,19 \text{ g}$ de Na_2SO_4 , $0,5 \text{ g}$ de creatina, $0,33 \text{ g}$ de citrato de sódio, $0,25 \text{ g}$ de CaCl_2 , $0,24 \text{ g}$ de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,15 \text{ g}$ de KCl em $500,0 \text{ mL}$ de água ultrapura, e armazenada em temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a análise fotoeletroquímica com o sensor ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI, $750 \mu\text{L}$ da urina sintética foram adicionados à célula eletroquímica e o volume foi ajustado para 15 mL com tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7 (fator de diluição 1:20 (v/v)). Para análise com o sensor ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL $3,75 \text{ mL}$ da urina sintética foram adicionados à célula eletroquímica e o volume ajustado para $15,0 \text{ mL}$ com tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7 (fator de diluição 1:4 (v/v)). Para avaliar a exatidão do método proposto com ambos os sensores, e possíveis efeitos de matriz, a urina sintética foi dopada com três concentrações conhecidas de DA, sendo elas $0,6$, $1,5$ e $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, e os resultados foram expressos em termos de porcentagem de recuperação. Ressalta-se que as concentrações foram selecionadas com base na concentração média de DA na urina ($1,56 \mu\text{mol L}^{-1}$) de um ser humano saudável (IDRIS et al., 2003; THOMAS et al., 2008).

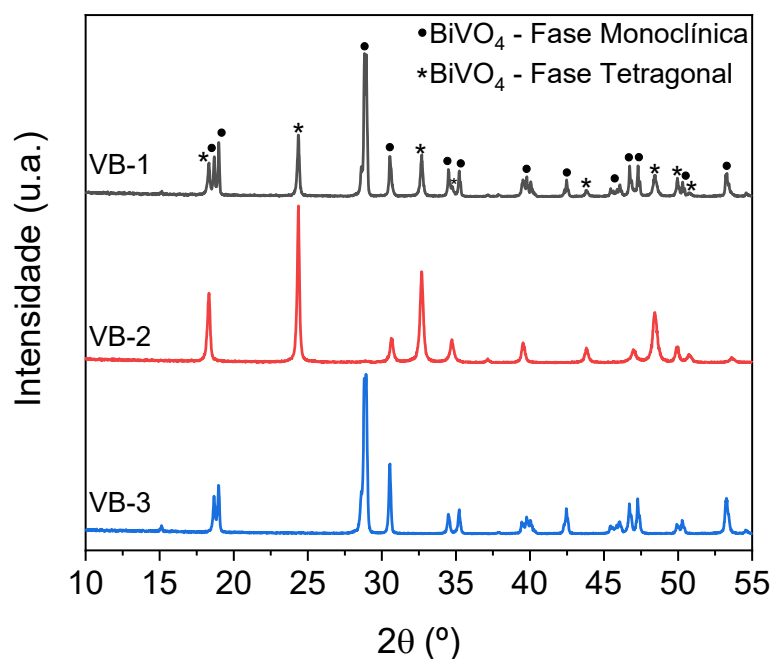
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BiVO_4

5.1.1 Estrutura e Morfologia do BiVO_4

Mediante o refinamento dos difratogramas raios X (Figura 19) das amostras VB-1, VB-2 e VB-3 pelo método de Rietveld, foi possível determinar os valores dos parâmetros de rede a , b e c , o volume de cela unitária (V_{cela}) e as proporções em massa das possíveis fases cristalinas. Para atribuição dos picos no difratograma, foram utilizados como padrões o cartão PDF: 00-014-0133 para a fase tetragonal e o cartão PDF: 00-014-0688 para a fase monoclinica.

Figura 19 – Difratogramas de raios X para as amostras de BiVO_4 . Condições: configuração de Bragg-Brentano, sob radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em 2θ entre 10 e 55° , passo de tempo de $3,0$ s por ponto e passo angular de $0,02^\circ$



Fonte: Autoria própria, 2023

O tamanho de cristalito para o BiVO_4 foi determinado por meio da

equação de Scherrer (LANGFORD; WILSON, 1978), descrita na Equação 1 a seguir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

sendo que D é o tamanho de cristalito (nm), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X ($\text{CuK}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$), β é a largura a meia altura do pico de difração após correção do alargamento instrumental, e θ é o ângulo de difração de Bragg. Para a constante adimensional, foi utilizado $k = 1$, valor empregado independentemente da morfologia específica do material (SILVA et al., 2020; WEIBEL et al., 2005). A correção do alargamento instrumental foi realizada utilizando Si como padrão externo.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos no refinamento dos difratogramas e no cálculo do tamanho de cristalito.

Tabela 2 – Fases cristalinas, parâmetros de rede, volume de cela unitária (V_{cela}) e tamanho de cristalito (D) para os BiVO_4 sintetizados pelo método hidrotérmico. χ^2 é o fator de qualidade do refinamento

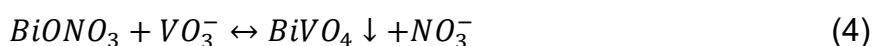
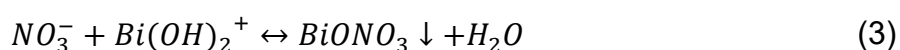
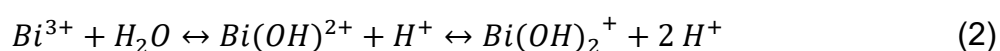
Amostra	Fase Crisalina	Concentração (% em massa)	Parâmetros de rede (Å)	V_{cela} (pm^3)	D (nm)	χ^2
VB-1 pH 1,4	Tetragonal	$34,4 \pm 3,0$	$a = b = 7,3$ $c = 6,5$	344	63,2	2,2
	Monoclínica	$65,6 \pm 3,0$	$a = 7,3$ $b = 11,7$ $c = 5,1$	309	83,6	
VB-2 pH 5,4	Tetragonal	$97,8 \pm 2,0$	$a = b = 7,3$ $c = 6,5$	344	52,4	2,5
	Monoclínica	$2,2 \pm 2,0$	$a = 6,4$ $b = 10,4$ $c = 4,7$	255	34,8	
VB-3 pH 8,5	Monoclínica	100	$a = 7,3$ $b = 11,7$ $c = 5,1$	309	64,5	3,7

Fonte: Autoria própria, 2023

Os resultados observados na Figura 19 e na Tabela 2 mostram claramente uma influência do pH na fase cristalina dos BiVO_4 obtidos pela síntese em ambiente hidrotérmico. A amostra VB-1, cujo pH da solução precursora foi ajustado para 1,4 apresentou 65,6 % em massa de fase monoclínica e 34,4 % em massa de fase tetragonal, enquanto a amostra VB-2, a qual teve o pH ajustado para 5,4,

apresentou predominância de fase tetragonal (97,8 %). O material VB-3 (pH = 8,5), por sua vez, apresentou 100 % de seus picos atribuídos à fase monoclinica. Não foram identificadas em nenhum dos três materiais picos referentes a outros compostos que não o BiVO_4 .

A influência do pH nas fases cristalinas apresentadas pelos BiVO_4 sintetizados por meio do método hidrotérmico pode ser explicada por meio das reações químicas que ocorrem durante o processo de síntese (ZHANG et al., 2009; ZHOU et al., 2007), apresentadas nas Equações 2 a 4.



De acordo com as equações químicas 2, 3 e 4, o bismuto, após hidrólise com água, reage com nitrato formando oxinitrato de bismuto, que por sua vez reage com o íon metavanadato, formando o BiVO_4 (TAN et al., 2013; ZHANG et al., 2009). Sabe-se que a fase monoclinica é termodinamicamente mais estável que a tetragonal e isso explica o fato de mesmo em meio acentuadamente ácido (pH 1,4), o que desfavorece a formação de BiONO_3 e, conseqüentemente a velocidade de formação de BiVO_4 , ainda há formação de maior quantidade de fase monoclinica que tetragonal (ZHANG et al., 2009, 2012b).

Em pH 5,4, há um aumento da quantidade de íons OH^- em relação ao pH 1,4, o que induz o equilíbrio da reação para formação de BiONO_3 e, posteriormente, de BiVO_4 . Nesse valor de pH, a maior quantidade de fase tetragonal (97,8%) em relação a monoclinica (2,2%) pode ser resultado da cinética mais favorável da formação da fase tetragonal (TAN et al., 2013). Uma outra explicação que pode ser dada, está pautada na insuficiente quantidade de OH^- em pH 5,4, quando comparado à meios mais alcalinos, incapaz de dissolver e recristalizar a fase tetragonal e transformar na monoclinica (TAN et al., 2013).

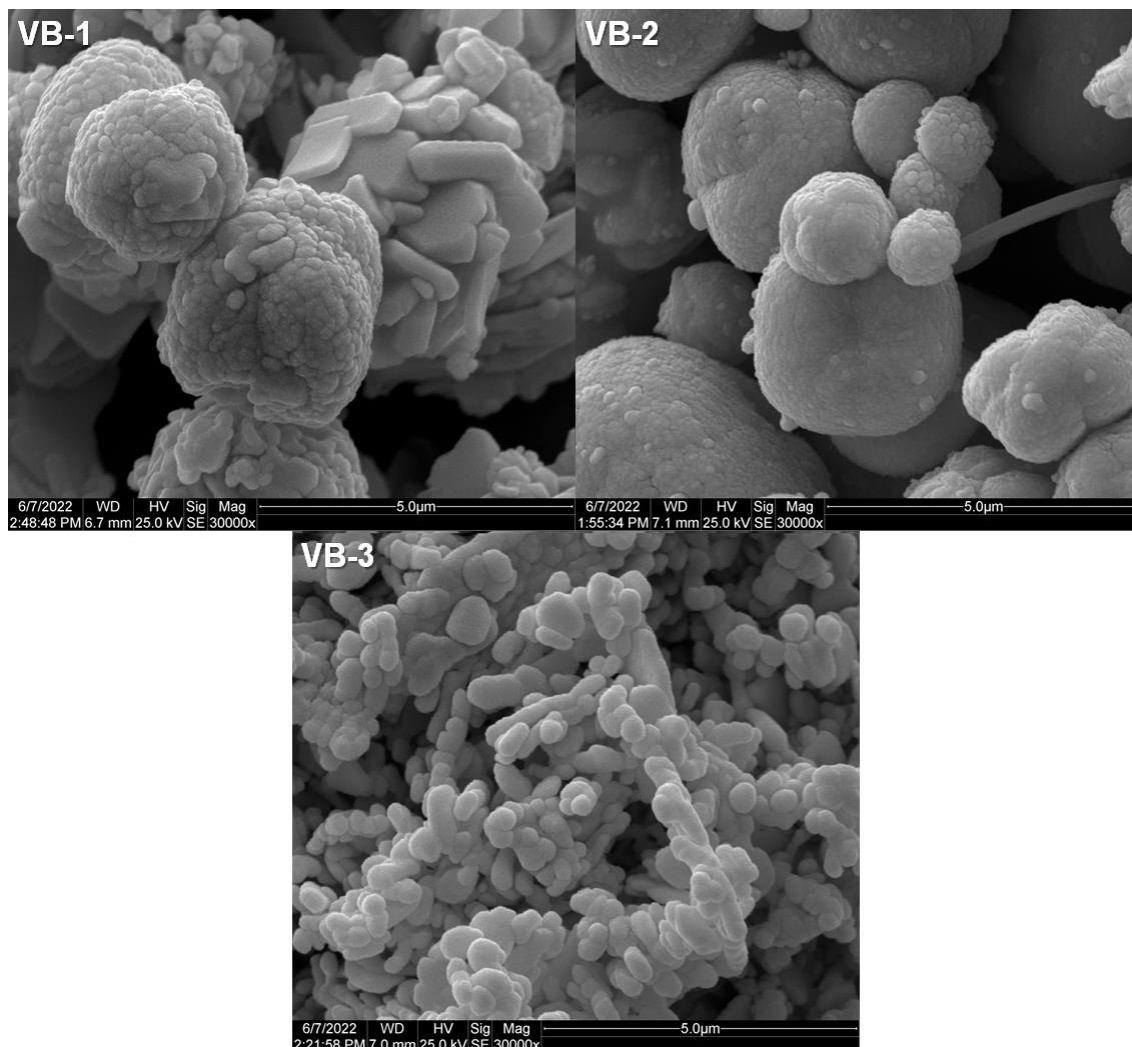
É importante mencionar que meios acentuadamente básicos, como exemplo pH 10, não são indicados para formação de BiVO_4 em meio hidrotérmico, pois os íons Bi^{3+} podem se combinar com OH^- formando óxidos de bismuto de

composição estequiométrica e não estequiométrica. Esses compostos podem posteriormente reagir com Bi^{3+} residual, formando polivanadatos compostos, suprimindo por completo a formação de fase monoclinica de BiVO_4 (PHIANKOH; MUNPROM, 2018).

Ainda, segundo Wang e colaboradores (WANG; GUO; HE, 2016) o pH de síntese influencia diretamente nos parâmetros cristalográficos dos BiVO_4 obtidos: materiais com menores proporções de fase monoclinica apresentam o parâmetro de rede c menor para esta fase, quando comparado com materiais que apresentam maiores proporções de fase monoclinica, como por exemplo os materiais VB-2 e VB-1, respectivamente. Além disso, materiais com maior proporção de fase monoclinica, apresentam maior tamanho de cristalito, que pode influenciar diretamente nas propriedades fotoquímicas do material, como observado para o VB-3.

A alteração de pH na síntese dos BiVO_4 também influenciou a morfologia destes materiais, como pode ser observado na Figura 20. O material sintetizado em pH 1,4 (VB-1) possui duas morfologias distintas, uma característica esperada, já que este material apresenta duas fases cristalinas em sua composição. Foram observadas partículas com cantos vivos e bordas bem definidas, mas também, partículas esféricas, características da fase tetragonal (TAN et al., 2013). O material sintetizado em pH 5,4 (VB-2) apresentou estruturas esféricas de tamanhos distintos. Isto permite inferir que, à medida que o pH de síntese aumenta, maior quantidade de BiONO_3 e VO_3^- é gerada, e estes monômeros se agregam nos núcleos de precipitação, com consequente aumento do tamanho do precipitado, que se empilha até formar estruturas esféricas densas (TAN et al., 2013). Em pH 8,5 (VB-3), como a velocidade de nucleação do cristal é inferior à sua velocidade de crescimento, foram formadas partículas em forma de bastão ou dendríticos, ao invés de esferas ou partículas com cantos vivos e bordas bem definidas observadas para os materiais VB-1 e VB-2 (TAN et al., 2013). É importante frisar que estas estruturas estão concordantes com outros BiVO_4 reportados na literatura, sintetizados em meio hidrotérmico, em valores de pH similares aos utilizados neste trabalho (LEI et al., 2014a; MA; LI; LIU, 2015; MALATHI et al., 2018).

Figura 20 – Imagens de MEV na ampliação 30000x para os materiais VB-1, VB-2 e VB-3



Fonte: Autoria própria, 2023

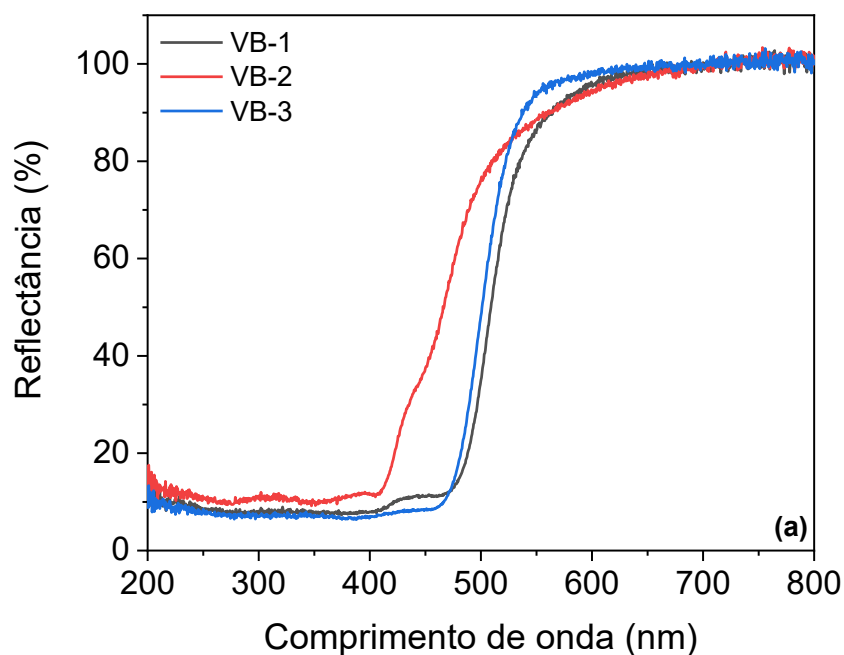
5.1.2 Propriedades Ópticas do BiVO₄

A energia de *band gap* (E_g) para os BiVO₄ sintetizados foi estimada por meio da Equação 5, a partir dos espectros de reflectância difusa na região UV-Vis apresentados na Figura 21.

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

em que α é o coeficiente de absorção, B é uma constante de absorção, h é a constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J s), ν é a frequência da luz (s^{-1}), E_g é a energia de *band gap*, e n é o tipo de transição eletrônica do material.

Figura 21 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis para os BiVO₄ sintetizados



Fonte: Autoria própria, 2023

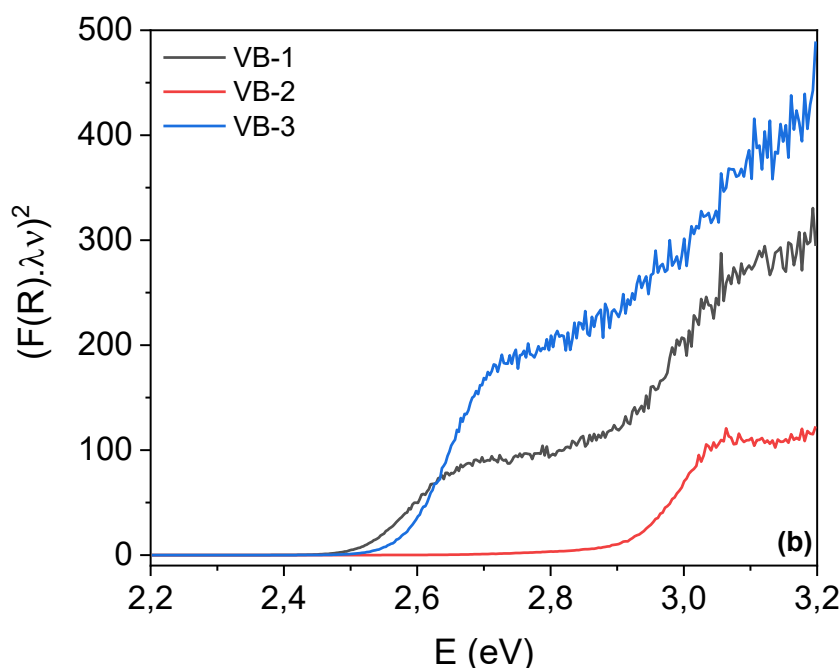
Na Equação 5 o valor de α é proporcional à função de Kubelka-Munk (PHILIPS-INVERNIZZI, 2001), mostrada a seguir, na Equação 6.

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (6)$$

em que α é o coeficiente de absorção e R é a reflectância para cada comprimento de onda.

Assim, a energia de *band gap* pode ser obtida por meio da extrapolação da reta até o eixo x em um gráfico da função modificada de Kubelka-Munk $(F(R) \cdot hv)^{1/n}$ versus energia (E), conhecida como método de Tauc (Figura 22) (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

Figura 22 – Gráficos da função modificada de Kubelka-Munk *versus* energia



Fonte: Autoria própria, 2023

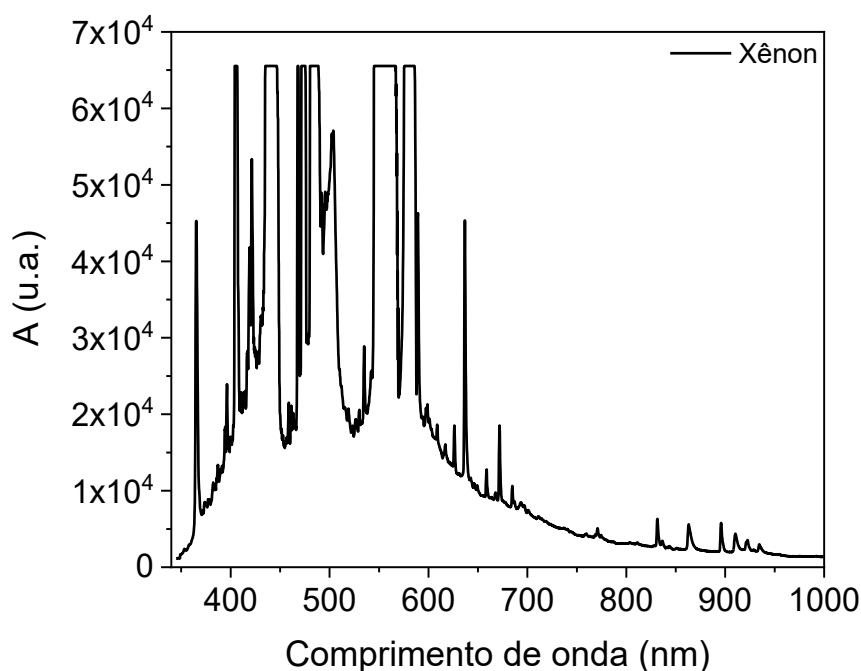
Para o cálculo de *band gap* do BiVO_4 , utilizou-se $n = 1/2$ na função modificada de Kubelka-Munk, resultando na equação $(F(R).hv)^2$, indicando que a transição eletrônica foi do tipo permitida direta. Isto porque para o BiVO_4 monoclinico, a hibridização entre os orbitais 6s do bismuto e os orbitais 2p do oxigênio localizados no máximo da banda de valência, acoplado aos orbitais vazios 3d do vanádio, localizados no mínimo da banda de condução, mantém as transições eletrônicas diretas favoráveis. Ainda, esta hibridização é responsável pelo valor reduzido de *band gap* para o BiVO_4 na fase monoclinica, e pela alta mobilidade de lacunas fotoexcitadas, favorecendo as medidas fotoeletroquímicas (KUDO; OMORI; KATO, 1999; PAYNE et al., 2011; WALSH et al., 2009; ZHANG et al., 2009). Por outro lado, na fase tetragonal, uma vez que não há hibridização dos orbitais do bismuto e do oxigênio, a transição eletrônica ocorre entre os orbitais 2p do oxigênio, localizado na banda de valência, e 3d do vanádio, localizado na banda de condução, acarretando valores de *band gap* mais elevados para esta fase, na ordem de 2,90 eV, e uma absorção predominantemente de luz na região ultravioleta (ZHANG et al., 2009).

O valor de *band gap* calculado para o VB-1, VB-2 e VB-3 foram 2,51, 2,91 e 2,56 eV, respectivamente, e estão de acordo com os dados reportados na

literatura para amostras com predominância de fase monoclinica e tetragonal, os quais são aproximadamente 2,4 eV e 2,9 eV, respectivamente (LEI et al., 2014; MA; LI; LIU, 2015; WANG; GUO; HE, 2016; YAN et al., 2015; ZHANG et al., 2009). Ressalta-se que pequenas variações de valor de *band gap* podem ocorrer, influenciadas por fatores como método de síntese, dopagem, organização da estrutura cristalina, tamanho de partículas e vacância de átomos na estrutura do cristal (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019; SINGH; SHARMA; MEHTA, 2017; ZHANG et al., 2018, 2016b).

Para os experimentos realizados neste estudo, foi utilizado como fonte de luz visível uma lâmpada automotiva Xênon (55W). De acordo com a Figura 23, os máximos de emissão da lâmpada Xênon são observados na faixa entre 340 e 700 nm, sendo assim, adequada para a excitação VB-1, VB-2 e VB-3.

Figura 23 – Espectro de absorção da lâmpada Xênon



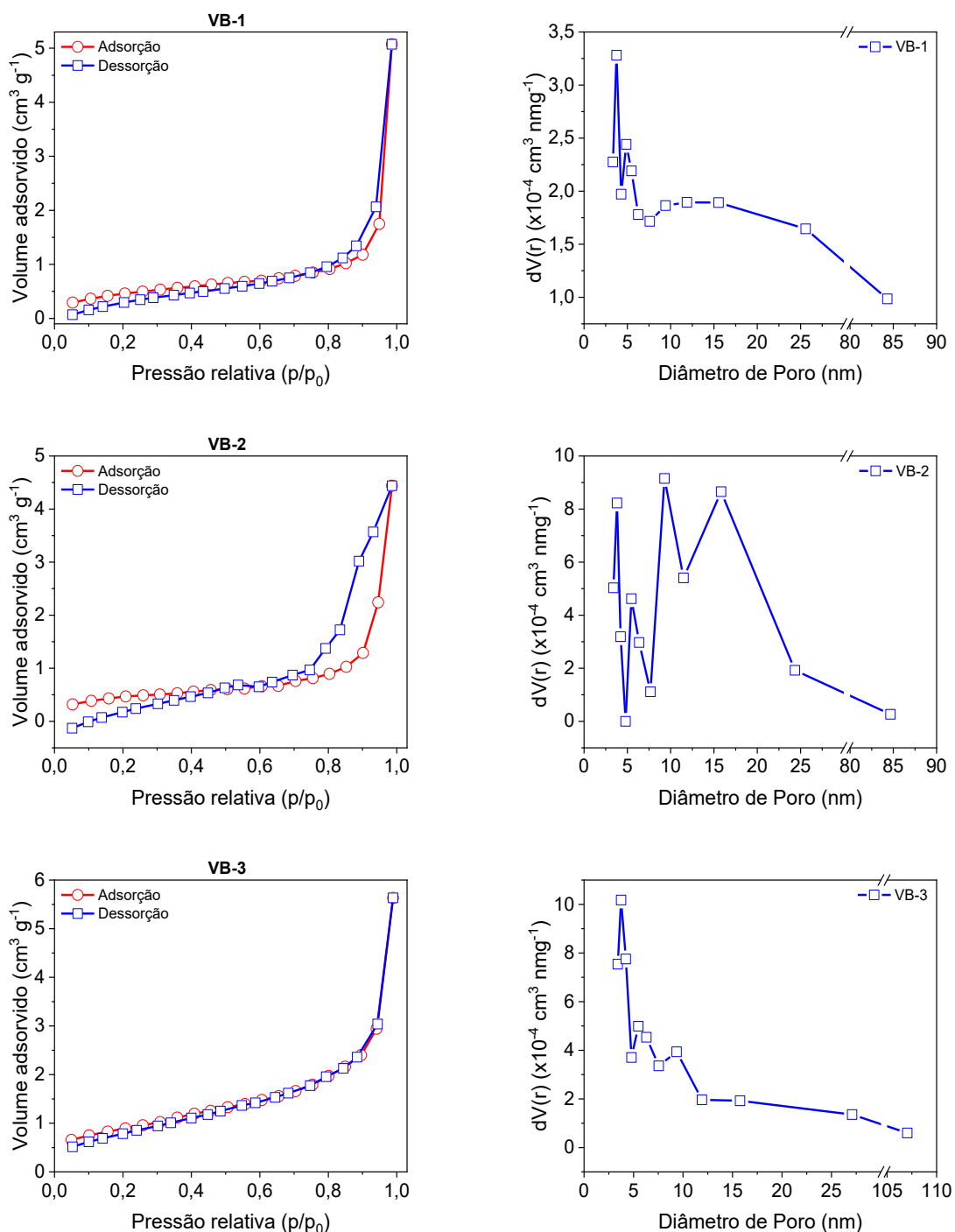
Fonte: Autoria própria, 2023

5.1.3 Análise Textural – Fisiossorção de N₂

A Figura 24 a seguir apresenta as isotermas de adsorção e de dessorção do gás nitrogênio e a distribuição de poros para os BiVO₄ sintetizados,

enquanto a Tabela 3 traz o valor de área superficial específica (S_{BET}), calculado pelo método de BET, e o volume total de poros (V_{TP}) e o diâmetro médio de poros (D_{MP}), calculados pelo método de BJH.

Figura 24 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os BiVO_4 sintetizados



Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 3 – Área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{TP}) e diâmetro médio de poros (D_{MP}) do VB-1, VB-2 e VB-3

Material	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{TP} ($\times 10^{-3} cm^3 g^{-1}$)	D_{MP} (nm)
VB-1	1,7	7,7	3,8
VB-2	1,6	7,4	9,3
VB-3	3,1	7,9	3,7

Fonte: Autoria própria, 2023

É possível constatar que os $BiVO_4$ apresentaram valores de área superficial (S_{BET}) concordantes com a literatura, que reporta materiais com área superficial entre 1 e $8 m^2 g^{-1}$ (DOLIĆ et al., 2018; LEI et al., 2015; NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015; OBREGÓN; CABALLERO; COLÓN, 2012; ZHANG et al., 2009). Observa-se, ainda, que os materiais apresentaram diâmetro médio de poros entre 3,7 e 9,3 nm, podendo, assim, ser classificados como materiais mesoporosos (materiais com diâmetro de poros entre 2 e 50 nm) (THOMMES et al., 2015). O comportamento das isotermas apresentadas na Figura 24 confirma a classificação atribuída aos materiais como mesoporosos, uma vez que o perfil é do tipo IV de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015). As histereses observadas podem ser classificadas como H3, indicando que os poros deste material são em forma de fenda. Neste tipo de material, com este tipo de poro, a adsorção na superfície acontece por meio de adsorção multicamada, seguida de condensação capilar de gases com os mesoporos (DOLIĆ et al., 2018; THOMMES et al., 2015; WANG; GUO; HE, 2016).

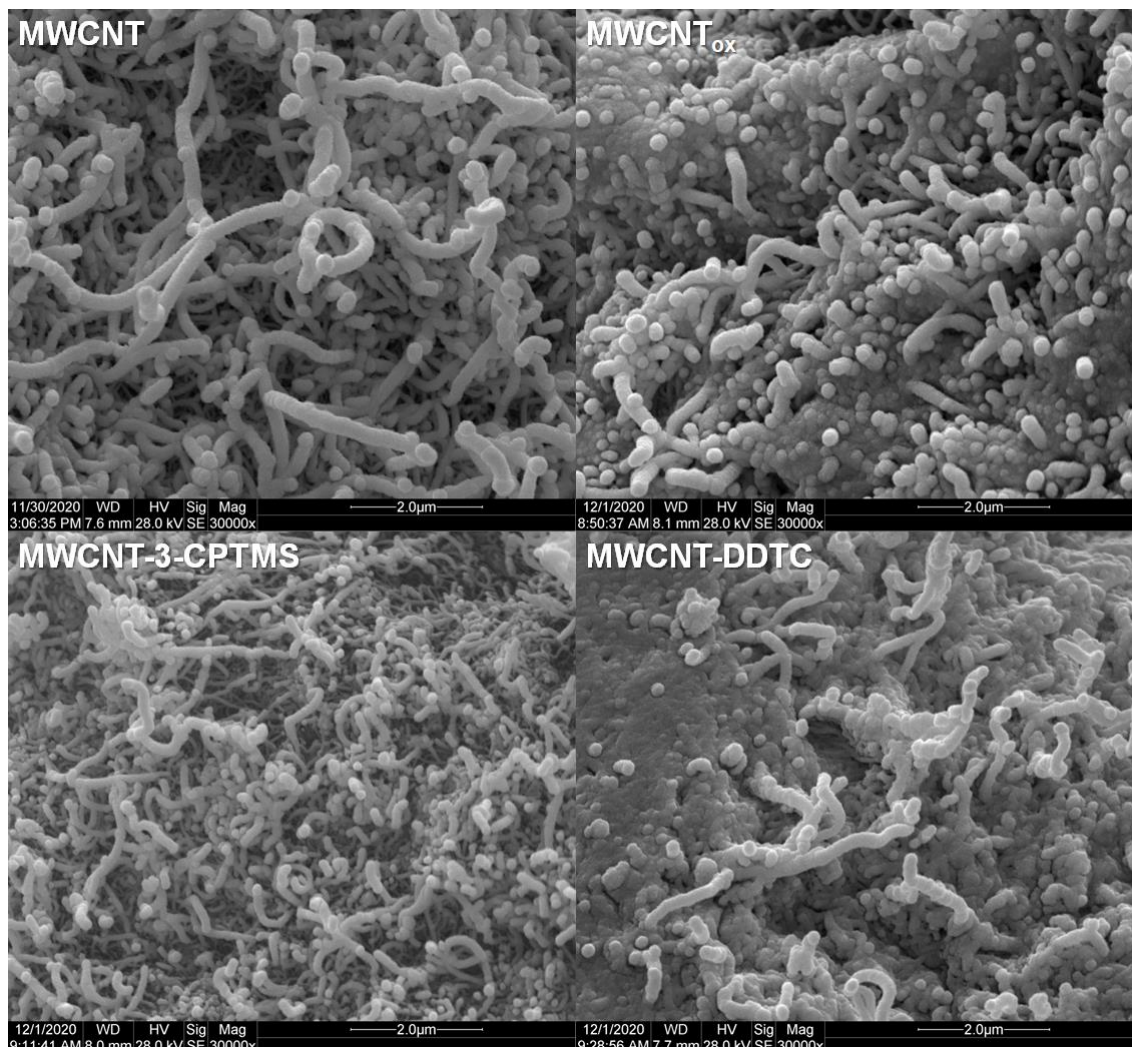
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

5.2.1 Características Morfológicas

5.2.1.1 Nanotubos de carbono e nanocompósitos sintetizados por polimerização radicalar controlada (PRC-INIFERTER)

Na Figura 25 são apresentadas as imagens de MEV para os materiais MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC.

Figura 25 – Imagens de MEV na ampliação 30000x para MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS e MWCT-DDTC

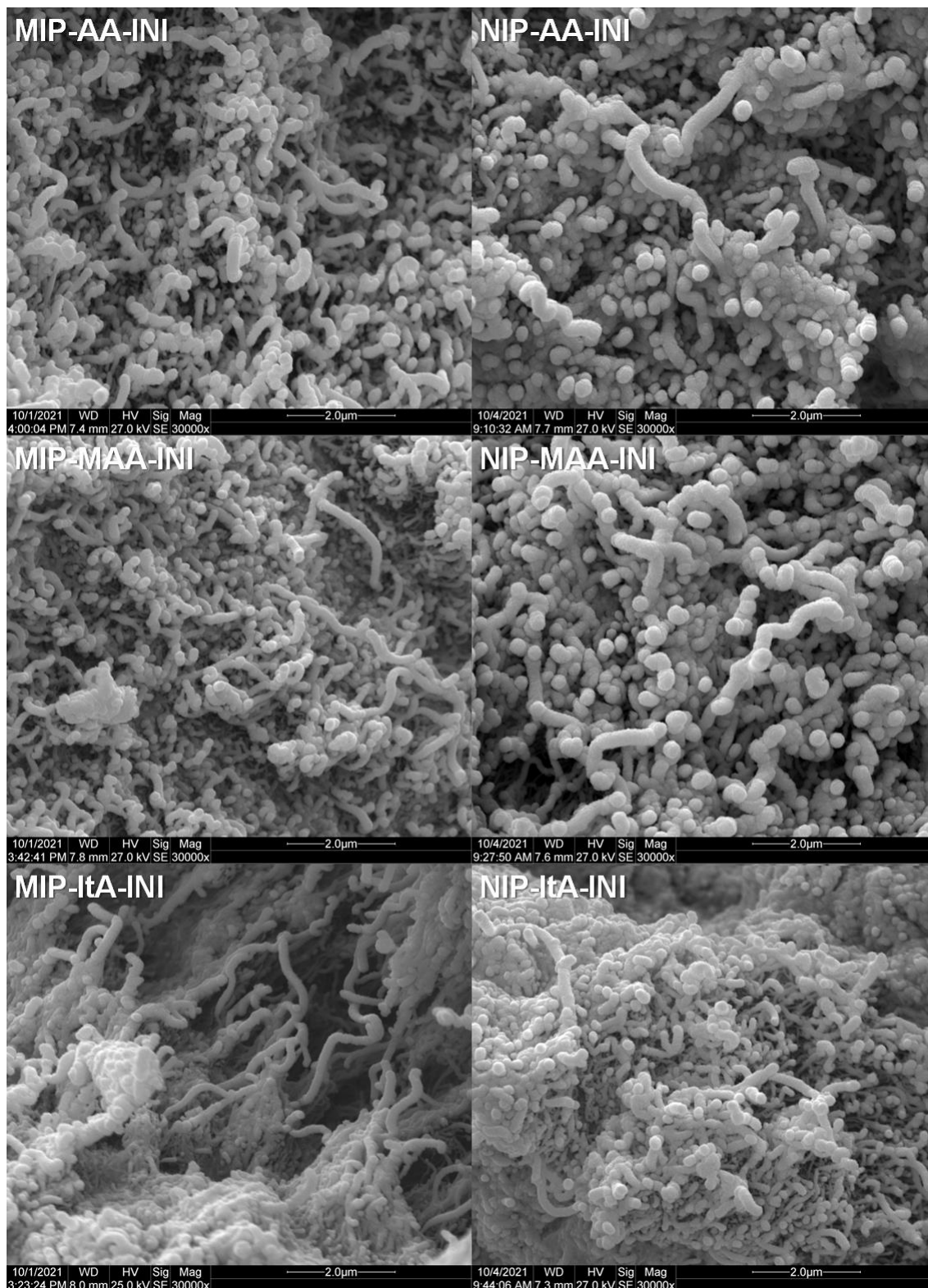


Fonte: Autoria própria, 2023

Observa-se que os materiais têm morfologia filamentosa, típica dos MWCNT, decorrente das interações fracas, sendo elas forças de van der Waals e interações empilhamento π - π de sistemas aromáticos policondensados. O processo de oxidação incorporou carboxilas e carbonilas na estrutura do CNT, e, por consequência, nos materiais modificados com 3-CPTMS e DDTC, observando-se maior coesão nos filamentos do material, devido ao aparecimento de ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo (MORETTI et al., 2016a; PAIVA et al., 2018; PRETE et al., 2019).

Os nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER preservam a estrutura filamentosa dos MWCNT, como constatado nas imagens de MEV, apresentadas na Figura 26, e MET, apresentadas na Figura 27.

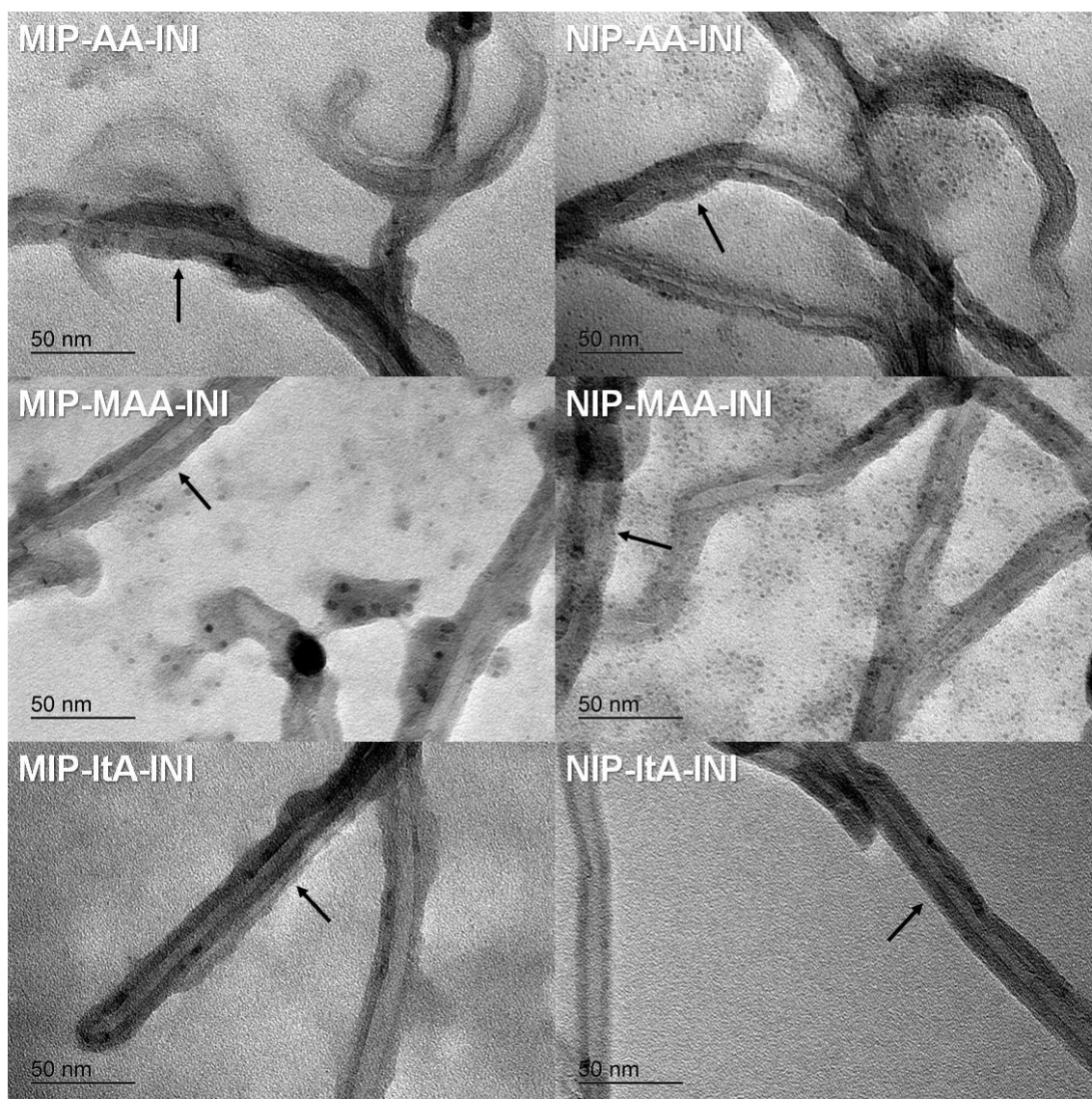
Figura 26 – Imagens de MEV com aumento de 30000x para os nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER



Fonte: Autoria própria, 2023

Nos materiais sintetizados com o monômero ItA, em particular, observa-se a formação de uma massa polimérica entre os filamentos, indicando que nestes materiais a polimerização não ocorreu apenas na superfície do suporte carbonáceo. As imagens de MET (Figura 27) mostram claramente a formação de uma fina camada polimérica recobrindo os MWCNT.

Figura 27 – Imagens de MET com aumento de 100000x para os nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER

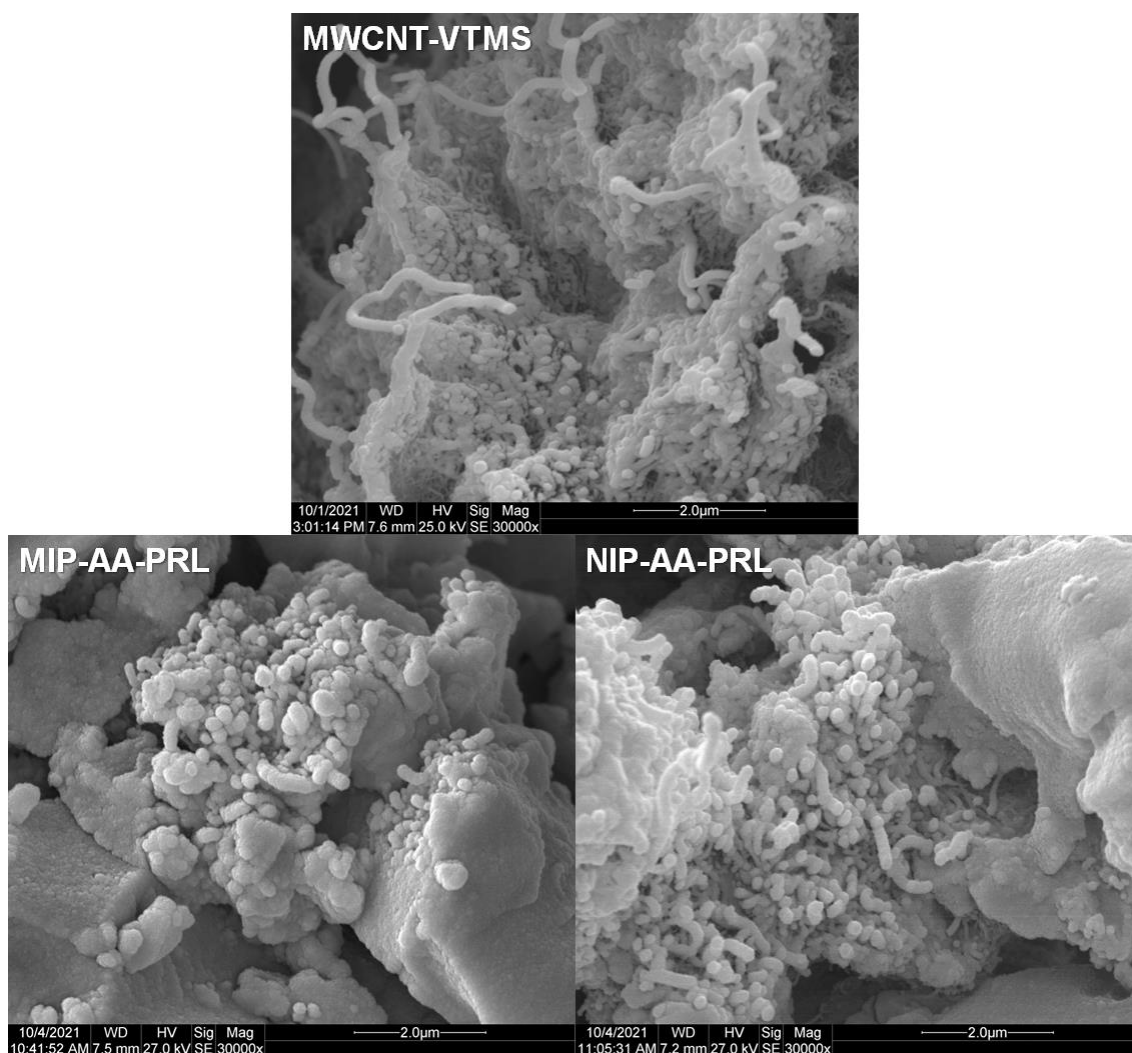


Fonte: Autoria própria, 2023

5.2.1.2 Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar livre (PRL)

As micrografias apresentadas na Figura 28 permitem observar que o MWCNT-VTMS apresenta maior grau de agregação quando comparado aos MWCNT_{ox} (apresentados na Figura 25), em decorrência de forças hidrofílicas atribuídas aos grupos hidroxila, carbonila, carboxila e vinil ancorados na superfície do material, ou decorrentes de reações de hidrólise e condensação ou de polimerização do VTMS (MORETTI et al., 2016b).

Figura 28 – Imagens de MEV com aumento de 30000x para o MWCNT-VTMS e MEV (30000x). MET (100000x) para o MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL

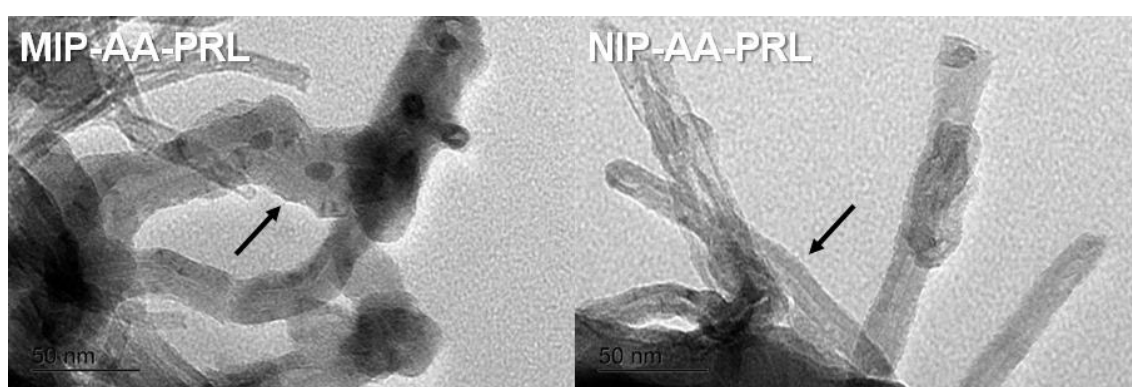


Fonte: Autoria própria, 2023

Para os nanocompósitos MIP e NIP observa-se que a matriz

polimérica está incorporada aos MWCNT. Observam-se também regiões com morfologia diferente dos filamentos característicos dos MWCNT, permitindo inferir que a polimerização também ocorreu no seio da solução. Em relação às análises de MET, apresentadas na Figura 29, é possível constatar estruturas filamentosas dos MWCNT recobertas com uma camada polimérica, similar ao observado na Figura 27 para os materiais sintetizados através da estratégia PRC-INIFERTER.

Figura 29 – Imagens de MET com aumento de 100000x para os nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL



Fonte: Autoria própria, 2023

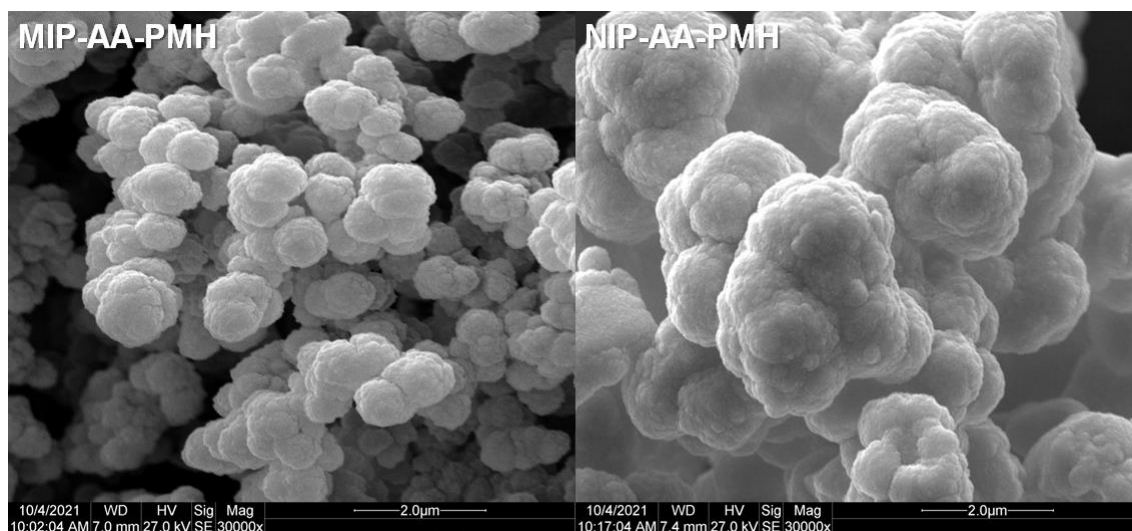
5.2.1.3 Polímeros sintetizados em meio homogêneo

Para o MIP e o NIP sintetizados em meio homogêneo, ou seja, na ausência de MWCNT, foram observadas nas imagens de MEV (Figura 30) partículas com tamanhos e formas irregulares e com elevado grau de agregação, especialmente para o NIP.

Este comportamento pode ser atribuído à estratégia de síntese utilizada. Na polimerização em meio homogêneo, o monômero funcional polimeriza em conjunto com o reticulante e com o iniciador radicalar, formando núcleos. O crescimento destes núcleos e formação da matriz polimérica é dependente da competição entre o núcleo de polimerização e o monômero funcional solvatado pelo solvente porogênico (VENDAMME et al., 2009; YU et al., 2013). Assim, devido à elevada solubilidade do monômero funcional AA no solvente utilizado nessa síntese, uma mistura de água e metanol, que apresenta elevada polaridade, espera-se que, durante a polimerização, a concentração do AA seja maior no solvente porogênico do que nos núcleos de polimerização, o que acarreta a formação de partículas

agregadas.

Figura 30 – Imagens de MEV com aumento de 30000x para o MIP-AA-PMH e NIP-AA-PMH



Fonte: Autoria própria, 2023

5.2.2 Espectroscopia FT-IR

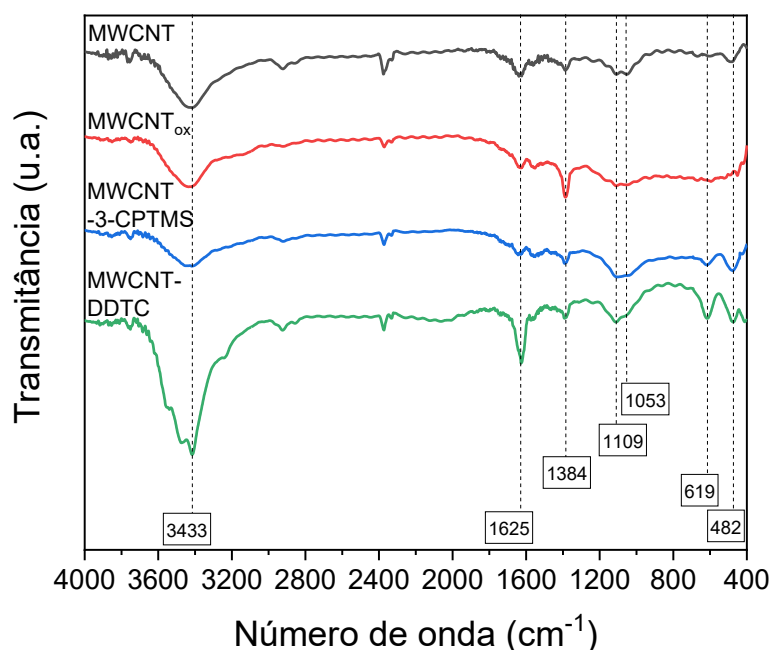
5.2.2.1 Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar controlada (PRC-INIFERTER)

Os nanotubos de carbono modificados previamente à etapa da síntese PRC-INIFERTER foram caracterizados por FT-IR (Figura 31) com intuito de verificar grupos funcionais característicos dos reagentes empregados. Os espectros de todos os precursores apresentaram bandas em 3433 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo hidroxila ($\nu\text{O-H}$) presentes na superfície dos nanotubos ou provenientes de água adsorvida nos materiais (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; MORETTI et al., 2016a; PAVIA et al., 2010; PRETE et al., 2019).

A banda em 1625 cm^{-1} corresponde ao estiramento da carbonila ($\nu\text{C=O}$) de grupos aromáticos. Esta banda está presente nos materiais MWCNT_{ox} , MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC devido ao processo de oxidação ao qual foi submetido o MWCNT (MORETTI et al., 2016a; PAVIA et al., 2010). Observa-se, também, a presença desta mesma banda no MWCNT, que pode ser atribuída à processos oxidativos naturais decorrentes das interações com o ambiente

atmosférico, à resquícios do processo de purificação deste material, ou ainda ao estiramento de grupos C=C, esperados neste material (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; MA; KIM; TANG, 2006).

Figura 31 – Espectros de FT-IR de MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC.



Fonte: Autoria própria, 2023

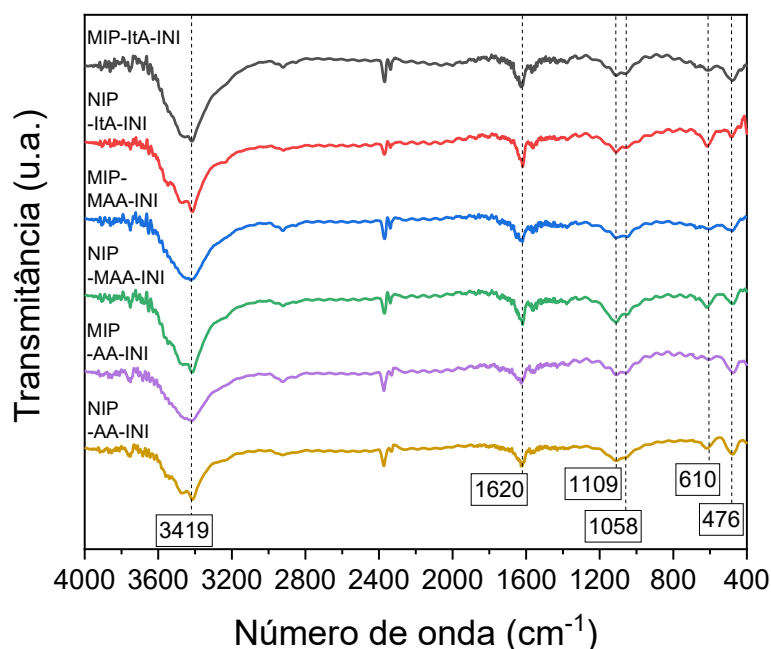
Em 1384 cm⁻¹ observa-se uma banda referente à deformação angular no plano da ligação O-H (δ O-H) de grupos carboxílicos (PRETE et al., 2019). Esta banda fica bastante evidente no MWCNT_{ox}, e reduz com a incorporação do 3-CPTMS.

O estiramento da ligação C-O é observado na banda em 1109cm⁻¹ (MORETTI et al., 2016a), enquanto em 1053 cm⁻¹ observam-se o estiramento da ligação C-O-H da carboxila e/ou o estiramento assimétrico da ligação S-C=S proveniente do DDTc (K. UJJAIN et al., 2015; PAVIA et al., 2010). Já as bandas em 619 e 482 cm⁻¹ presentes no MWCNT-DDTC e no MWCNT-3-CPTMS podem ser atribuídas ao estiramento da ligação Si-O-Si e Si-C, respectivamente, proveniente da ancoragem do 3-CPTMS ao MWCNT oxidado (MORETTI et al., 2016a; PRETE et al., 2019).

Os espectros referentes aos nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-

INIFERTER apresentados na Figura 32 exibem basicamente as mesmas bandas atribuídas aos nanotubos de carbono precursores, o que permite inferir a formação de uma fina camada polimérica na superfície dos MWCNT, como observado nas imagens de MET. Ademais, mesmo que com sinal diminuído, a presença da banda em 1620 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação carbonila ($\nu\text{C=O}$), indica que a superfície MWCNT não está completamente recoberta com o polímero (PRETE et al., 2019).

Figura 32 – Espectros de FT-IR dos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER sintetizados com os monômeros AA, MAA e ItA



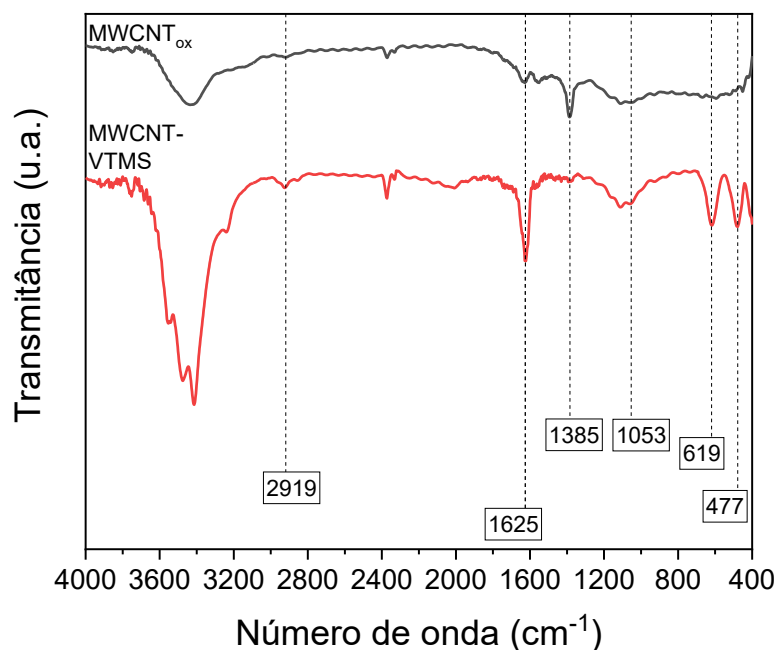
Fonte: Autoria própria, 2023

É importante ressaltar que a similaridade observada entre os espectros dos nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER e de seus precursores permite inferir a formação de uma fina camada de polímero na superfície dos MWCNT, conforme constatado nas imagens de MET (Figura 27). Ainda, esta característica é considerada uma vantagem, uma vez que estes materiais tendem a apresentar uma relação de sítios ativos impressos em relação ao seu volume, associados a uma baixa quantidade de sítios inespecíficos (DAI et al., 2015; MORETTI et al., 2016b).

5.2.2.2 Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar livre (PRL)

A incorporação do VTMS aos MWCNT_{ox} (Figura 33) foi evidenciada pelo aparecimento da banda em 2919 cm^{-1} , atribuída a estiramento da ligação C-H de grupos CH_3 , presentes no VTMS, pelo aumento da banda em 1625 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=C de grupos vinílicos do VTMS e pela redução da banda em 1385 cm^{-1} , referente à deformação angular no plano da ligação O-H ($\delta\text{O-H}$) de grupos carboxílicos do MWCNT_{ox} (MORETTI et al., 2016a). Adicionalmente, as bandas em 619 e 482 cm^{-1} que aparecem no MWCNT-VTMS são atribuídas ao estiramento da ligação Si-O-Si e Si-C, respectivamente, e corroboram com a indicação da ancoragem do VTMS ao MWCNT_{ox} (MORETTI et al., 2016a; PAVIA et al., 2010; PRETE et al., 2019).

Figura 33 – Espectros de FT-IR de MWCNT_{ox} e MWCNT-VTMS .



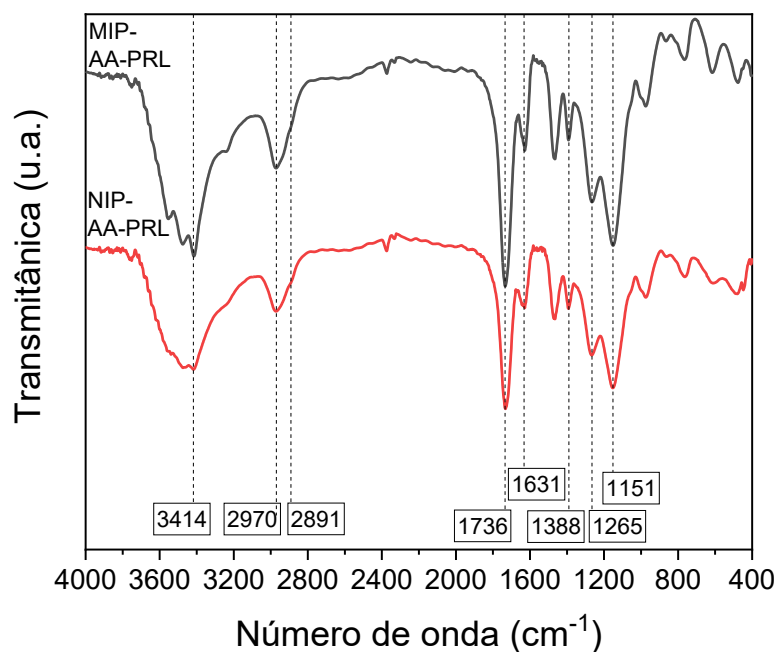
Fonte: Autoria própria, 2023

Em relação aos nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL (Figura 34) uma banda na região de 3414 cm^{-1} e outra banda em 1053 cm^{-1} foram observadas e atribuídas ao estiramento da ligação O-H (CASARIN et al., 2017; PAVIA et al., 2010),

presente na água e nos grupos carboxílicos do AA. As bandas observadas em 2970 cm^{-1} e 2891 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH_2 e CH_3 do AA e do TRIM (DA FONSECA et al., 2015), enquanto as bandas em 1736 e 1388 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ proveniente da carboxila, e à deformação angular fora do plano de grupos CH_3 (CASARIN et al., 2017; PAVIA et al., 2010), presentes tanto no AA quanto no TRIM. Os sinais observados em 1265 e 1151 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ de grupos éster, provenientes do TRIM, e de grupos carboxílicos, provenientes do AA (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; DA FONSECA et al., 2015; WONG et al., 2016b).

A banda em 1631 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de grupos vinílicos ou que pode estar sobreposto pela deformação do grupo OH da água (DE OLIVEIRA et al., 2019). Contudo, a presença desta banda em 1631 cm^{-1} pode indicar que há grupos vinílicos não polimerizados.

Figura 34 – Espectros de FT-IR do MIP-AA-PRL e do NIP-AA-PRL

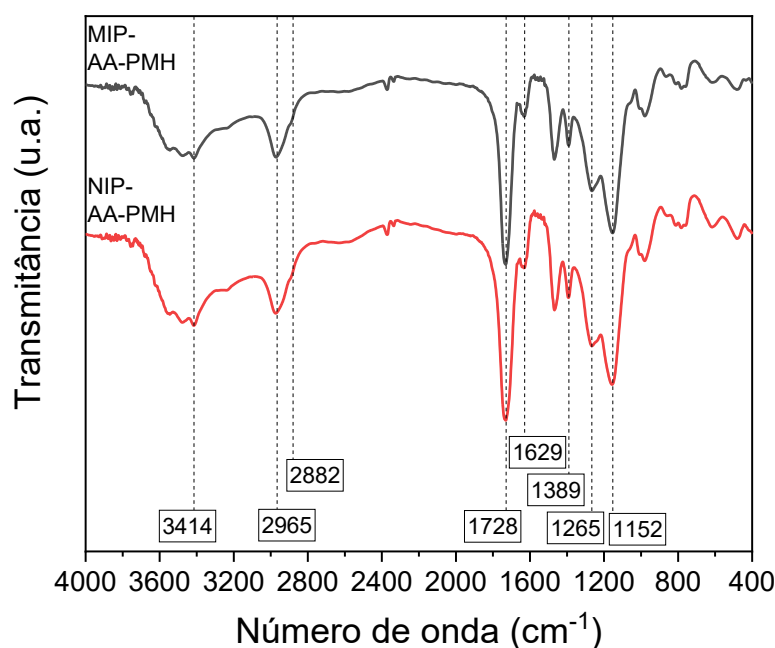


Fonte: Autoria própria, 2023

5.2.2.3 Polímeros sintetizados em meio homogêneo

É possível observar uma similaridade das bandas observadas para os polímeros sintetizados por PMH, apresentadas na Figura 35, e por PRL (Figura 34).

Figura 35 – Espectros de FT-IR do MIP-AA-PMH e do NIP-AA-PMH



Fonte: Autoria própria, 2023

Uma ampla banda de absorção próximo à 3414 cm^{-1} foi observada tanto para o MIP-AA-PMH quanto para o NIP-AA-PMH, e atribuídas ao estiramento da ligação O-H presente na água e nos grupos carboxílicos do AA (MAX; CHAPADOS, 2004; PAVIA et al., 2010). As bandas em 2965 e 2882 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH_2 e CH_3 (CASARIN et al., 2018), enquanto a banda em 1728 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ proveniente do grupo carboxílico (CASARIN et al., 2017; PAVIA et al., 2010). Já a banda de baixa intensidade em 1629 cm^{-1} é atribuído ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de grupos vinílicos não polimerizados ou pela sobreposição da deformação da ligação O-H da água (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; WONG et al., 2016a). A banda em 1389 cm^{-1} também pode ser atribuída à deformação angular fora do plano de grupos CH_3 (CASARIN et al., 2017), presentes tanto no AA quanto no TRIM. Os sinais observados

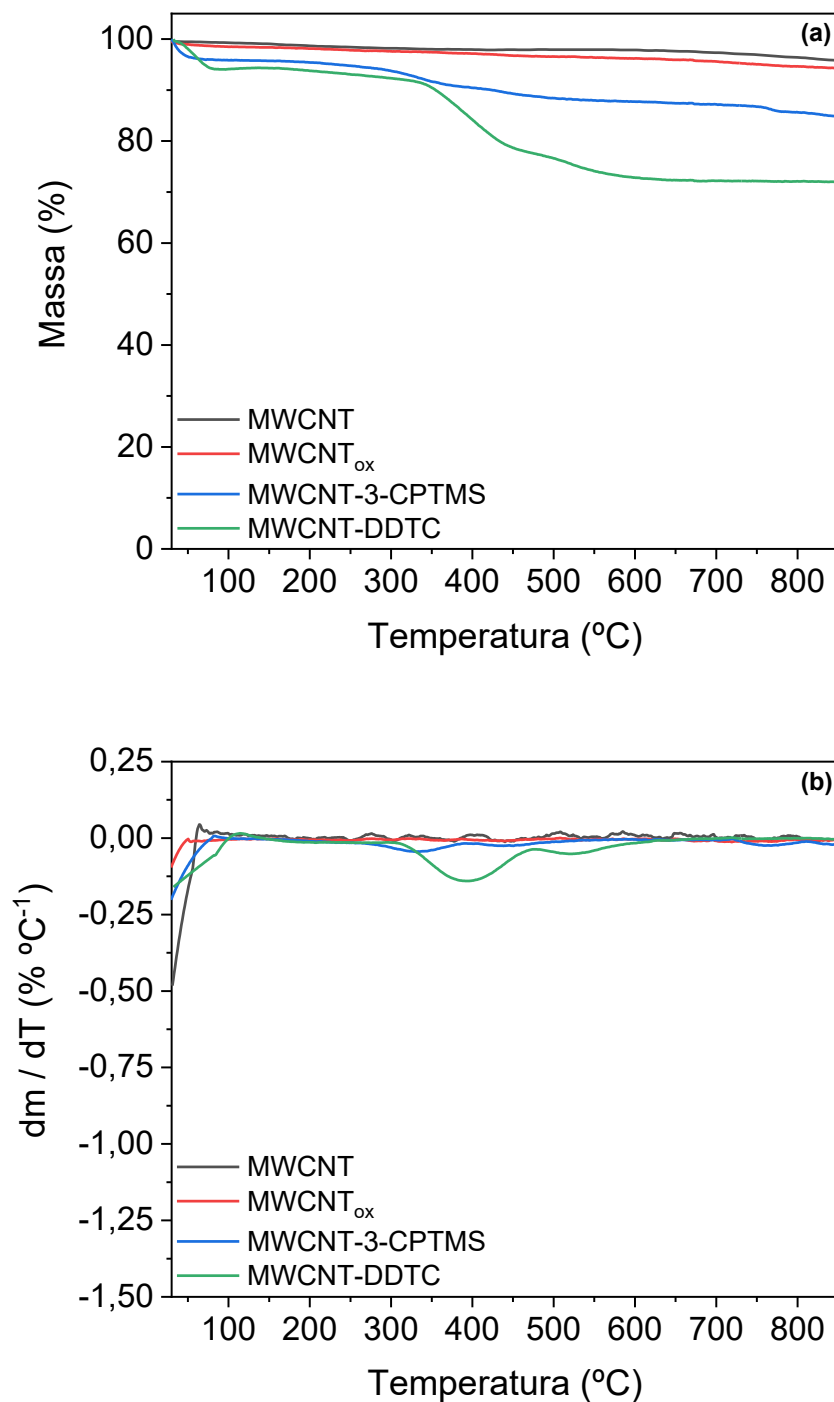
em 1265 e 1152 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação C-O de grupos éster, provenientes do TRIM, e de grupos carboxílicos, provenientes do AA (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; WONG et al., 2016b).

5.2.3 Análises Termogravimétricas

5.2.3.1 Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar controlada (PRC-INIFERTER)

A Figura 36a e a Figura 36b apresentam as curvas termogravimétricas e suas derivadas para o MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC. É observado que o MWCNT e o MWCNT_{ox} não apresentam nenhum evento de degradação, com perda de massa total de 4,8 e 6,4 %, respectivamente. Para o MWCNT-3-CPTMS foi observado um evento entre 30 e 100 °C (perda de massa de 3,9 %) atribuído à desidratação do material, e outro evento entre 279 e 396 °C, com perda de massa de 4,1 %, atribuído à degradação da cadeia orgânica do 3-CPTMS. De modo similar, para o MWCNT-DDTC, foi observado um evento entre 30 e 100 °C, atribuído à desidratação do material, com perda de massa de 5,3 %, e um segundo evento entre 321 e 470 °C, com perda de massa de 14,4 %, atribuído à degradação da cadeia do 3-CPTMS e do DDTC ligados ao MWCNT_{ox}. A perda total de massa para estes materiais foi de 16,2 % para o MWCNT-3-CPTMS e 28,3 % para o MWCNT-DDTC. É possível inferir, ainda, que a incorporação de 3-CPTMS aos MWCNT_{ox} e a subsequente incorporação de DDTC aos MWCNT-3-CPTMS influenciaram na estabilidade térmica destes materiais, sendo o MWCNT-3-CPTMS mais estável termicamente que o MWCNT-DDTC, uma vez que a T_{onset} para estes materiais foi 270 e 346 °C, respectivamente.

Figura 36 – (a) TGA e (b) DTG dos materiais MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2023

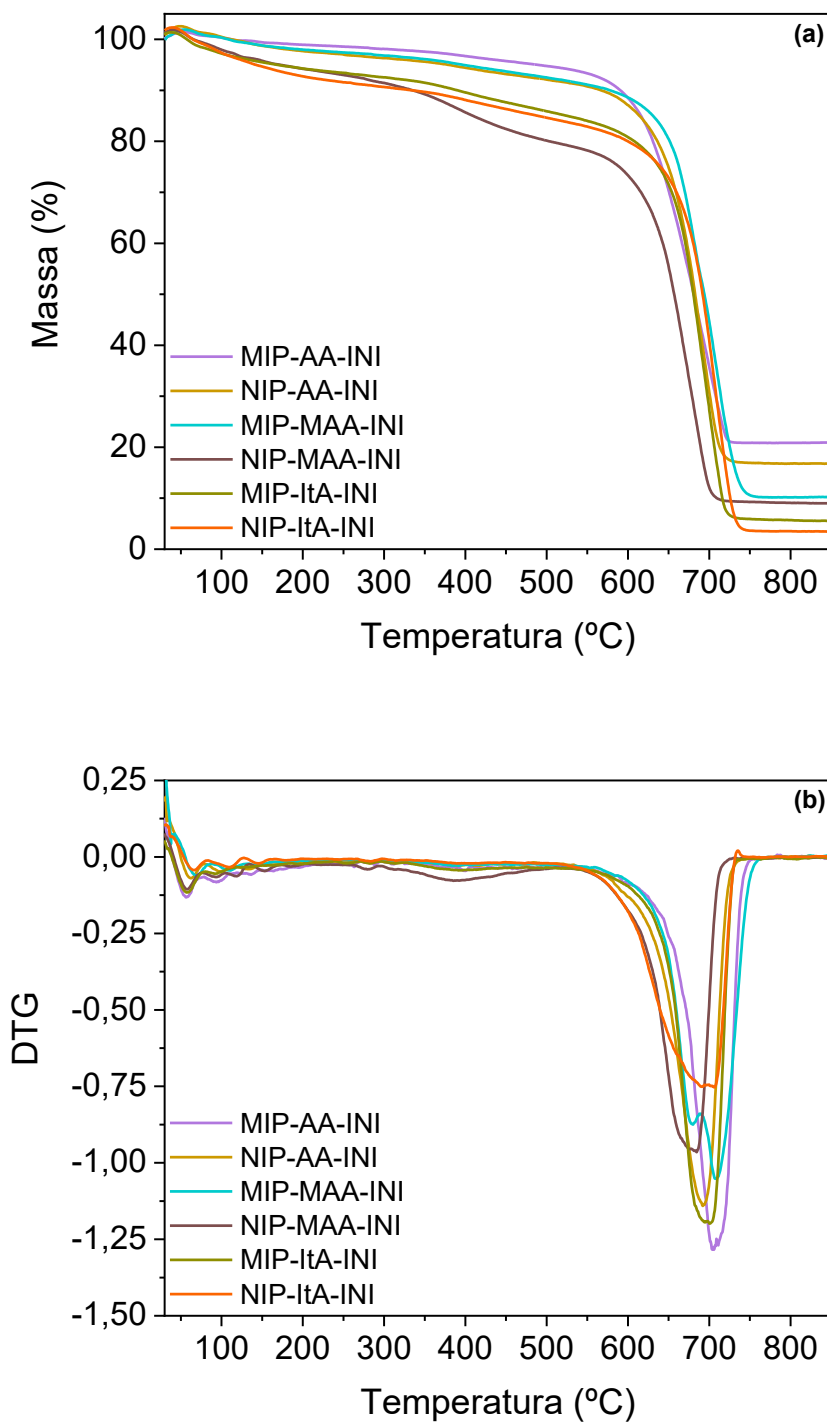
Para todos os nanocompósitos PRC-INIFERTER (Figura 37) foi observado um evento na faixa entre 289 e 533 °C, principalmente para o NIP-MAA-

INI, que foi atribuído à desidratação de grupos carboxílicos provenientes do AA, e um segundo evento de perda de massa, na faixa entre 574 e 762 °C, que é atribuído à decomposição das cadeias orgânicas ligadas ao MWCNT (LEE; S. KIM, 2009). Para o MIP-MAA-INI esta degradação ocorre em dois eventos, podendo indicar que neste material, a polimerização não ocorreu de maneira aleatória, mas sim pela formação de segmentos de cadeia de AA e de TRIM.

A T_{onset} foi 632, 639, 641, 635, 645 e 650 °C para os materiais MIP-AA-INI, NIP-AA-INI, MIP-MAA-INI, NIP-MAA-INI, MIP-ItA-INI e NIP-ItA-INI, respectivamente, indicando que os materiais sintetizados com ItA são mais estáveis termicamente que os sintetizados com AA e MAA. A porcentagem de massa residual foi 20,6, 16,8, 10,3, 9,2, 5,6 e 3,4 %, MIP-AA-INI, NIP-AA-INI, MIP-MAA-INI, NIP-MAA-INI, MIP-ItA-INI e NIP-ItA-INI, respectivamente, indicando que os nanocompósitos sintetizados com ácido itacônico apresentaram maior fração orgânica. Constata-se que para todos os nanocompósitos NIPs PRC-INIFERTER apresentaram menor porcentagem de massa residual em relação aos seus respectivos MIPs. Esta maior degradação dos NIPs pode ser justificada pela maior formação polimérica, decorrente da ausência da molécula molde na síntese.

Ressalta-se que, devido à fina camada polimérica que recobre o suporte carbonáceo nos nanocompósitos PRC-INIFERTER, conforme constatado por MEV e MET, esperava-se maiores valores de massa residual para esses materiais. Ao contrário, mesmo com uma elevada quantidade de MWCNT, foi observada uma decomposição acentuada em temperaturas superiores a 574 °C para todos os nanocompósitos PRC-INIFERTER. Este fato experimental pode ser atribuído à uma possível formação polimérica entre as folhas dos MWCNT, que desestabilizou termicamente este material, acarretando sua degradação em conjunto com as cadeias orgânicas.

Figura 37 – (a) TGA e (b) DTG dos nanocompósitos MIPs e NIPs PRC-INIFERTER. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2023

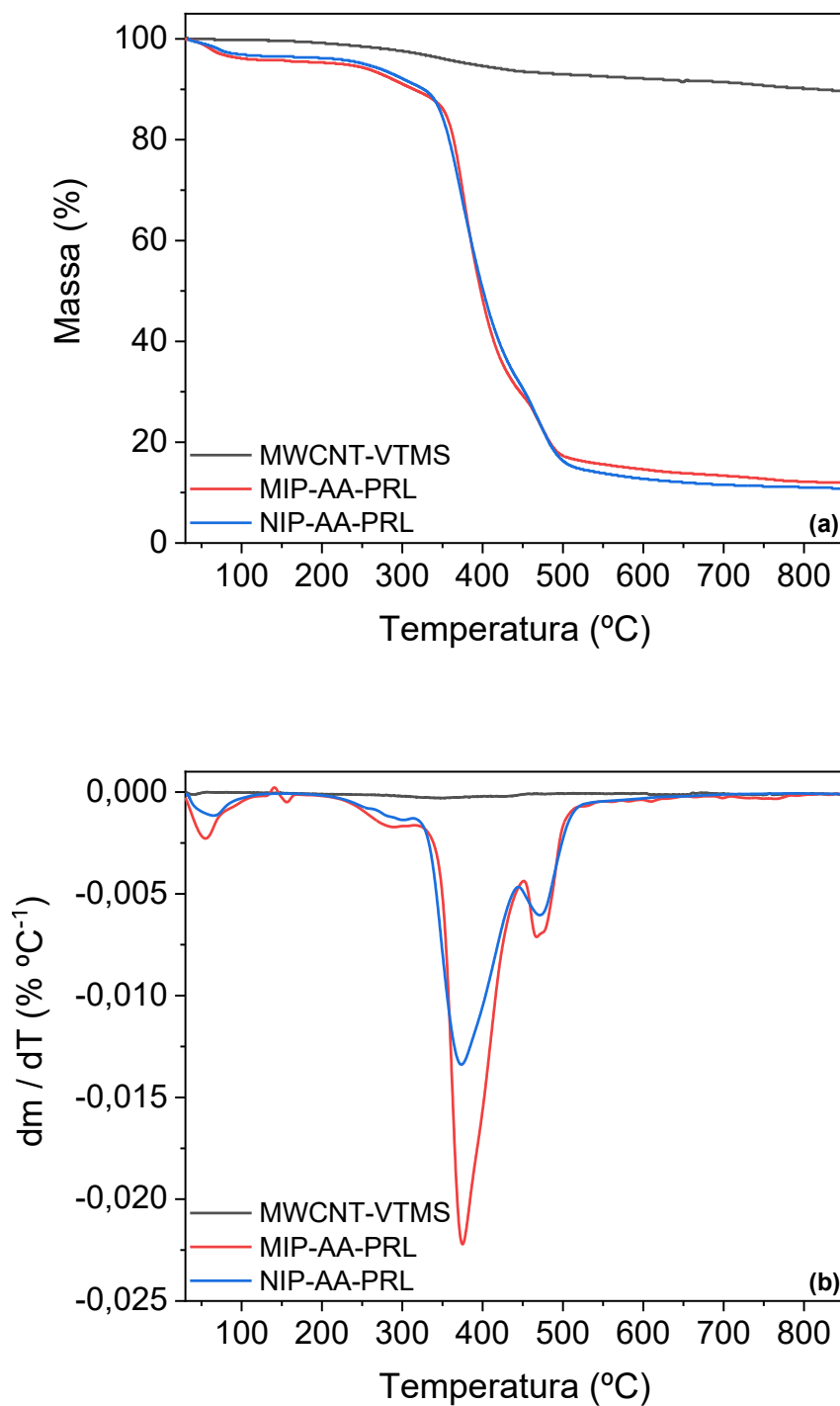
5.2.3.2 Nanotubos de carbono e nanocompósito sintetizado por polimerização radicalar livre (PRL)

O evento de perda de massa observado na curva termogravimétrica do MWCNT-VTMS, apresentada na Figura 38, na faixa de temperatura de 179 a 467 °C, com perda de massa de 6,9 %, é atribuído à degradação dos grupos orgânicos do VTMS (MELÉNDEZ-ORTIZ et al., 2020), e pode ser um indício de que houve a polimerização deste composto. Para o MWCNT-VTMS, a T_{onset} foi de 302 °C e a perda total de massa foi de 10,2 %.

Para o MIP e o NIP PRL foram observados quatro eventos, sendo o primeiro deles entre 30 e 100 °C, atribuído à perda de água adsorvida nos materiais, com perda de massa de 4,1% para o NIP-AA-PRL e 4,0 % para o MIP-AA-PRL. O segundo evento, atribuído à desidratação de grupos carboxílicos presentes na estrutura polimérica e em grupos residuais da oxidação dos MWCNT (MOHARRAM; ALLAM, 2007; MORETTI et al., 2016a), ocorreu entre 213 e 325 °C, com perda de massa de 5,4 e 5,6 % para o NIP e o MIP, respectivamente. O terceiro e quarto eventos, ocorridos entre 318 e 521 °C com perda de massa acumulada de 76 % para o NIP-AA-PRL e 72 % para o MIP-AA-PRL, evidenciou a degradação da cadeia polimérica de AA e TRIM, respectivamente (DA FONSECA et al., 2015; MOHARRAM; ALLAM, 2007; MORETTI et al., 2016a). A T_{onset} foi de 358 e 341 °C e a perda total de massa foi de 88 e 89 % para o MIP-AA-PRL e para o NIP-AA-PRL, respectivamente.

Observa-se, ainda, um perfil termogravimétrico similar entre os MIPs e NIPs sintetizados por meio das estratégias PRL e PMH (apresentado na seção 5.2.3.3, a seguir), indicando que, por consequência da estratégia de polimerização sem controle reacional, foi formada uma elevada quantidade de polímero em relação à quantidade de MWCNT presente nesses nanocompósitos, corroborando com o observado nas análises de MEV (seção 5.2.1.2).

Figura 38 – (a) TGA e (b) DTG do MWCNT-VTMS e dos nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹.



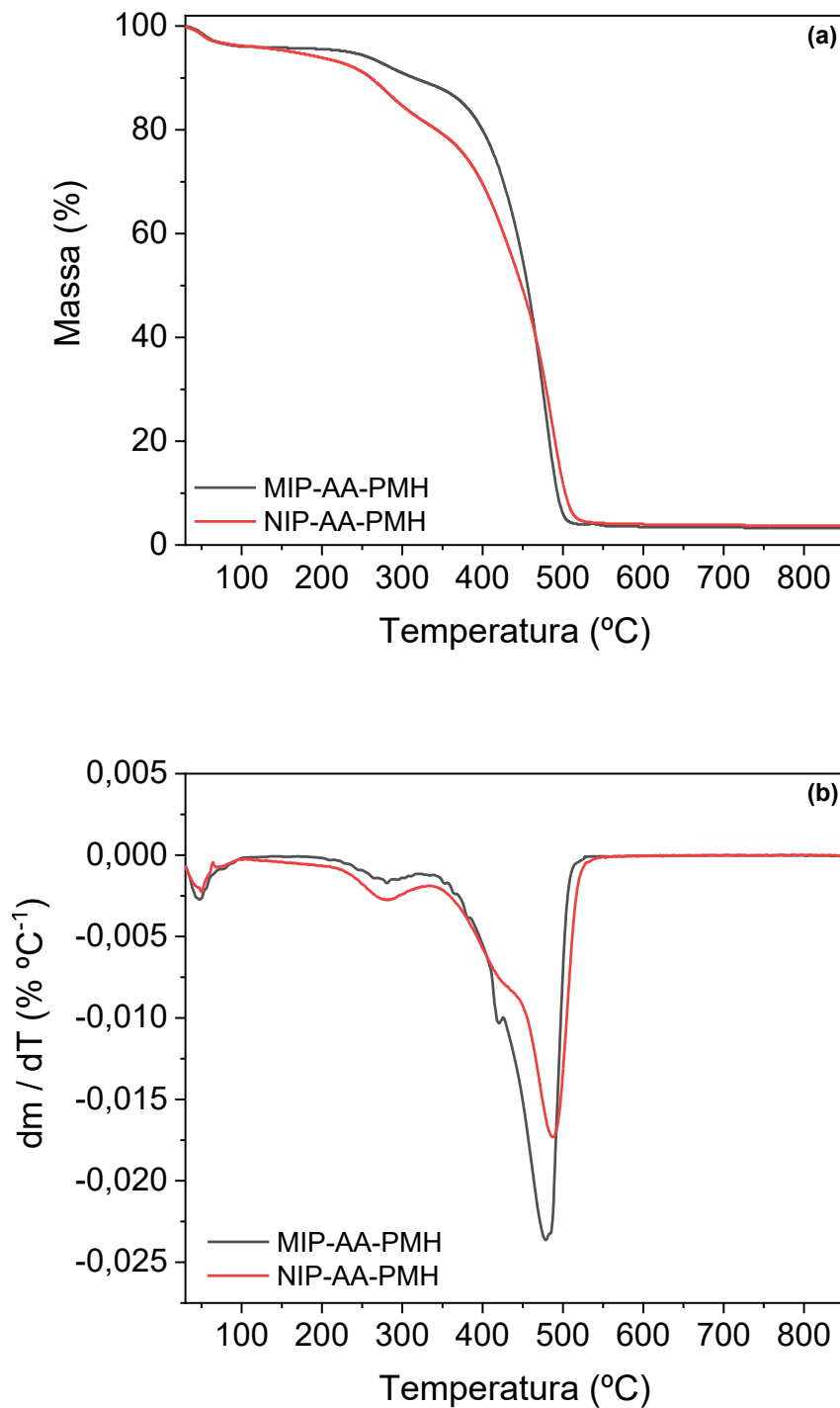
Fonte: Autoria própria, 2023

5.2.3.3 Polímeros sintetizados em meio homogêneo

Foi observado, nas curvas TGA e DTG apresentadas na Figura 39, um evento na faixa de 30 a 97 °C, atribuído à perda de água adsorvida nos materiais sintetizados por PMH (MORETTI et al., 2016a), com perdas de massa de 3,9 % para o MIP-AA-PMH e 3,8 % para o NIP-AA-PMH.

O segundo evento observado, na faixa de temperatura de 205 a 339 °C, é atribuído à desidratação dos grupos carboxílicos presentes na estrutura polimérica (MOHARRAM; ALLAM, 2007; MORETTI et al., 2016a), provenientes do ácido acrílico, com perda de massa de 11,5 % para o NIP e 7,1 % para o MIP. O último evento, que aparece na faixa de 346 a 556 °C, corresponde à decomposição térmica dos segmentos da cadeia polimérica composta por AA e TRIM (DA FONSECA et al., 2015; MOHARRAM; ALLAM, 2007). A perda de massa observada neste último evento foi de 75 % para o NIP e 84 % para o MIP. Para o MIP-AA-PMH e o NIP-AA-PMH, a T_{onset} foi de 395 e 390 °C, respectivamente, com perda total de massa de 97 % para ambos.

Figura 39 – (a) TGA e (b) DTG dos materiais MIP-AA-PMH e NIP-AA-PMH. Condições: faixa de temperatura 30 a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹, fluxo N₂ 20 mL min⁻¹



Fonte: Autoria própria, 2023

5.2.4 Análises Texturais - Fisiossorção N₂

A Tabela 4 apresenta a área superficial (S_{BET}), o volume total de poros (V_{TP}) e o diâmetro médio de poros (D_{MP}) dos nanocompósitos MIPs e NIPs sintetizados e do MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS e MWCNT-DDTC.

Tabela 4 – Área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{TP}) e diâmetro médio de poros (D_{MP}) dos polímeros sintetizados e seus precursores

Materiais	S_{BET} (m² g⁻¹)	V_{TP} (x10⁻¹ cm³ g⁻¹)	D_{MP} (nm)
MWCNT _{ox}	198	12,9	28,3
MWCNT-3-CPTMS	163	8,0	16,7
MWCNT-DDTC	127	13,3	28,5
MIP-AA-INI	157	10,1	28,5
NIP-AA-INI	149	11,3	28,2
MIP-MAA-INI	167	9,9	28,4
NIP-MAA-INI	141	5,7	16,7
MIP-ItA-INI	163	7,7	16,9
NIP-ItA-INI	150	21,9	28,4
MWCNT-VTMS	131	7,8	28,3
MIP-AA-PRL	7	0,4	3,4
NIP-AA-PRL	4	0,1	3,8
MIP-AA-PMH	5	0,2	3,4
NIP-AA-PMH	3	0,06	4,2

Fonte: Autoria própria, 2023

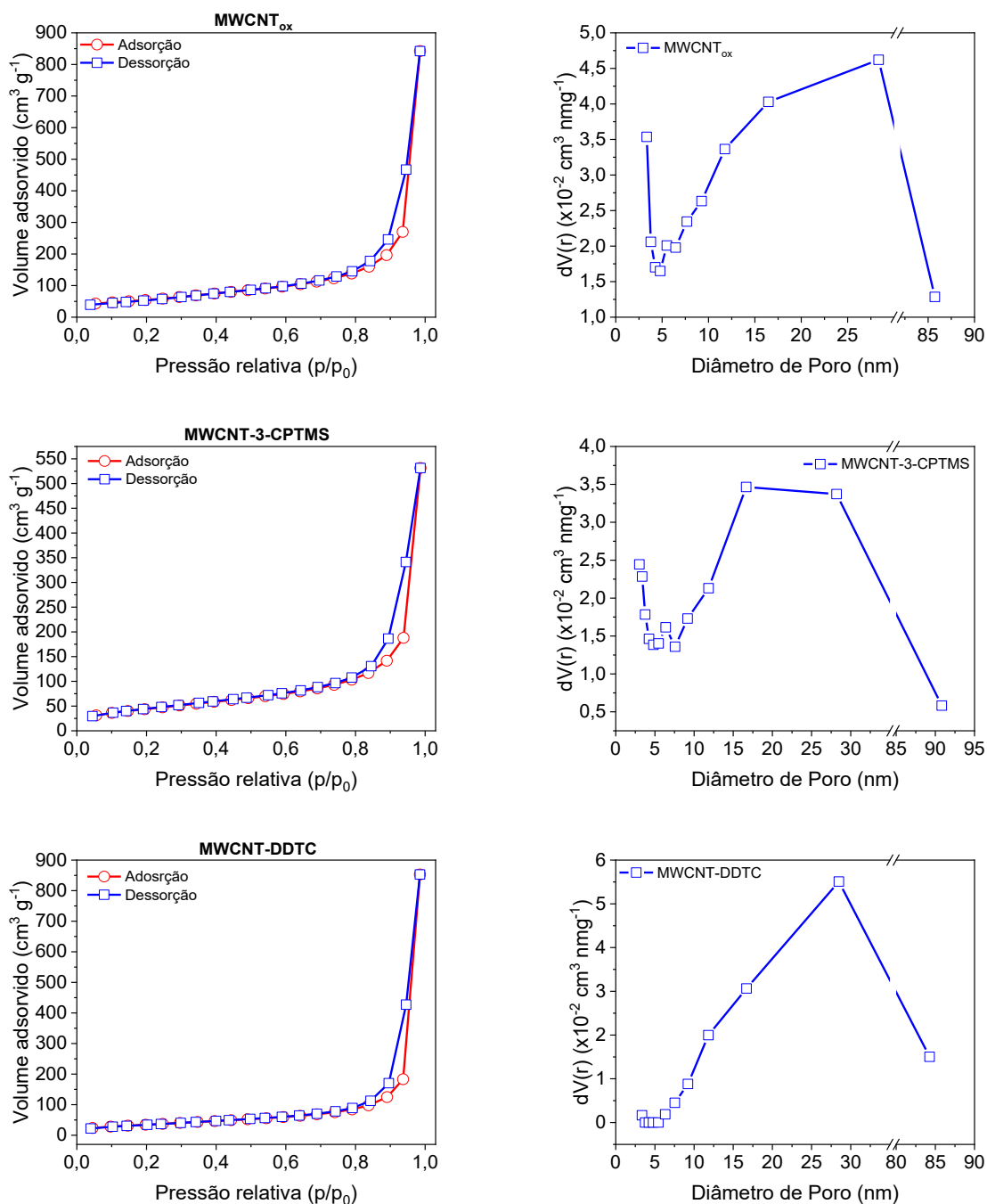
Observa-se que a incorporação do 3-CPTMS e do DDTC aos MWCNT_{ox} provocaram uma redução na área superficial, devido à modificação de sua superfície. O mesmo comportamento foi observado com a incorporação de VTMS aos MWCNT_{ox}. Os materiais sintetizados empregando a estratégia PRC-INIFERTER apresentaram valores de S_{BET} ligeiramente superiores à observada para o MWCNT-DDTC, sendo um indicativo da formação de uma camada polimérica na superfície do suporte carbonáceo utilizado. Em comparação com os materiais sintetizados por meio da estratégia PRC-INIFERTER, os materiais PRL apresentaram valores de S_{BET} consideravelmente inferiores. Esta menor área superficial obtida para os nanocompósitos PRL, mesmo contendo MWCNT em sua estrutura, é decorrente das reações de polimerização que ocorreram tanto no seio da solução quanto na superfície dos MWCNT, conferindo a esses materiais uma morfologia com características mistas entre MWCNT e polímero sintetizado em meio homogêneo, como observado nas imagens de MEV na seção 5.2.1.2. Ademais, foi constatado por

meio das análises termogravimétricas (seção 5.2.3.2) que os materiais PRL apresentam uma elevada quantidade de polímero em relação à quantidade de MWCNT, sendo mais uma justificativa para os baixos valores de S_{BET} . Nos materiais sintetizados pela estratégia PMH, e a maior solubilidade da DA no solvente porogênico durante a síntese levou à formação de partículas agregadas, o que justifica os menores valores de área superficial obtidos para estes materiais.

Em relação ao diâmetro médio de poros, todos os materiais podem ser classificados como mesoporosos (THOMMES et al., 2015), uma vez que os materiais apresentaram valores de D_{MP} entre 3,4 e 28,5 nm. A classificação dos materiais como mesoporosos é confirmada pelo perfil observado nas isotermas (Figura 40 a Figura 45), que são classificadas como tipo IV (THOMMES et al., 2015), característica de materiais mesoporosos. As histereses observadas para todos os materiais podem ser classificadas como do tipo H3, indicando que os poros do material têm formato de fenda (THOMMES et al., 2015).

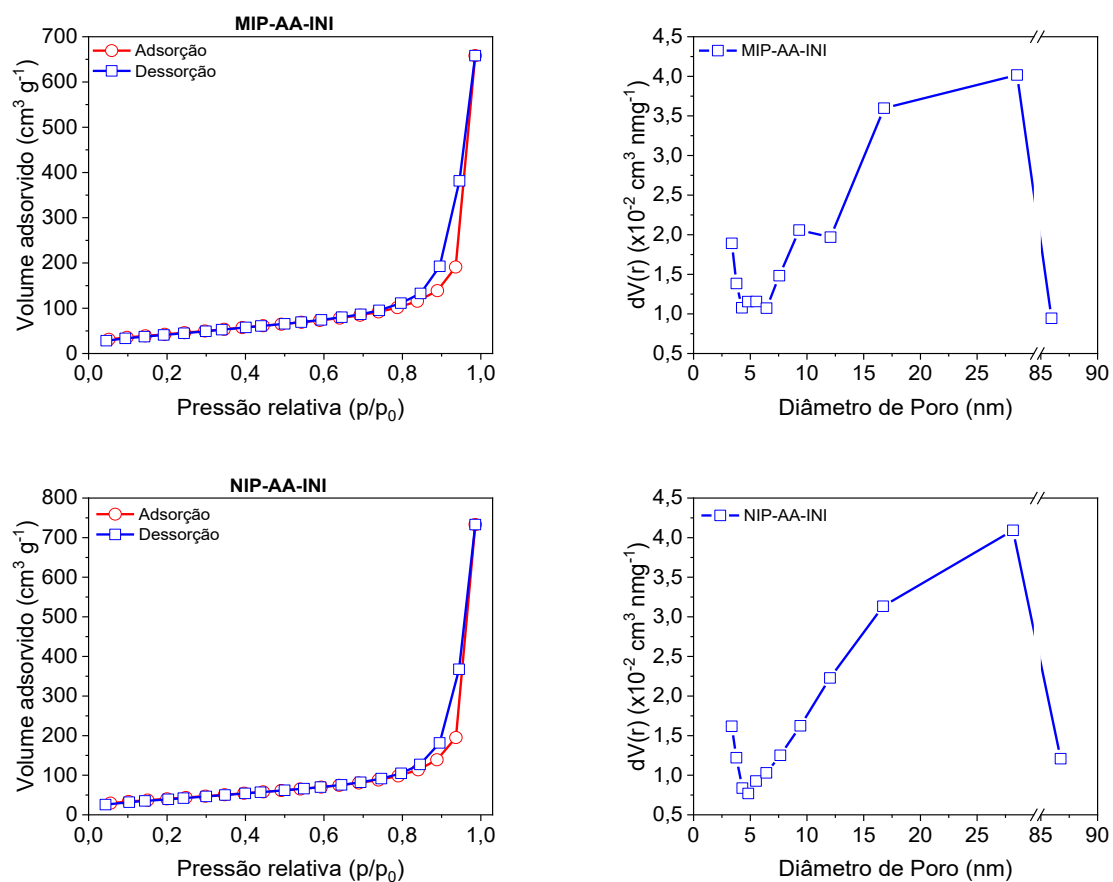
Embora todos os materiais desta seção tenham sido caracterizados como mesoporosos, é importante notar que, de acordo com o gráfico de distribuição de poros apresentados na Figura 40 a Figura 45, no MWCNT_{ox}, MWCNT-3-CPTMS, MWCNT-DDTC, MWCNT-VTMS e nos nanocompósitos MIPs e NIPs sintetizados por PRC-INIFERTER há uma maior contribuição com diâmetro entre 10 e 30 nm no cálculo do D_{MP} . Esta característica foi herdada dos MWCNT por esses materiais. Por outro lado, em relação aos materiais PMH e PRL, mesmo com a presença dos MWCNT em sua estrutura, observa-se maior distribuição dos poros no limiar entre microporos e mesoporos, com diâmetro entre 2 e 5 nm, característica atribuída a maior quantidade de polímero destes materiais. Este resultado corrobora com as constatações de uma elevada quantidade de polímero em relação à quantidade de MWCNT nos materiais sintetizados por PRL.

Figura 40 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (esquerda) e distribuição de poros (direita) para $MWCNT_{ox}$, $MWCNT-3-CPTMS$ e $MWCNT-DDTC$



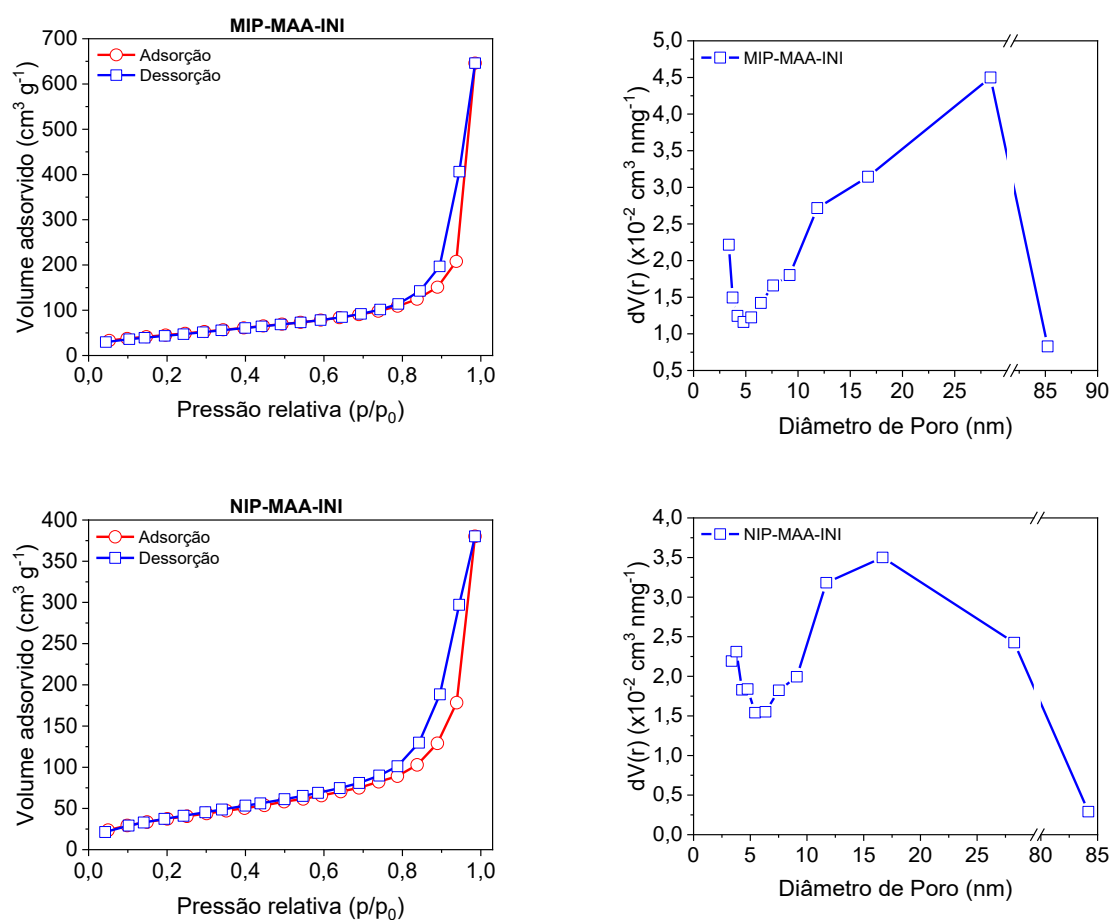
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 41 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os nanocompósitos MIP-AA-INI e NIP-AA-INI



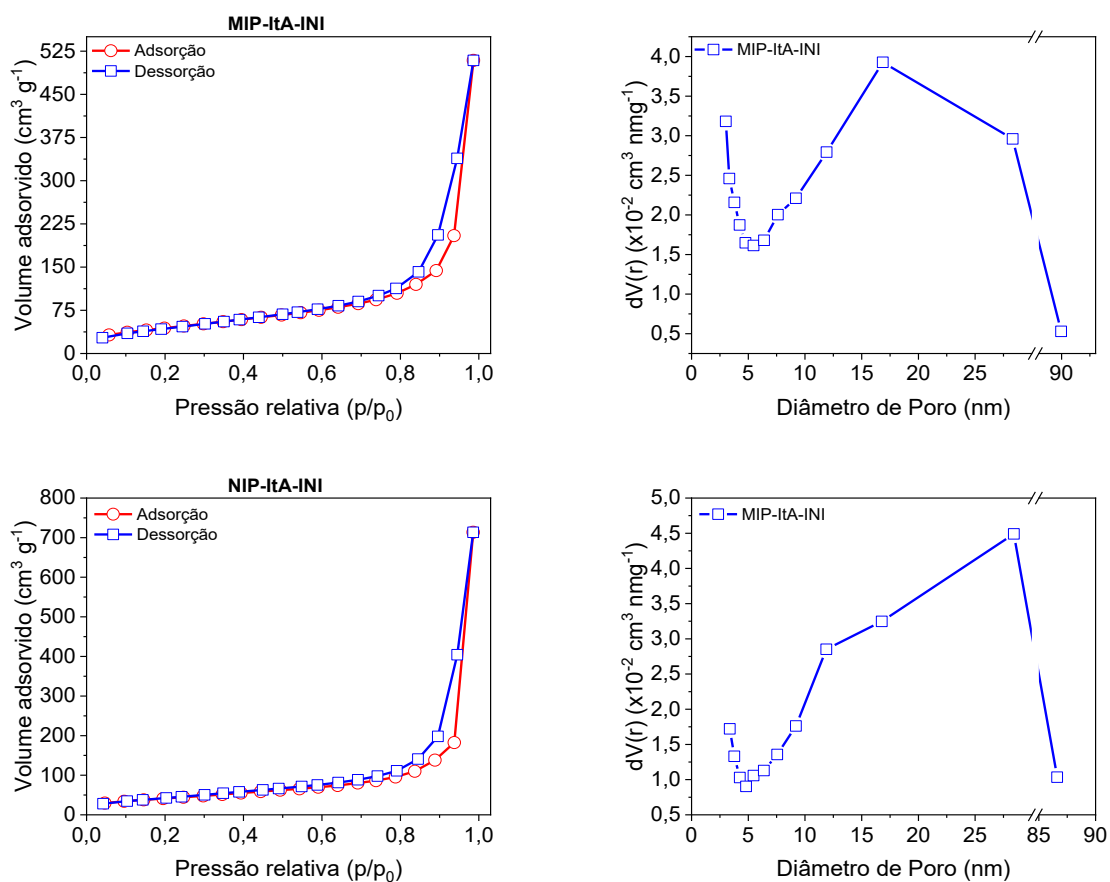
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 42 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os nanocompósitos MIP-MAA-INI e NIP-MAA-INI



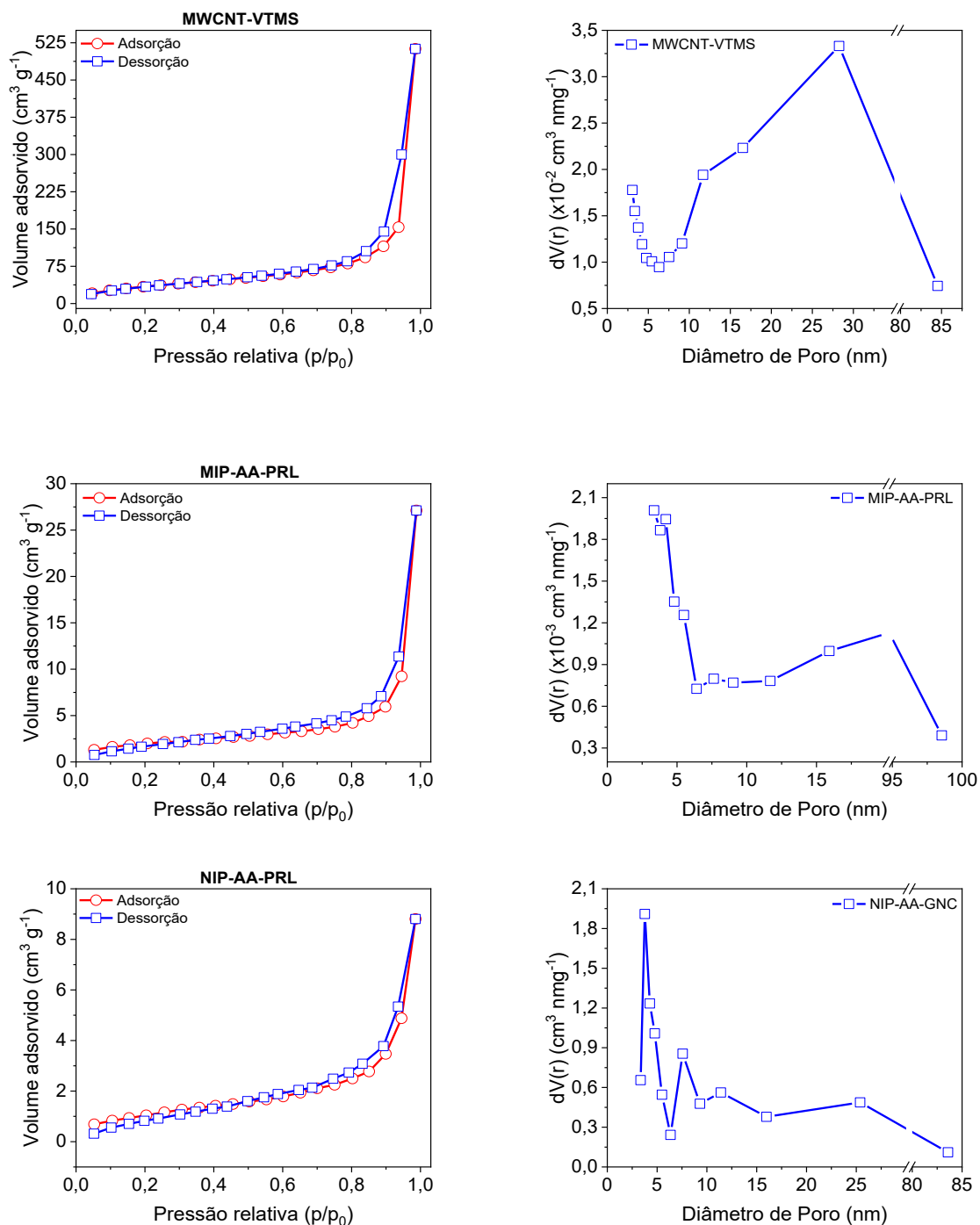
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 43 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os nanocompósitos MIP-ItA-INI e NIP-ItA-INI



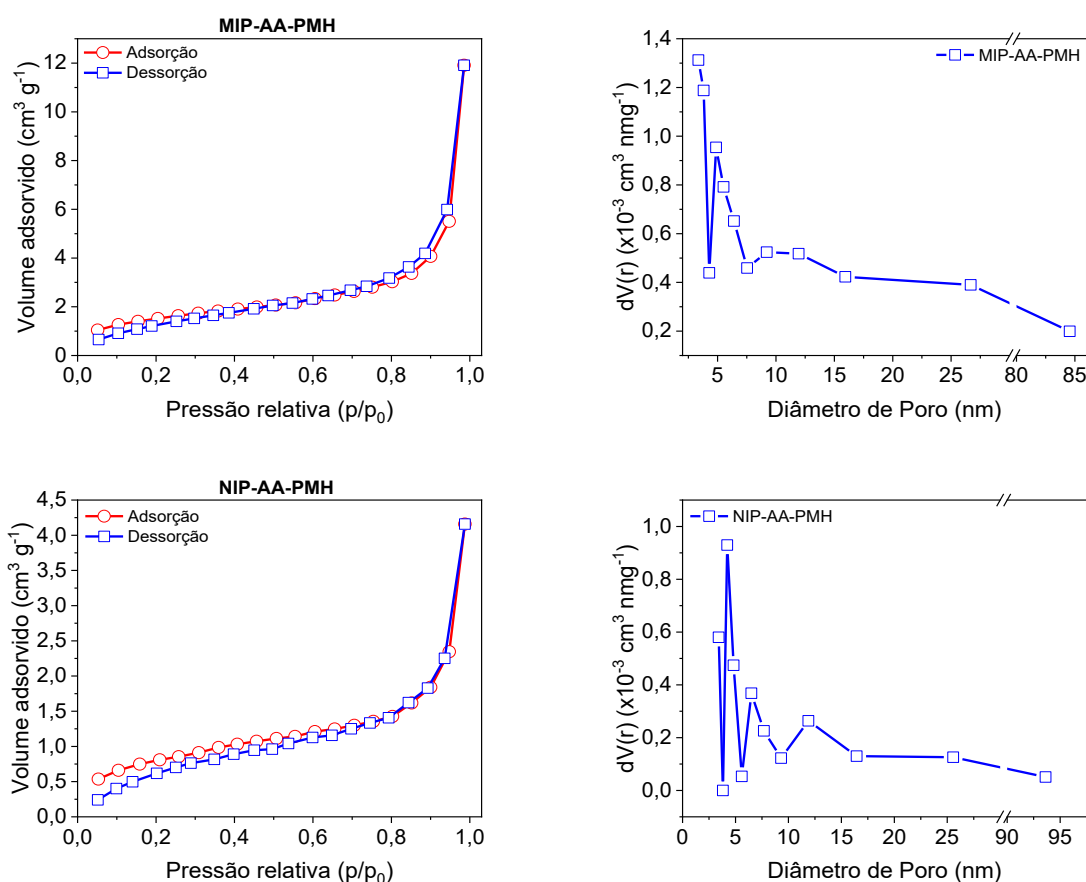
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para o MWCNT-VTMS e para os nanocompósitos MIP-AA-PRL e NIP-AA-PRL



Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 45 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de poros (direita) para os materiais MIP-AA-PMH e NIP-AA-PHM



Fonte: Autoria própria, 2023

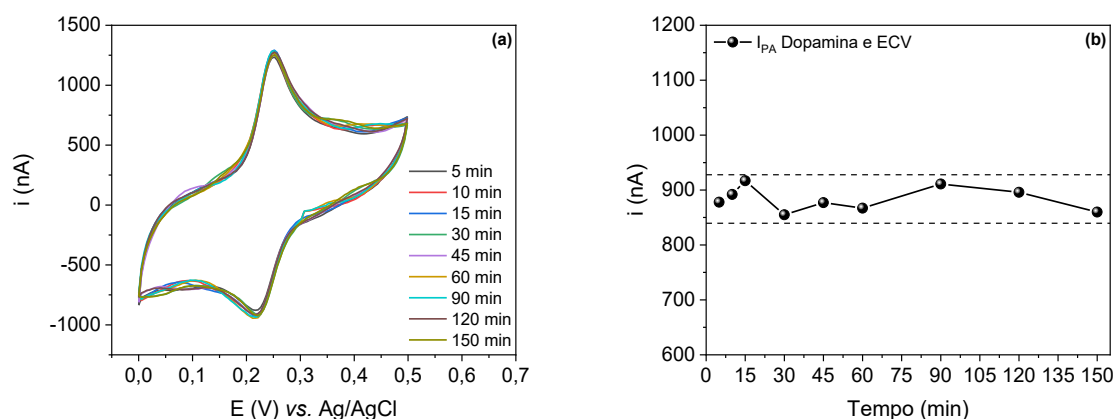
5.3 FOTODEGRADAÇÃO DA DA FRENTE À EXPOSIÇÃO À LUZ XENON

Visando avaliar uma possível degradação da DA durante os ensaios fotoeletroquímicos, foi realizado um experimento no qual a célula eletroquímica contendo DA na concentração 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi exposta a luz Xênon por 150 minutos. Para este estudo, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica, na faixa de potencial de 0 a 0,5 V a 100 mV s^{-1} , e um eletrodo de carbono vítreo sem modificação, em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 6. Os sinais foram registrados antes da incidência de luz na célula eletroquímica ($t = 0$ min) e após 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos. Não foram observadas variações de perfil voltamétrico nos voltamogramas obtidos em diferentes tempos de exposição à luz Xênon, como apresentado na Figura 46.

Ainda, o valor médio para as correntes de pico anódico da DA foi 883,7 nA e o desvio padrão relativo (do inglês *relative standard deviation*, $RSD =$

$(\sigma/\bar{x}) * 100$) de 2,5%, indicando ausência de fotodegradação da DA frente à exposição à luz Xênon utilizada.

Figura 46 – (a) Voltamogramas cíclicos de DA em ECV após exposição à luz Xênon. (b) sinal de corrente de pico anódico para a DA em diferentes tempos após exposição à luz Xênon. Condições: Condições: [DA] $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6; faixa de potencial de 0 a $0,5 \text{ V}$; velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria, 2023

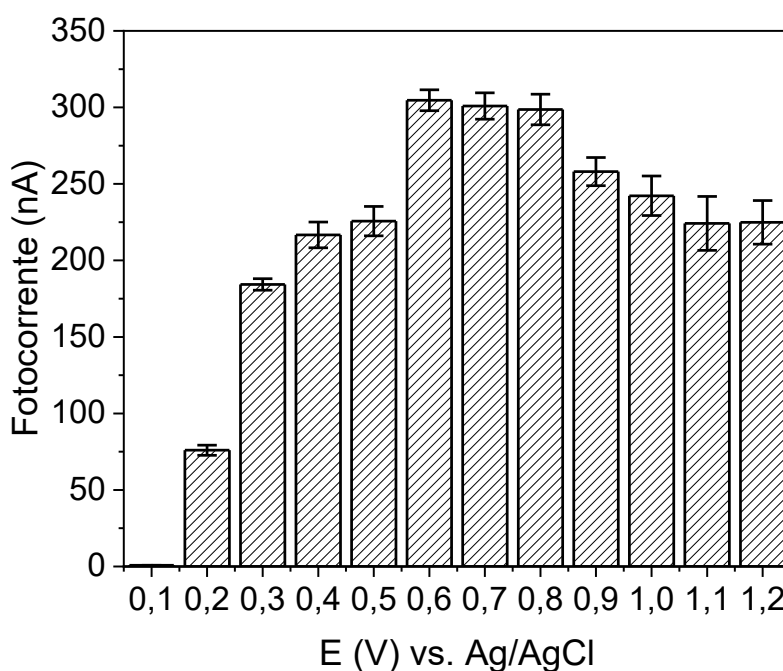
5.4 INFLUÊNCIA DO POTENCIAL APLICADO E DO PH NA DETECÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE DA EM ECV/BiVO₄

Para o estudo de potencial de aplicação, realizado na faixa de 0,1 a 1,2 V, foi utilizado o ECV modificado com filme de BiVO₄ (ECV/BiVO₄) na concentração $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$, tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6 como eletrólito e DA na concentração $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Ressalta-se que, para este estudo inicial, o BiVO₄ utilizado foi o VB-3, uma vez que é reportado na literatura que a fase monoclinica apresenta a maior fotoatividade (MALATHI et al., 2018; TAN; AMAL; NG, 2017; WANG; HUANG; WANG, 2019). Na Figura 47 são apresentados os valores de fotocorrente para a DA, descontado o valor do branco, no qual se observa estabilidade de sinal nos potenciais 0,6, 0,7 e 0,8 V.

Em potenciais superiores a 0,8, há um aumento significativo da fotocorrente do branco, que justifica a redução de fotocorrente da DA (subtraindo o valor de fotocorrente do branco) observada na Figura 47. Outra justificativa da redução de fotocorrente para potenciais mais elevados é a possível degradação do BiVO₄ nestas condições (TOMA et al., 2016).

Assim, visando evitar possíveis interferências futuras, e considerando o maior valor de fotocorrente obtido quando aplicado o potencial de 0,6 V, esta condição foi adotada para o estudo de pH e demais experimentos.

Figura 47 – Valores de fotocorrente em função do potencial aplicado para a detecção fotoeletroquímica de DA. Condições: [DA] 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$; eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L^{-1}



Fonte: Autoria própria, 2023

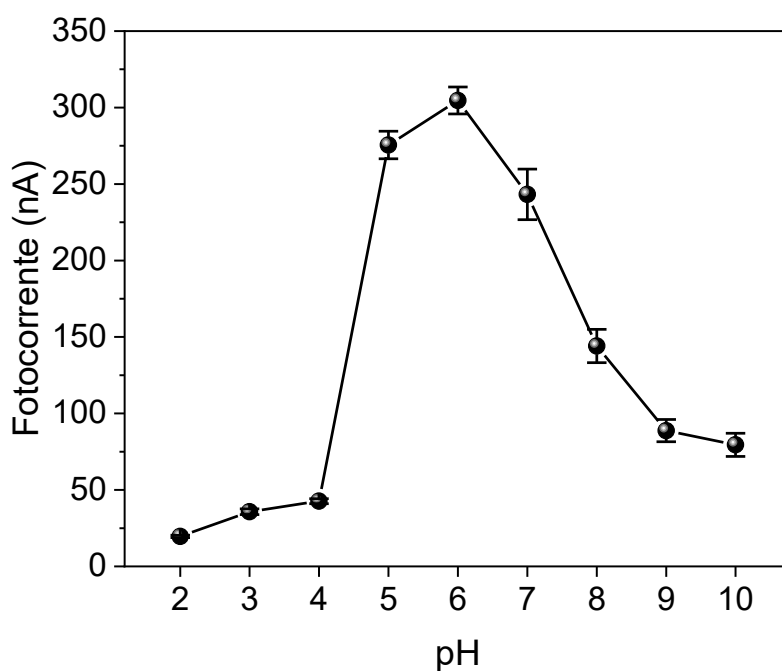
O estudo da relação fotocorrente *versus* pH foi realizado utilizando como eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} e DA na concentração 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, variando-se o pH na faixa de 2 a 10. Conforme observado na Figura 48, observa-se um aumento na fotocorrente com o aumento do pH, sendo os maiores valores obtidos em pH 5, 6 e 7, com destaque para pH 6.

Este comportamento pode ser justificado pelo aumento da interação entre a DA carregada positivamente ($\text{pK}_a \text{NH}_3^+ = 9,27$, (Chemicalize)) com a superfície do BiVO_4 , que passa a ser negativamente carregada a partir de pH 5, uma vez que o ponto de carga zero do BiVO_4 , de acordo com a literatura, é aproximadamente 4,5 (HEIMANN; FRIEDEL ORTEGA; BEHRENS, 2020). Entretanto, observa-se uma queda no valor de fotocorrente em pH 8, mesmo com o grupo NH_3^+ da DA ainda

parcialmente protonado. Este comportamento pode ser justificado pela auto oxidação da DA em meio alcalino, com tempo de meia vida ($T_{1/2}$) em pH 8 de aproximadamente 18,8 s (UMEK et al., 2018). Nos pHs 9 e 10, além da maior fração do grupo NH_3^+ desprotonada, o $T_{1/2}$ da DA inferior a 1 segundo (UMEK et al., 2018), justificam a diminuição observada na fotocorrente. Ainda, é relatado por Toma e colaboradores (TOMA et al., 2016) que em meios alcalinos pode ocorrer degradação do BiVO_4 , o que também poderia justificar a queda de corrente em pHs superiores a 8.

Portanto, considerando o maior valor de fotocorrente obtido, para os experimentos seguintes foi utilizado como eletrólito suporte o tampão fosfato em pH 6.

Figura 48 – Valores de fotocorrente em função do pH para a detecção fotoeletroquímica de DA. Condições: $[\text{DA}]$ $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



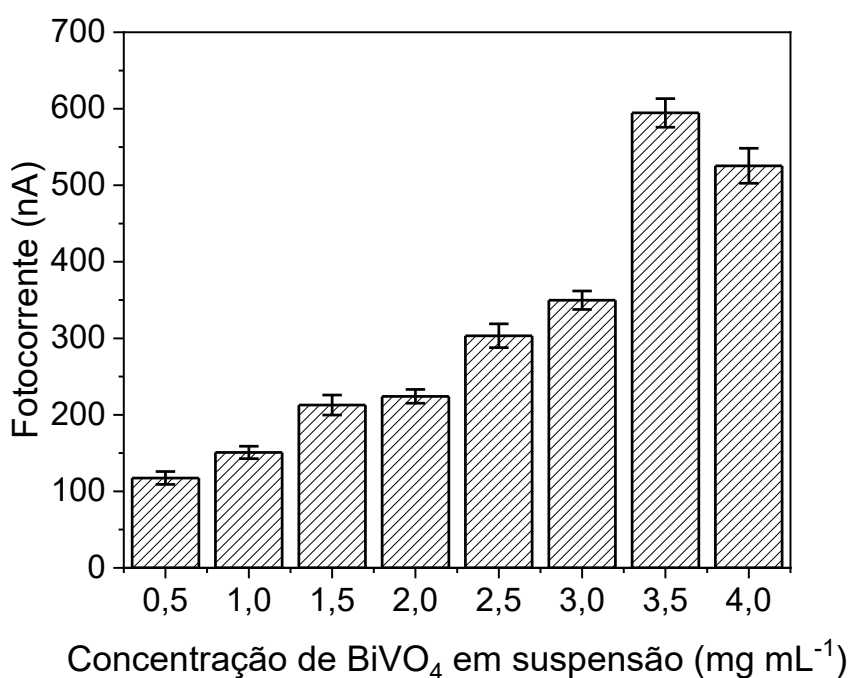
Fonte: Autoria própria, 2023

5.5 INFLUÊNCIA DA FASE CRISTALINA E CONCENTRAÇÃO DO BiVO_4 NA COMPOSIÇÃO DA SUSPENSÃO

A influência da concentração de BiVO_4 na composição da suspensão utilizada para modificar o ECV foi avaliada na faixa de 0,5 a 4,0 mg mL^{-1} .

Como observado na Figura 49, a maior concentração do material fotoativo em suspensão acarretou aumento na intensidade da fotocorrente para DA, uma vez que há maior quantidade de material fotoativo na superfície do sensor exposta à luz, e conseqüentemente maior quantidade de material gerando pares e^-/h^+ , sendo a maior fotocorrente observada para a concentração 3,5 mg mL^{-1} (594,7 nA), a qual foi selecionada para estudos subsequentes.

Figura 49 – Valores de fotocorrente obtidos para DA em função da concentração de VB-3 na suspensão modificadora do ECV. Condições: $[\text{DA}] = 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 6, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$



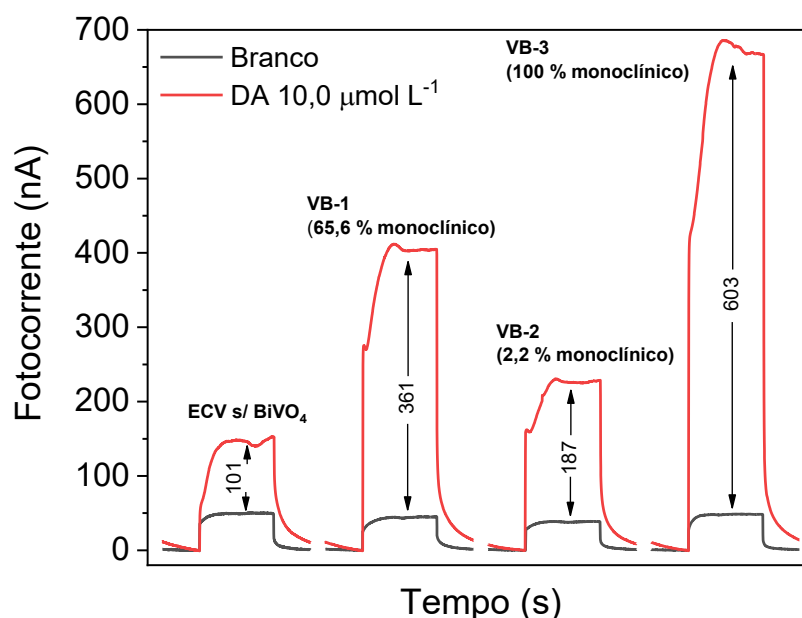
Fonte: Autoria própria, 2023

A suspensão contendo BiVO_4 4,0 mg mL^{-1} mostrou desempenho inferior à suspensão com 3,5 mg mL^{-1} , indicando que, a partir desta concentração, a quantidade de BiVO_4 passou a ser elevada aumentando a espessura do filme que, por ser um semicondutor, pode diminuir a transferência eletrônica e, por conseqüência,

prejudicar a fotocorrente observada para DA. Ainda, com a maior quantidade de BiVO_4 , e conseqüentemente, a formação de um filme mais espesso na superfície do ECV, há uma maior probabilidade de existirem defeitos na estrutura cristalina do semicondutor (CHENG et al., 2021; NIKACĚVIĆ et al., 2021), além de um caminho maior para mobilidade dos portadores de carga (ABDI; FIRET; VANDEKROL, 2013; LEIDHEISER, 1982), o que favorece o aumento da taxa de recombinação do par e^-/h^+ , sendo esta, outra explicação possível para a redução da fotocorrente.

A influência da fase cristalina do BiVO_4 na fotocorrente da DA também foi avaliada, e os fotoamperogramas são apresentados na Figura 50. Para tanto, foram preparadas suspensões utilizando os materiais VB-1 (65,6 % monoclínico) e VB-2 (2,2 % monoclínico), na concentração $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$, e estas foram comparadas com o VB-3 (100 % monoclínico). Para efeito de comparação, um ensaio também foi realizado com ECV sem modificação.

Figura 50 – Fotoamperogramas obtidos para DA em função da fase cristalina do BiVO_4 . Condições: $[\text{DA}] = 10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$



Fonte: Autoria própria, 2023

Os valores de fotocorrente obtidos para a DA $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ foram 101,

361, 187 e 603 nA para ECV sem modificação, ECV com filme de VB-1, ECV com filme de VB-2 e ECV com filme de VB-3, respectivamente. Constatou-se que o BiVO₄ na fase monoclinica promove maiores valores de fotocorrente. Este fato pode ser justificado com base na menor energia de *band-gap* (LEI et al., 2014a; MA; LI; LIU, 2015; WANG; GUO; HE, 2016; YU et al., 2019), e no maior tempo de separação do par elétron lacuna da fase monoclinica em detrimento da tetragonal (KWEON; HWANG, 2013; PARK; MC DONALD; CHOI, 2013), o que confere a esta fase, maior fotoatividade quando exposta à luz na região visível. Ressalta-se que diversos trabalhos reportados na literatura também utilizam o BiVO₄ na fase monoclinica para a construção de sensores fotoeletroquímicos (OKOTH; YAN; ZHANG, 2017; PRADO et al., 2019; RIBEIRO et al., 2015; WANG et al., 2019; YU et al., 2017).

5.6 INCORPORAÇÃO DE MWCNT_{ox} NA SUSPENSÃO CONTENDO BiVO₄

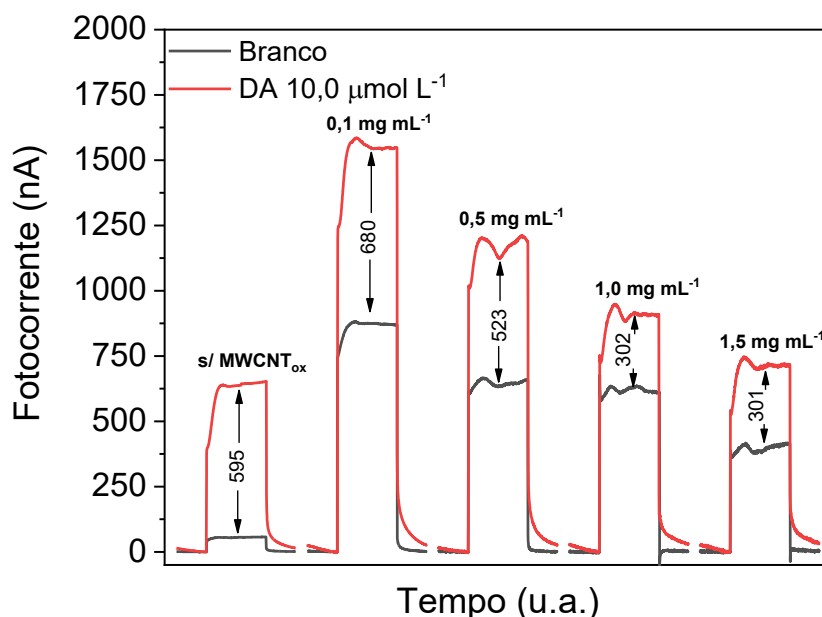
Foram preparadas suspensões contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 mg mL⁻¹ de MWCNT_{ox} em conjunto com 3,5 mg mL⁻¹ de BiVO₄, a fim de avaliar o efeito da incorporação de material carbonáceo na suspensão (Figura 51). Para todas as concentrações de MWCNT_{ox} avaliadas, observou-se um aumento de fotocorrente tanto para o branco analítico quanto para a DA 10,0 μmol L⁻¹.

Esta maior fotoatividade pode ser justificada pela rápida transferência, na interface de contato entre BiVO₄ e MWCNT_{ox}, dos elétrons fotogerados da banda de condução do BiVO₄ para a banda de condução dos MWCNT_{ox}. Esta transferência ocorre porque, além de bons condutores de carga, os MWCNT atuam como reservatório de elétrons em compósitos e, devido ao contato, promovem um equilíbrio mútuo do seu nível de fermi com o do BiVO₄. Ademais, todos estes fatores somados, contribuem para a redução da taxa de recombinação do par e⁻/h⁺ (ADHIKARI; MANDAL; KIM, 2021; LEE et al., 2012; WU et al., 2023; YADAV et al., 2014; YE et al., 2019).

A fotocorrente, descontando o valor do branco, observada para o ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox} com 0,1 mg mL⁻¹ de material carbonáceo foi superior à obtida com o ECV/BiVO₄. Para os sensores contendo MWCNT_{ox} 0,5, 1,0 e 1,5 mg mL⁻¹, foram observadas fotocorrentes inferiores à obtida com ECV/BiVO₄. Esta queda de sinal pode ser justificada pela quantidade elevada de material carbonáceo em suspensão, que pode ter reduzido a absorção de luz pelo BiVO₄. Assim, a concentração de

MWCNT_{ox} de 0,1 mg mL⁻¹ foi selecionada como referência para a inserção dos MIPs e NIPs sintetizados na suspensão de BiVO₄.

Figura 51 – Fotoamperogramas obtidos para DA em ECV/BiVO₄ 3,5 mg mL⁻¹ e ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox} em diferentes concentrações de MWCNT_{ox}. Condições: [DA] = 10,0 μmol L⁻¹, eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6, E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s



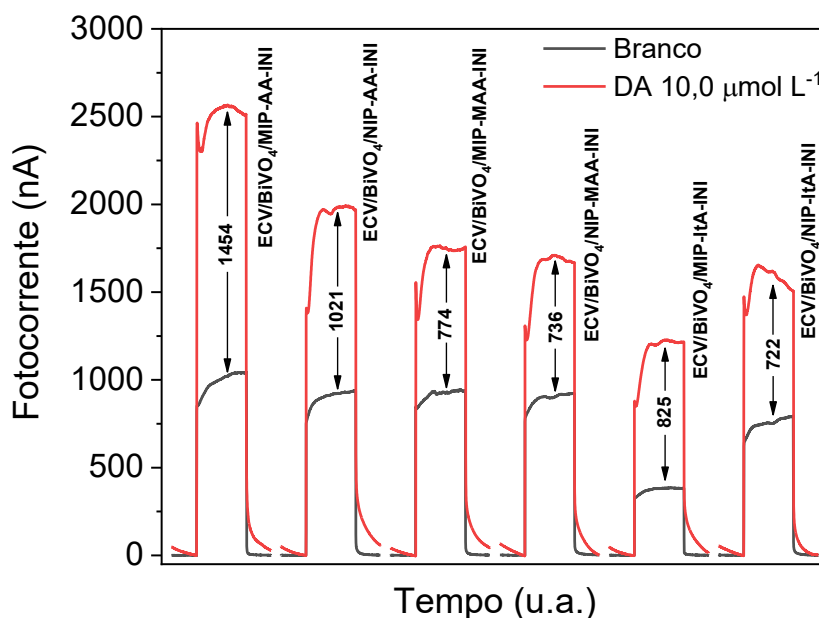
Fonte: Autoria própria, 2023

5.7 INCORPORAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS MIPs E NIPs SINTETIZADOS NA SUSPENSÃO CONTENDO BiVO₄

A incorporação dos nanocompósitos MIPs e NIPs na suspensão contendo BiVO₄ foi primeiramente avaliada utilizando os materiais PRC-INIFERTER, visando comparar os materiais sintetizados com monômeros funcionais AA, MAA e ItA (Figura 52).

Foi observado na Figura 52 que tanto o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI quanto ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI apresentaram maiores fotocorrentes para a detecção de DA 10,0 μmol L⁻¹ em comparação com os materiais sintetizados com os monômeros MAA e ItA, indicando interação mais efetiva da DA com o monômero AA. Portanto, o monômero AA foi utilizado para síntese de MIPs e NIPs utilizando as estratégias de PRL e PMH.

Figura 52 – Fotoamperogramas de DA em ECV modificado com filme de BiVO_4 $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$, contendo MIPs e NIPs PRC-INIFERTER, todos $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Condições: $[\text{DA}] = 10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$

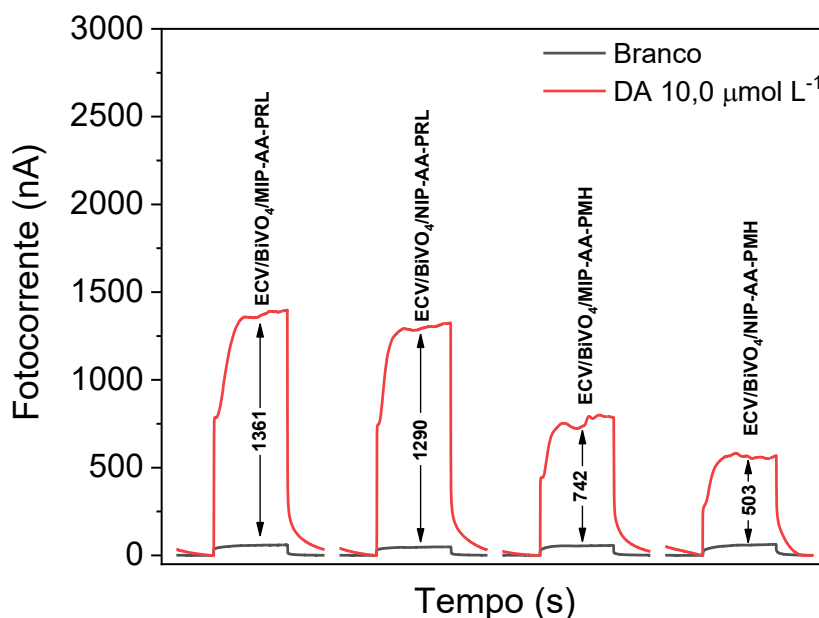


Fonte: Autoria própria, 2023

Ressalta-se que, o fato dos nanocompósitos sintetizados com AA apresentar menor quantidade de polímero, comparado com os outros nanocompósitos, conforme discutido na seção 5.2.3.1, pode também ser uma justificativa do maior sinal de fotocorrente para o MIP-AA-INI e NIP-AA-INI, uma vez que há uma menor interferência nas propriedades condutoras dos MWCNT.

Os MIPs e NIPs sintetizados por meio das estratégias PRL e PMH, utilizando o monômero AA, também foram avaliados em conjunto com o BiVO_4 na modificação do ECV, visando comparar o desempenho dos materiais sintetizados empregando diferentes estratégias, conforme apresentado na Figura 53.

Figura 53 – Fotoamperogramas de DA em ECV modificado com filme de BiVO_4 $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$, contendo os MIPs e NIPs PRL e PMH, todos $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Condições: $[\text{DA}] = 10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$

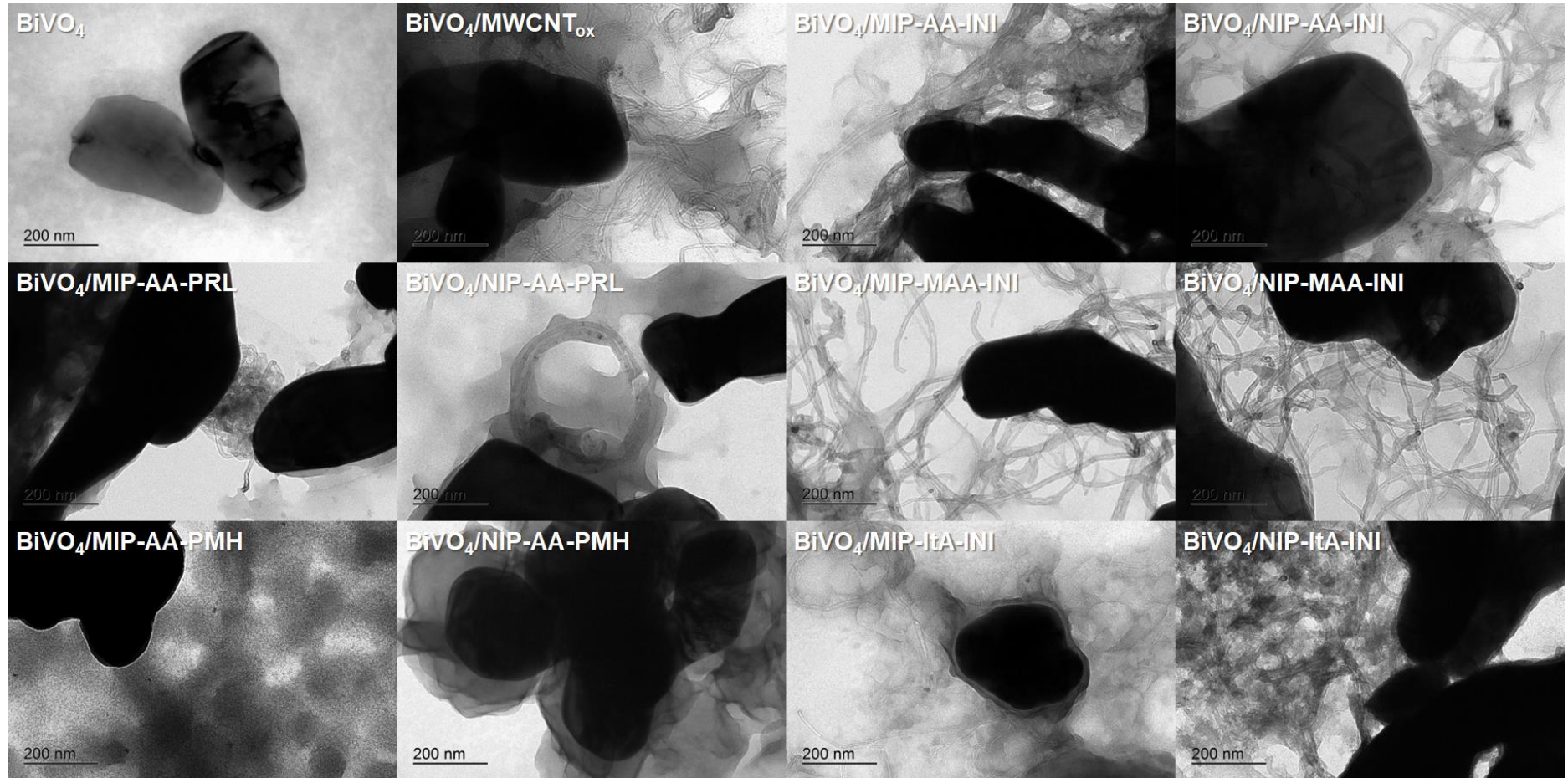


Fonte: Autoria própria, 2023

Considerando os fotoamperogramas apresentados na Figura 52 e na Figura 53, é possível observar que tanto o sensor ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI quanto o ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL proporcionaram as maiores fotocorrentes para DA na concentração $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (1454 e 1361 nA, respectivamente). Observa-se, também, que o ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI apresentou diferença de fotocorrente em relação ao ECV/ BiVO_4 /NIP-AA-INI (1021 nA), sendo este um indicativo de que a impressão química para DA no MIP-AA-INI foi efetiva.

Para investigar a distribuição dos materiais no filme formado na superfície do ECV, foram realizados ensaios de MET das suspensões formadas por BiVO_4 e pelos MIPs e NIPs sintetizados (Figura 54). Neste ensaio foram avaliadas as suspensões de BiVO_4 $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$ sem e com MWCNT_{ox} $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, e com os MIPs e NIPs na concentração $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$.

Figura 54 – Imagens de MET na ampliação de 25000x para as suspensões de BiVO_4 sem e com MWCNT_{ox} e MIPs e NIPs PRC-INIFERTER, PRL e PMH

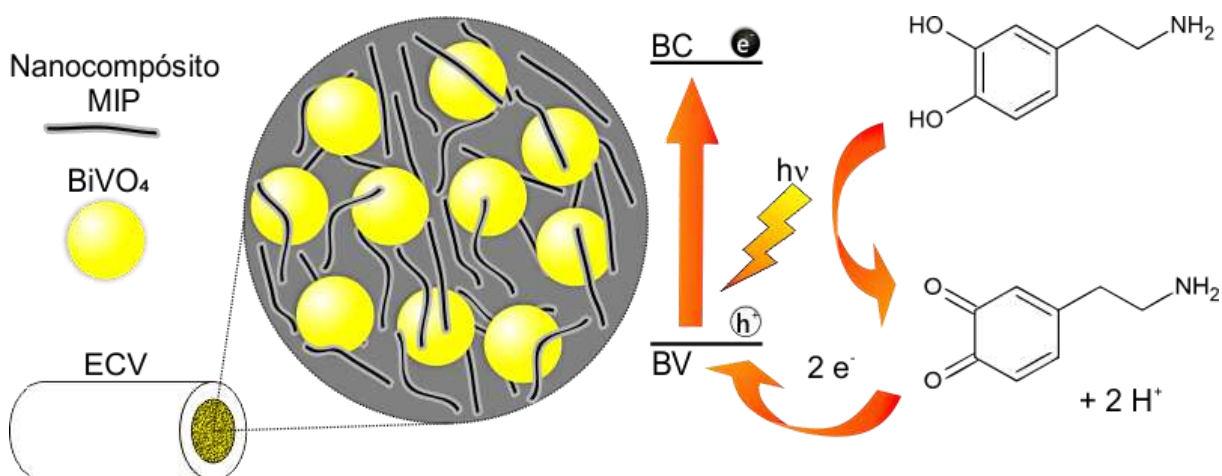


Fonte: Autoria própria, 2023

Nas micrografias da Figura 54 é possível observar a presença de partículas dispersas do BiVO_4 , com tamanho superior, interagindo fisicamente com as partículas dos nanocompósitos, de tamanho inferior. Apesar da mistura física entre o BiVO_4 e os nanocompósitos MIPs e NIPs, o preparo do sensor empregando o método *drop-casting* foi reproduzível, como será discutido na seção 5.11.

Baseado nos resultados obtidos nos ensaios fotoamperométricos e nas imagens de MET das suspensões, foi construído, na Figura 55, um esquema representativo da superfície do ECV modificado com os nanocompósitos MIP-AA-INI ou MIP-AA-PRL, os quais foram selecionados para continuação dos estudos, e a reação de oxidação da DA na presença de luz visível.

Figura 55 – Representação esquemática da superfície do ECV modificado com filme de BiVO_4 fisicamente associado aos nanocompósitos MIP-AA-INI ou MIP-AA-PRL e mecanismo de oxidação da DA sob exposição à luz visível



Fonte: Autoria própria, 2023

5.8 ÁREA ELETROATIVA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

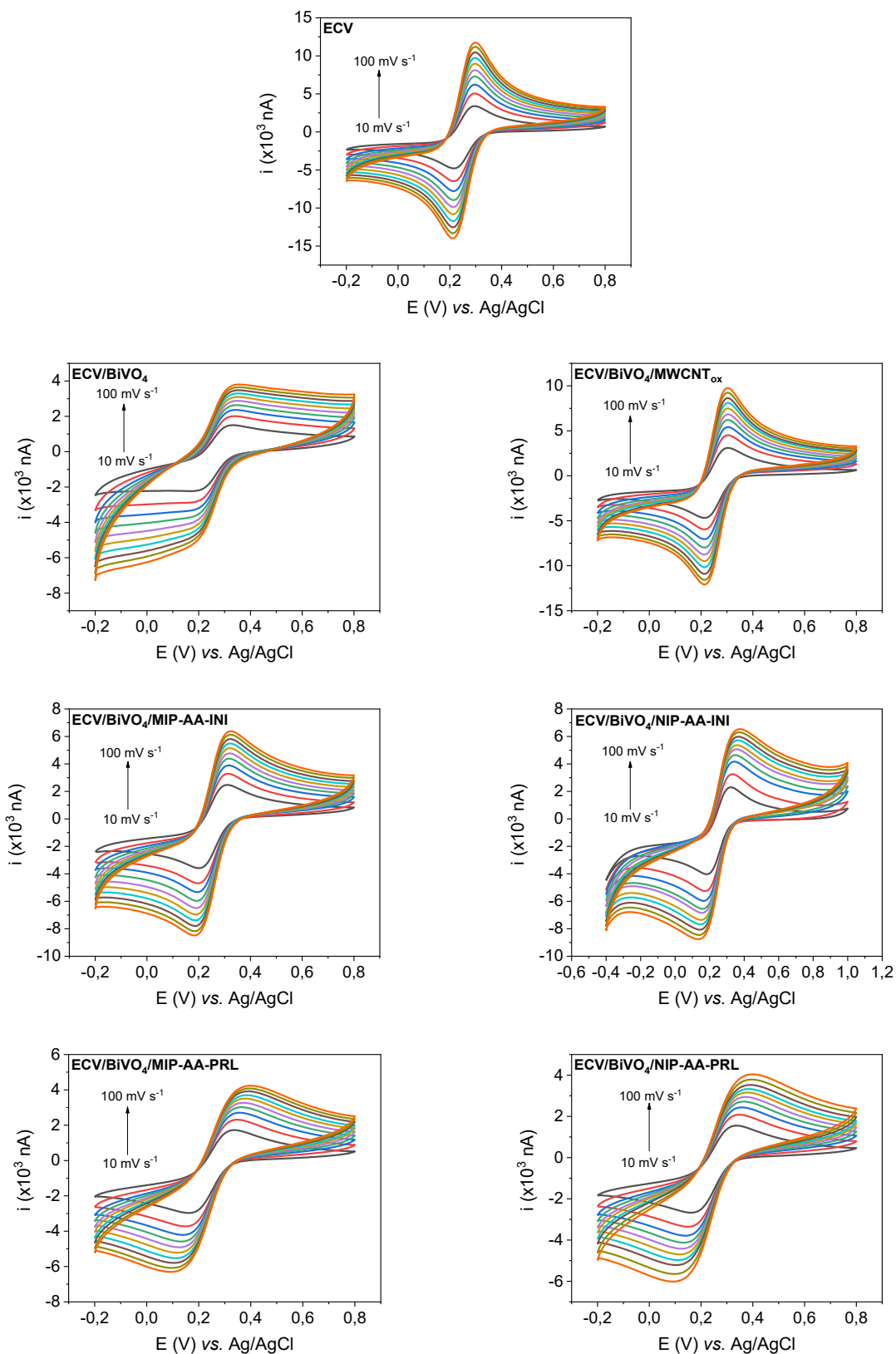
A área eletroativa dos sensores $\text{ECV}/\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$, $\text{ECV}/\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-INI}$, $\text{ECV}/\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-PRL}$ e $\text{ECV}/\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-PRL}$ foi calculada empregando-se a equação de Randles-Sevcik (Equação 7), a partir de ensaios de voltametria cíclica, variando-se a velocidade de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} , utilizando o analito sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na concentração 1 mmol L^{-1} e KCl 1 mol L^{-1} como eletrólito. Para efeitos de comparação, a área eletroativa do ECV e dos sensores ECV/BiVO_4 e $\text{ECV}/\text{BiVO}_4/\text{MWCNT}_{\text{ox}}$ também foram avaliadas. Os

voltamogramas cíclicos e a relação entre corrente de pico anódico e raiz quadrada da velocidade de varredura são apresentados na Figura 56 e na Figura 57, respectivamente.

$$i_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} v^{1/2} A \quad (7)$$

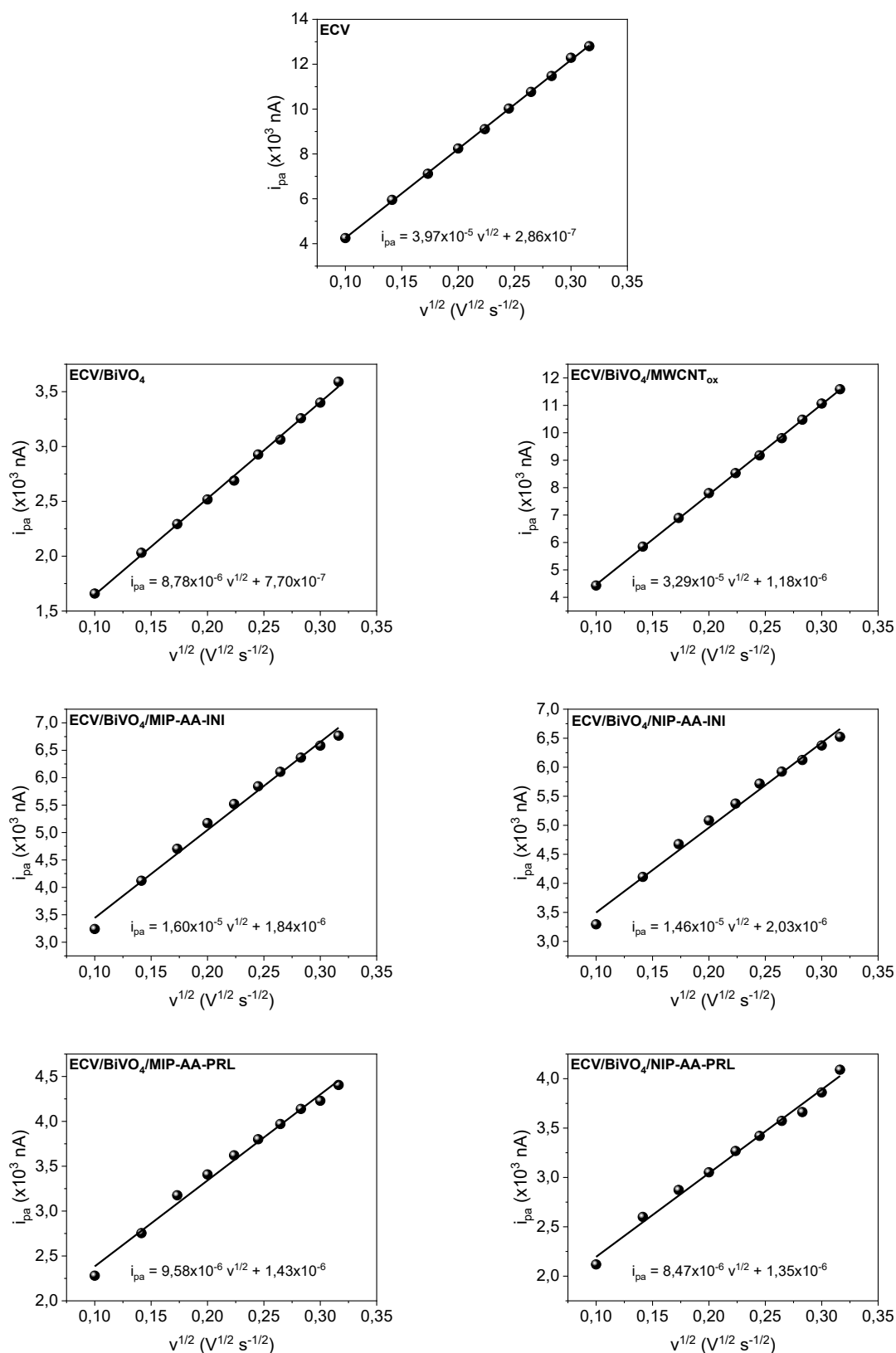
onde i_{pa} é a corrente de pico anódico (A), n é o número de elétrons envolvidos na reação redox do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, C é a concentração (mol cm^{-3}), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), v é a velocidade de varredura (V s^{-1}) e A é a área eletroativa (cm^2). O coeficiente difusional para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na concentração $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando o eletrólito KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é $7,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e o número de elétrons envolvidos na reação redox é igual a 1 (KONOPKA; MCDUFFIE, 1970).

Figura 56 – Voltamogramas cíclicos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varredura para o ECV, ECV/ BiVO_4 , ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MWCNT}_{\text{ox}}$, ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$, ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-INI}$, ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-PRL}$ e ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-PRL}$. Condições: eletrólito KCl 1,0 mol L⁻¹; faixa de potencial de -0,2 a 0,8 V



Fonte: Autoria própria, 2023

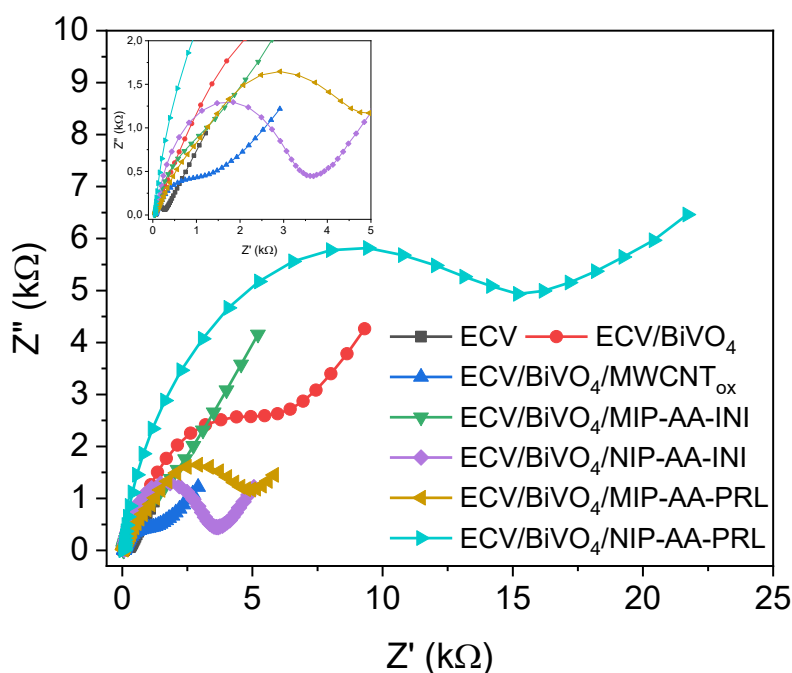
Figura 57 – Corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o ECV, ECV/BiVO₄, ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox}, ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 1 mmol L⁻¹; eletrólito KCl 1,0 mol L⁻¹



Fonte: Autoria própria, 2023

A capacidade de transferência eletrônica na superfície dos sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), no potencial de meia onda, utilizando a sonda [Fe(CN)₆]^{3-/4-} na concentração 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹, com e sem excitação pela luz xênon, e foi comparada com ECV, ECV/BiVO₄, e ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox}. Os valores de resistência a transferência de carga (R_{TC}), equivalentes ao diâmetro do semicírculo do espectro de impedância (BONDARENKO; RAGOISHA, 2005), foram obtidos por meio do ajuste do circuito convencional de Randles aos dados experimentais. Considerando que não foram observadas diferenças no perfil do espectro de impedância, tampouco nos valores de R_{TC} entre as condições com e sem exposição à luz, os dados de R_{TC} reunidos na Figura 58 e Tabela 5 são oriundos do experimento na condição sem exposição, em conjunto com os valores de área eletroativa.

Figura 58 – Diagramas de Nyquist para ECV modificado com filme de BiVO₄ e filmes de MWCNT_{ox} e dos MIPs e NIPs em conjunto com BiVO₄. Inserido: Aproximação em regiões de alta frequência. Condições: faixa de frequência 0,1 Hz a 100 kHz, com 7 pontos por década, E_{ac} = 0,01 V e E_{dc} = potencial de meia onda



Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 5 – Área eletroativa e resistência a transferência de carga (R_{TC}) para ECV, ECV/BiVO₄, ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox}, ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL.

Sensor	Área Eletroativa ($\times 10^{-2}$ cm ²)	R_{TC} (Ω)
ECV	5,5	208
ECV/BiVO ₄	1,2	8698
ECV/BiVO ₄ /MWCNT _{ox}	4,5	1590
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-INI	2,2	1641
ECV/BiVO ₄ /NIP-AA-INI	2,0	3368
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-PRL	1,3	6629
ECV/BiVO ₄ /NIP-AA-PRL	0,4	13311

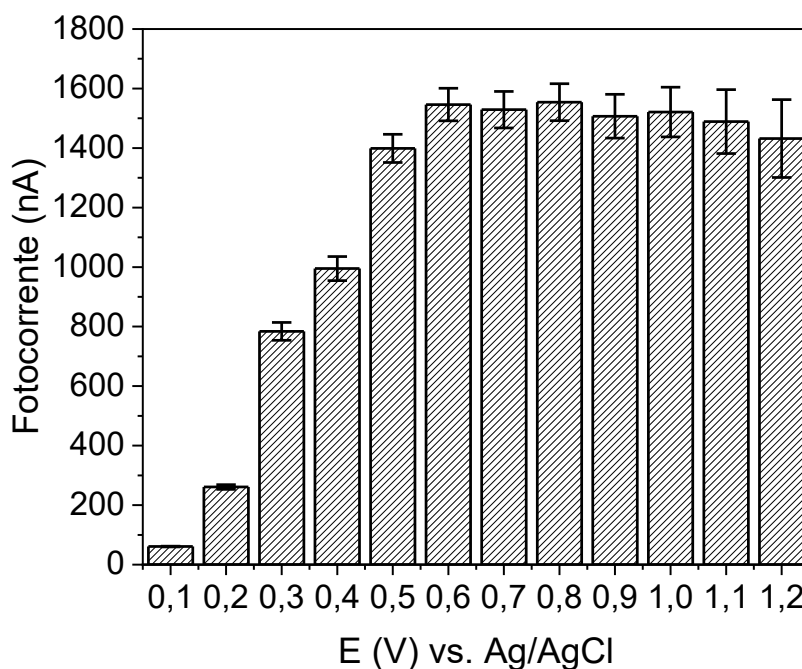
Fonte: Autoria própria, 2023

Conforme esperado, o ECV sem modificação apresentou um pequeno semicírculo em altas frequências e uma linha reta em baixas frequências, com $R_{TC} = 208 \Omega$, características de uma rápida cinética de transferência eletrônica e um processo eletroquímico limitado por difusão. O aumento da R_{TC} para 8698 Ω e redução da área eletroativa para $1,2 \times 10^{-2}$ cm² do ECV/BiVO₄ é justificado pelas características semicondutoras deste material. A camada polimérica, de propriedades não condutoras (PRASAD et al., 2010a; SHARMA et al., 2019), recobrando os MWCNT nos materiais obtidos por PRL justifica a diminuição da área eletroativa e aumento da R_{TC} do ECV/BiVO₄/MWCNT_{ox} de $4,5 \times 10^{-2}$ cm² e 1590 Ω para $1,3 \times 10^{-2}$ e 6629 Ω para ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, e $0,4 \times 10^{-2}$ cm² e 13311 Ω para ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Para os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI o aumento das áreas eletroativas para $2,2 \times 10^{-2}$ e $2,0 \times 10^{-2}$ cm², e a diminuição da R_{TC} para 1641 e 3368 Ω respectivamente, comparadas ao ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, corroboram para a confirmação de uma fina camada polimérica formada na superfície dos MWCNT quanto utilizada a estratégia PRC-INIFERTER. Tanto o NIP-AA-INI quanto o NIP-AA-PRL apresentaram maiores valores de R_{TC} em comparação com seus MIPs, que pode ser justificada pela maior fração de rede polimérica, decorrente da ausência da molécula molde na síntese, gerando uma camada polimérica mais densa, e com propriedades isolantes mais pronunciadas. A maior resposta fotoeletroquímica para a DA obtida com o sensor o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, conforme observado na Figura 52, mesmo com área eletroativa muito próxima ao ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, pode ser um indicativo que a impressão química ocorreu com sucesso no MIP-AA-INI.

5.9 INFLUÊNCIA DO POTENCIAL, DO PH, TIPO E CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO NA DETECÇÃO FOTOAMPEROMÉTRICA DE DA EM ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI

O estudo da influência do potencial aplicado na amperometria utilizando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI foi realizado na faixa de 0,1 a 1,2 V, utilizando como eletrólito o tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH 6,0, e DA na concentração 10,0 μmol L⁻¹. Similar ao constatado na seção 5.4, observa-se na Figura 59 que a fotocorrente aumenta com o aumento do potencial de 0,1 para 0,6 V. A partir de 0,6V, há uma estabilidade nos valores de fotocorrente (com sinal do branco subtraído). Este comportamento é observado pois, com o aumento do potencial aplicado na análise fotoamperométrica, há um aumento no sinal de fotocorrente para a DA, acompanhado do aumento do sinal de fotocorrente do branco. Ademais, em potenciais muito elevados, pode ocorrer uma degradação do BiVO₄ (TOMA et al., 2016). Desta maneira, o potencial 0,6 V foi mantido para a continuação dos experimentos.

Figura 59 – Valores de fotocorrente em função do potencial aplicado para a detecção fotoeletroquímica de DA empregando o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: [DA] 10,0 μmol L⁻¹; eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹

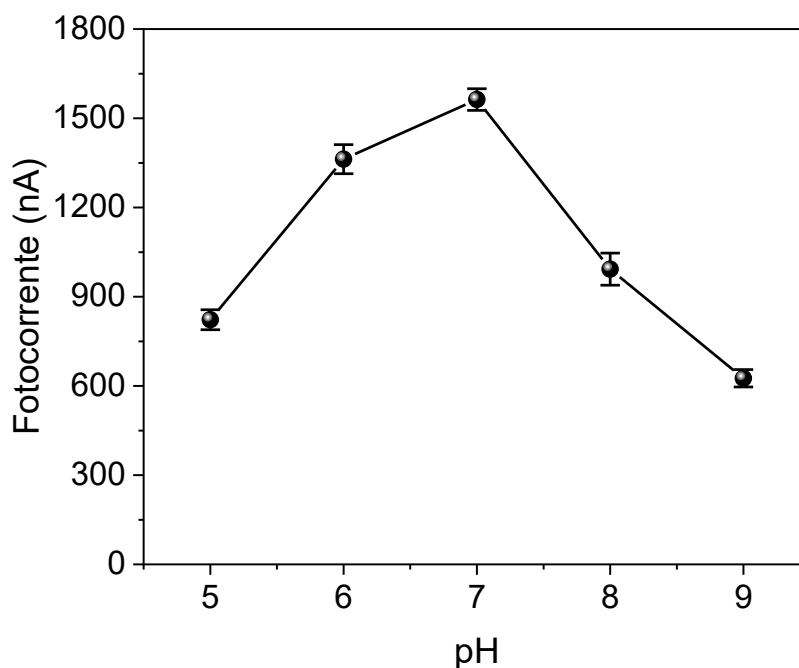


Fonte: Autoria própria, 2023

O estudo do pH utilizando o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI foi

realizado na faixa de 5 a 9, utilizando o eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e DA $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Observa-se na Figura 60 um aumento de fotocorrente quando o pH aumenta de 5 para 7. Este aumento de sinal é atribuído ao aumento da interação entre a DA e o MIP-AA-INI. A DA possui $\text{pK}_a \text{ NH}_3^+$ igual a 9,27 (Chemicalize), enquanto o MIP-AA-INI possui $\text{pK}_a \text{ AA}$ igual a 4,52 (Chemicalize). Em pH 7, a DA se encontra carregada positivamente e o MIP-AA-INI apresenta o grupo $-\text{COOH}$ desprotonado. Em meio mais ácido (pH 5 e 6), há uma menor fração desprotonada do AA, o que justifica a menor interação com a DA protonada. Em valores de pH maiores (pH 8 e 9), observa-se diminuição da fotocorrente, justificada pela desprotonação parcial dos grupos $-\text{NH}_3^+$ da DA, reduzindo as interações com os grupos $-\text{COO}^-$ do AA. Outra justificativa da redução dos valores de fotocorrente em pHs superiores a 8 está pautada na possibilidade de auto oxidação da DA em meio alcalino (UMEK et al., 2018), conforme já discutido na seção 5.4.

Figura 60 – Relação entre pH e os valores de fotocorrente para DA $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI. Condições: $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$



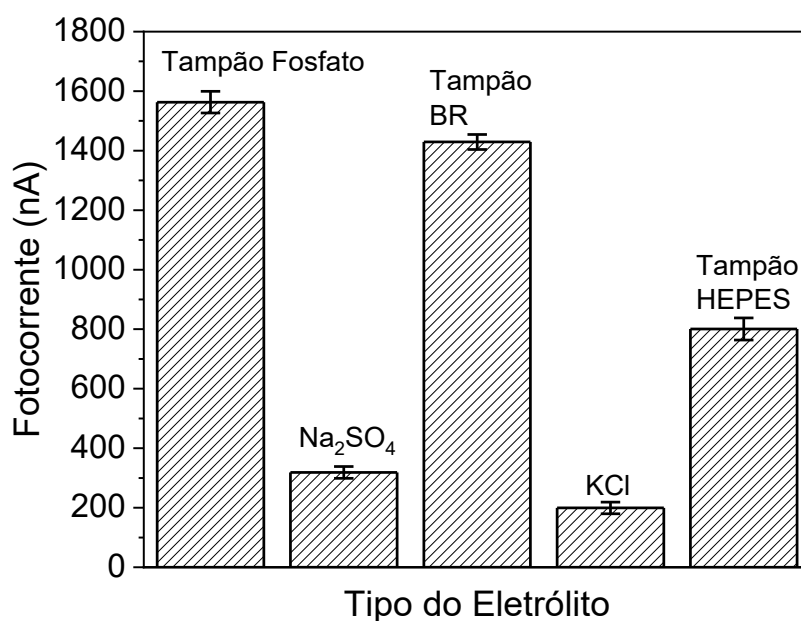
Fonte: Autoria própria, 2023

Foram estudados cinco tipos de eletrólito suporte: tampão fosfato, que já havia sido empregado durante todo o estudo, solução de Na_2SO_4 , a solução de KCl ,

tampão Britton Robinson (BR), e tampão HEPES, todos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7. Conforme observado na Figura 61, as análises realizadas em KCl e Na_2SO_4 apresentaram as menores fotocorrentes. Embora seja reportado na literatura que o HEPES possa apresentar contribuição do sinal de fotocorrente, conferido pelo efeito antena que este tampão é capaz de produzir (XIAO et al., 2016), não foram observados resultados satisfatórios nas condições avaliadas neste estudo.

Os maiores valores de fotocorrente foram observadas quando utilizado como eletrólito o tampão fosfato e o tampão BR, com destaque para o fosfato. Este resultado pode ser justificado pela quimiossorção do ânion fosfato na superfície polarizada do BiVO_4 exposta à luz, formando uma sobrecamada semicondutora que, por sua vez, forma uma heterojunção com o BiVO_4 subjacente, melhorando a separação de cargas, e reduzindo taxa de recombinação do par e^-/h^+ no BiVO_4 (FAVARO et al., 2018; FIRET et al., 2019). Ressalta-se que essa interação do ânion fosfato com o BiVO_4 é reversível, e há dissolução dessa sobrecamada ao cessar a exposição do sensor à luz (FAVARO et al., 2018; FIRET et al., 2019).

Figura 61 – Relação entre tipo de eletrólito e os valores de fotocorrente para DA $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI. Condições: $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$



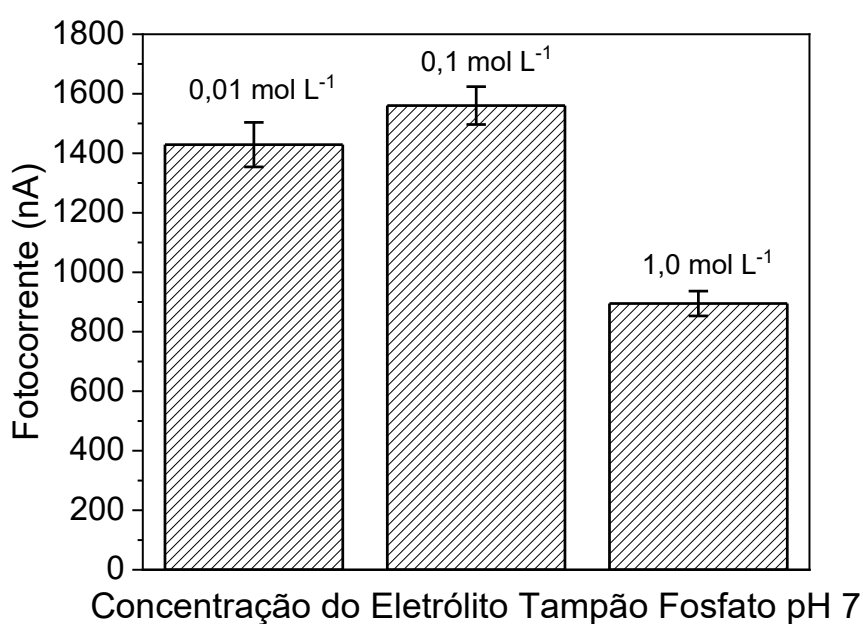
Fonte: Autoria própria, 2023

O estudo da concentração do eletrólito foi realizado em três níveis: 0,01, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹, utilizando tampão fosfato pH 7, e os resultados são apresentados na Figura 62.

Observa-se que o aumento da concentração do eletrólito de 0,01 para 0,1 mol L⁻¹ contribuiu para maiores valores de fotocorrente para a DA. Este comportamento pode ser justificado pela maior disponibilidade de ânions fosfato interagindo com o BiVO₄ por quimiossorção, e reduzindo a recombinação de cargas no material semiconductor, além da maior força iônica do meio, menor espessura da dupla camada elétrica e maior taxa de transporte de carga e massa em solução (AGOSTINHO et al., 2004; SCHMICKLER, 2014). Entretanto, o aumento da concentração do tampão fosfato para 1,0 mol L⁻¹ pode ter aumentado significativamente a sobrecamada formada na interface com o BiVO₄, reduzindo a interação do eletrodo com a DA, perdendo efeito supressor da recombinação de cargas no sensor.

Assim, a melhor condição para a detecção da DA foi tampão fosfato na concentração 0,1 mol L⁻¹ em pH 7.

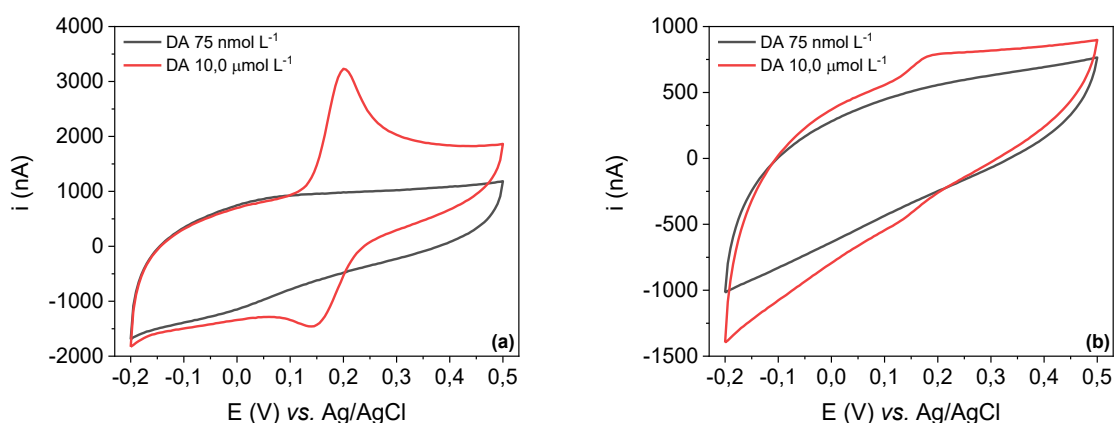
Figura 62 – Relação entre concentração do eletrólito e os valores de fotocorrente para DA 10,0 μmol L⁻¹ usando ECV/BiVO₄/MIP-AA-ANI. Condições: E_{dc} = 0,6 V e t_{intervalo} = 0,2 s



5.10 PERFIL VOLTAMÉTRICO DA DA EM ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI E ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL

A fim de verificar o perfil voltamétrico da DA nas condições otimizadas utilizando os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, foi realizado um ensaio utilizando a técnica de voltametria cíclica, na faixa de potencial de -0,2 V a 0,5 V, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e utilizando como eletrólito suporte o tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7. Os valores de corrente de pico anódico obtidos nos voltamogramas da Figura 63 para a DA 10,0 μmol L⁻¹ foram 148 nA para o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e 1942 nA para o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, com potencial de pico de aproximadamente 0,2 V para ambos os sensores. Para a análise de DA 75 nmol L⁻¹, concentração correspondente ao ponto central da curva analítica apresentada na seção 5.11, não foram observados picos de oxidação ou redução em ambos os sensores, indicando que a técnica de voltametria cíclica não foi sensível para detecção de DA em baixas concentrações, nas condições avaliadas.

Figura 63 – Voltamogramas cíclicos de DA nas concentrações 75 nmol L⁻¹ e 10,0 μmol L⁻¹ em (a) ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e (b) ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Condições: eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7; faixa de potencial de -0,2 a 0,5 V; velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹

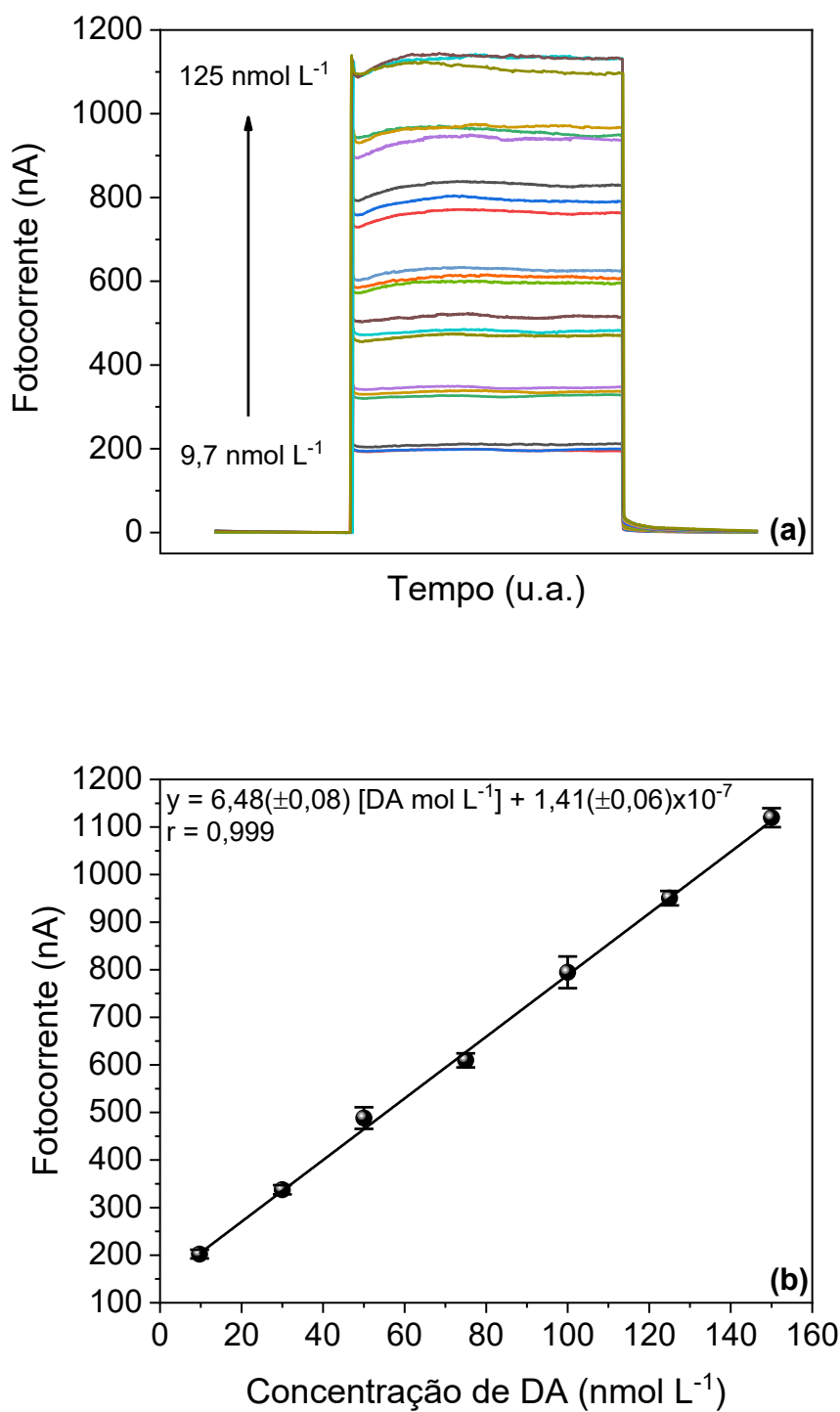


Fonte: Autoria própria, 2023

5.11 CURVAS E PARÂMETROS ANALÍTICOS

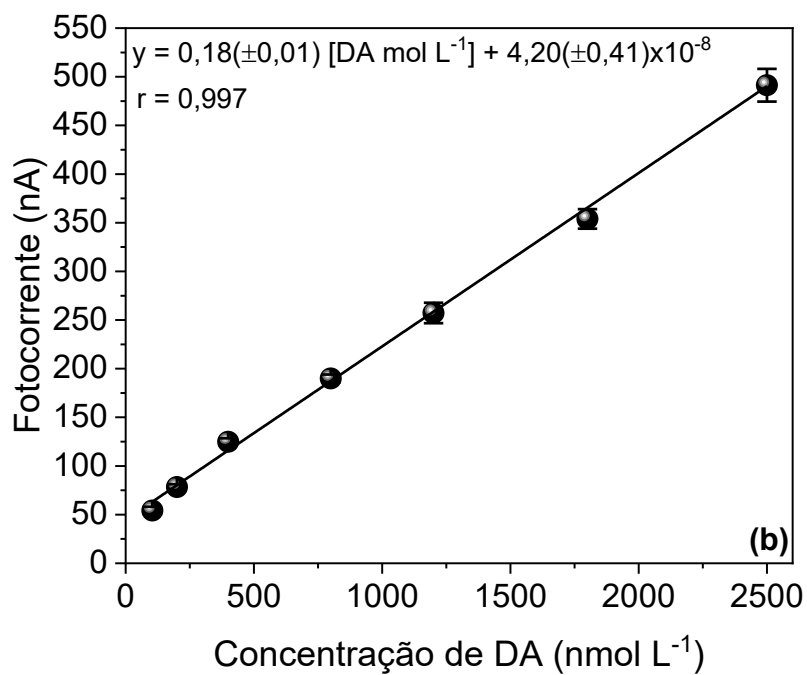
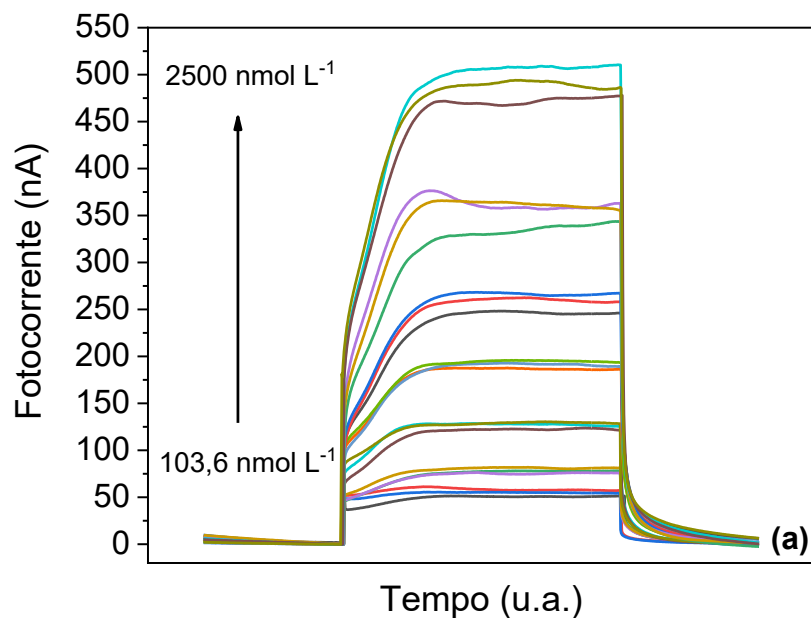
Os fotoamperogramas e as curvas analíticas construídas com os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL são apresentadas na Figura 64 e Figura 65, respectivamente.

Figura 64 – (a) Fotoamperogramas (branco subtraído) obtidos para DA nas concentrações 9,7, 30, 50, 75, 100, 125 e 150 nmol L⁻¹. (b) Curva analítica para DA utilizando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 65 – (a) Fotoamperogramas (branco subtraído) obtidos para DA nas concentrações 103,6, 400, 800, 1200, 1800 e 2500 nmol L⁻¹. (b) Curva analítica para DA utilizando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



Fonte: Autoria própria, 2023

As regressões lineares obtidas foram $i(A) = 6,48(\pm 0,08) [DA] (\text{mol L}^{-1}) + 1,41(\pm 0,06) \times 10^{-7}$ ($r = 0,999$) para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e $i(A) = 0,18(\pm 0,01) [DA] (\text{mol L}^{-1}) + 4,20(\pm 0,41) \times 10^{-8}$ ($r = 0,997$) para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados segundo a IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983), a partir do desvio padrão de dez leituras do branco e da inclinação obtida na regressão linear para as curvas analíticas. O LD foi calculado a partir da Equação 8, enquanto o LQ, a partir da Equação 9.

$$LD = \frac{3S_b}{b} \quad (8)$$

$$LQ = \frac{10S_b}{b} \quad (9)$$

onde S_b é o desvio padrão de dez leituras do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica.

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros analíticos obtidos para ambos os sensores utilizados na construção das curvas analíticas. Observa-se que a curva construída com o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL apresentou maior amplitude da faixa linear, enquanto o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI apresentou maior sensibilidade para a determinação de DA.

Tabela 6 – Parâmetros analíticos para a determinação fotoamperométrica de DA

	ECV/BiVO ₄ /MIP-AA- INI	ECV/BiVO ₄ /MIP-AA- PRL
Sensibilidade (A L mol⁻¹)	6,48	0,18
Coeficiente de correlação (r)	0,999	0,997
LD (nmol L⁻¹)	2,9	31,1
LQ (nmol L⁻¹)	9,7	103,6
Faixa linear (nmol L⁻¹)	9,7 a 150	103,6 a 2500

Fonte: Autoria própria, 2023

Em comparação com outros sensores propostos na literatura (Tabela 7), tanto o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI quanto o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL apresentam valores satisfatórios de LD e LQ, associados à uma ampla faixa linear de trabalho.

Tabela 7 – Comparação entre vários sensores para determinação fotoeletroquímica de DA

Sensor	Método	Faixa Linear (nmol L ⁻¹)	LD (nmol L ⁻¹)	LQ (nmol L ⁻¹)	Ref
EAu-GO/AuNRs/BSA-AgInS ₂	Amperometria	300 – 10000	66,8	*	(LI et al., 2019d)
ECV/GQDs–TiO ₂	Amperometria	20 – 105000	6,7	*	(YAN et al., 2015b)
ITO/TiO ₂	Amperometria	5000 – 200000	2000	*	(GAO et al., 2015)
ITO/CuS/BiVO ₄	Amperometria	10 – 10000 10000 – 120000	3,4	*	(YANG et al., 2020a)
ITO/BiVO ₄ /FeOOH	Amperometria	200 – 40000 40000 – 1400000	90	*	(WANG et al., 2022)
FTO/GRNS/PDPA/SiO ₂	Amperometria	1000 – 5000	100	*	(BAVATHARANI et al., 2020)
ITO@BiVO ₄ @Bi ₂ O ₃ @g-C ₃ N ₄	Amperometria	25000 – 750000	46	154	(ÇAKAR et al., 2022)
FTO/W _{EG} /PEG-3	Voltametria Cíclica	53000 – 80000 85000 – 155000	300	*	(ALVES et al., 2016)
FTO/BiVO ₄ /GQDs	Amperometria	36 – 249000	8,2	27,3	(PRADO et al., 2019)
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-PRL	Amperometria	103,6 – 2500	31,1	103,6	Este Trabalho
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-INI	Amperometria	9,7 – 150	2,9	9,7	Este Trabalho

LD = Limite de detecção; LQ = Limite de Quantificação; * = não apresentado

Fonte: Autoria própria, 2023

É importante dizer também que, segundo Thomas e colaboradores (THOMAS et al., 2008), a concentração de DA em amostras de urina varia entre 0,42 e 2,61 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto Idris e colaboradores (IDRIS et al., 2003) descrevem que a concentração de DA na urina de uma pessoa saudável é em média 1,56 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Considerando a sensibilidade obtida para o método desenvolvido com ambos os sensores e a concentração média de DA na urina de uma pessoa saudável, para a realização da análise em uma amostra de urina real ou simulada, é necessário, devido à faixa linear, a diluição destas amostras, na proporção 1:20 (v/v) para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, e 1:4 para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. A alta sensibilidade, associada ao reconhecimento molecular dos MIPs, e a necessidade de diluição das amostras são considerados pontos fortes deste trabalho, uma vez que com a diluição há menor probabilidade do método sofrer interferências por moléculas indesejadas.

O ajuste do modelo linear aos dados foi avaliado por meio do teste estatístico de análise de variância (ANOVA) de fator único, com nível de confiança de 95%. Para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, obteve-se $F_{\text{calculado}} = 4750$ enquanto para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, $F_{\text{calculado}} = 4403$, ambos os valores maiores do que o F_{tabelado} ($F_{0,95;1,19} = 4,38$), indicando, portanto, que há forte relação linear entre os dados, e o modelo linear se adequa aos dados experimentais (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Ainda, a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro ($MS_{\text{falta de ajuste}}/MS_{\text{erro puro}}$) foi de 1,4 e 2,2 para as curvas construídas com os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, respectivamente, ambas inferiores F_{tabelado} ($F_{0,95;5,14} = 2,51$), indicando que não há falta de ajuste no modelo linear aplicado. (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A precisão intra-dia ($n = 6$) e inter-dia (2 dias consecutivos em 2 equipamentos diferentes sendo os potenciostatos/galvanostatos PalmSens e o PalmSens 4) foi avaliada segundo preconizado pela ICH (EUROPEAN MEDICINES AGENCY ICH, 2022) para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI (Tabela 8) em termos de porcentagem de desvio padrão relativo (RSD %) para três concentrações, sendo elas 30, 75 e 125 nmol L^{-1} . Para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL (Tabela 9) as concentrações avaliadas foram 200, 800 e 1800 nmol L^{-1} . É possível inferir que valores de RSD (%) apresentados na Tabela 8 e na Tabela 9, atestam precisão do método desenvolvido com ambos os sensores para a determinação de DA.

Tabela 8 – Precisão intra-dia e inter-dia para o método proposto com o sensor fotoeletroquímico ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI

Parâmetro	Dia	Concentração de DA (nmol L⁻¹)		
Concentração Nominal		30	75	125
Concentração Analisada (n = 6)	1	30,4	74,4	125,3
	2	30,2	75,5	123,2
Precisão – Desvio Padrão (%)	1	4,0	3,7	2,9
	2	5,1	4,0	2,2
Exatidão – Erro Relativo (%)	1	1,4	-0,8	0,3
	2	0,6	0,7	-1,4
Entre os dias (n = 2)				
Média Concentração analisada		30,3	74,9	124,3
Precisão – Desvio padrão (%)		4,4	3,8	2,6
Exatidão – Erro relativo (%)		1,1	-0,1	-0,6

Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 9 – Precisão intra-dia e inter-dia para o método proposto com o sensor fotoeletroquímico ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL

Parâmetro	Dia	Concentração de DA (nmol L⁻¹)		
Concentração Nominal		200	800	1800
Concentração Analisada (n = 6)	1	205,8	794,7	1759,8
	2	202,9	803,2	1833,8
Precisão – Desvio Padrão (%)	1	6,7	4,6	3,6
	2	3,8	3,8	2,6
Exatidão – Erro Relativo (%)	1	2,9	-0,7	-2,2
	2	1,5	0,4	1,9
Entre os dias (n = 2)				
Média Concentração analisada		204,4	799,0	1796,8
Precisão – Desvio padrão (%)		5,3	4,1	3,7
Exatidão – Erro relativo (%)		2,2	-0,1	-0,2

Fonte: Autoria própria, 2023

Para avaliar a reprodutibilidade da preparação, os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL foram preparados nove vezes e utilizados na determinação fotoamperométrica de DA na concentração 75 nmol L⁻¹ e

800 nmol L⁻¹, respectivamente. Os sensores apresentaram perfil amperométrico e fotocorrente similares, com RSD = 6,3 % para o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e RSD = 7,4 % para o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, indicando reprodutibilidade satisfatória para o preparo de ambos os sensores.

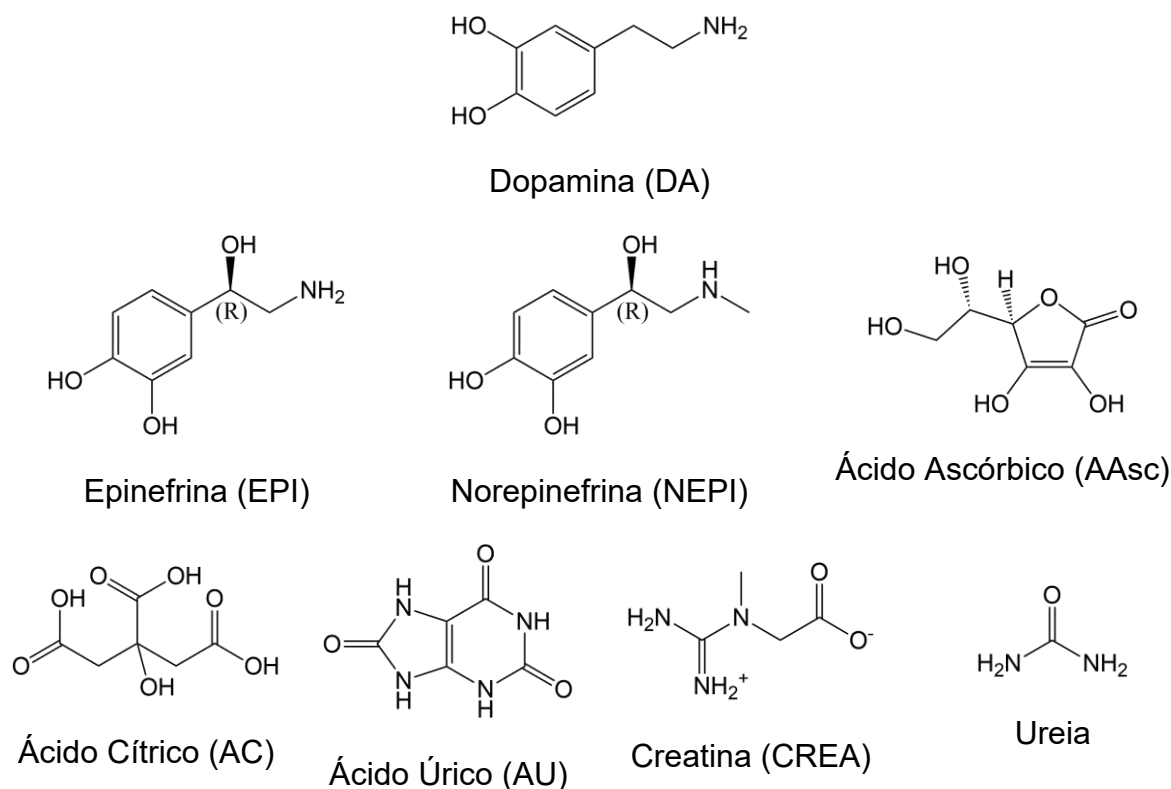
Em relação a estabilidade, é importante mencionar que não foi realizado um estudo específico para o reuso dos sensores. Contudo, tanto o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI quanto o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL foram utilizados por ao menos 46 medidas, durante as etapas de construção da curva analítica, avaliação da precisão e aplicação, sem redução significativa do valor de fotocorrente ($\leq 6,9$ %), confirmada por análise periódicas de DA na concentração 75 nmol L⁻¹. Ainda, as suspensões contendo BiVO₄ 3,5 mg mL⁻¹, MIP-AA-INI ou MIP-AA-PRL 0,1 mg mL⁻¹ e DHP 1,0 mg mL⁻¹ em DMF se mostraram estáveis por três meses armazenadas a 4 °C.

5.12 ESTUDO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES

Visando aplicação em amostras de urina sintética, em condições otimizadas e utilizando os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, foram avaliados os comportamentos fotoamperométricos de possíveis interferentes na determinação da DA. As moléculas selecionadas foram a epinefrina (EPI) e a norepinefrina (NEPI), as quais segundo Thomas e colaboradores (THOMAS et al., 2008), são encontradas em amostras de urina na faixa de 0 a 0,11 e 0,089 a 0,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente, e com concentração média para uma pessoa saudável de 0,08 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para EPI e 0,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para NEPI (IDRIS et al., 2003). Também foram analisados como possíveis interferentes a ácido ascórbico (AAsc) e ácido úrico (AU), que coexistem com a DA em fluidos biológicos (PRASAD et al., 2011), e, em amostras de urina, tem concentração média de 114 e 219 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Ácido cítrico (AC), creatina (CREA) e ureia, que estão presentes na urina sintética nas concentrações 2,6, 7,6 e 178 mmol L⁻¹ (LEE et al., 2015), também foram avaliados.

Todos os possíveis interferentes selecionados (estruturas químicas apresentadas na Figura 66) foram analisados na ausência de DA, a fim de avaliar seu comportamento fotoamperométrico, e na presença de DA, de maneira competitiva, visando avaliar sua interferência na determinação do analito alvo.

Figura 66 – Estrutura química da DA e das moléculas selecionadas como possíveis interferentes



Fonte: Autoria própria, 2023. Moléculas construídas com o *software* ACD/ChemSketch 2021.2.1

As concentrações dos possíveis interferentes foram selecionadas considerando o fator de diluição utilizado na posterior análise de urina sintética. Conforme descrito nas seções 4.6 e 5.11, para análise com sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, a urina sintética foi diluída em uma proporção 1:20 (v/v). Por este motivo, os possíveis interferentes EPI e NEPI foram analisados nas concentrações 4,1 e 15,2 nmol L⁻¹, respectivamente, enquanto AA, AC, AU, CREA e ureia foram avaliadas nas concentrações 5,7, 128, 10,9, 381 μmol L⁻¹ e 8,9 mmol L⁻¹, respectivamente.

Para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, o fator de diluição da urina sintética foi de 1:4 (v/v). Portanto, EPI e NEPI foram analisadas nas concentrações 20,5 e 76 nmol L⁻¹, respectivamente, enquanto AAsc, AC, AU, CREA e ureia foram avaliadas nas concentrações 28,4, 639 e 54,5 μmol L⁻¹ e 1,9 e 8,9 mmol L⁻¹, respectivamente. Ressalta-se que essas concentrações são as esperadas para cada uma das moléculas avaliadas, após a diluição da amostra de urina.

Como observado na Figura 67, para o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI nenhum dos possíveis interferentes apresentou sinal de fotocorrente superior ao

branco analítico nas condições estudadas, e não houve alteração no perfil fotoamperométrico da DA na análise competitiva com nenhuma das moléculas avaliadas. De acordo com a Tabela 10, as porcentagens de recuperação da DA ficaram entre 92 e 109 %, indicando que nenhuma das moléculas avaliadas interferem na determinação de DA.

Por outro lado, empregando o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI (Figura 68) observou-se sinal de fotocorrente para NEPI 15,2 nmol L⁻¹ e para AAsc 5,7 μmol L⁻¹, além de um aumento no sinal de fotocorrente quando estas moléculas estão presentes competindo com a DA. As porcentagens de recuperação obtidas (Tabela 11) ficaram entre 90 e 132 %, indicando que a determinação de DA utilizando o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI pode sofrer interferências por NEPI e AAsc.

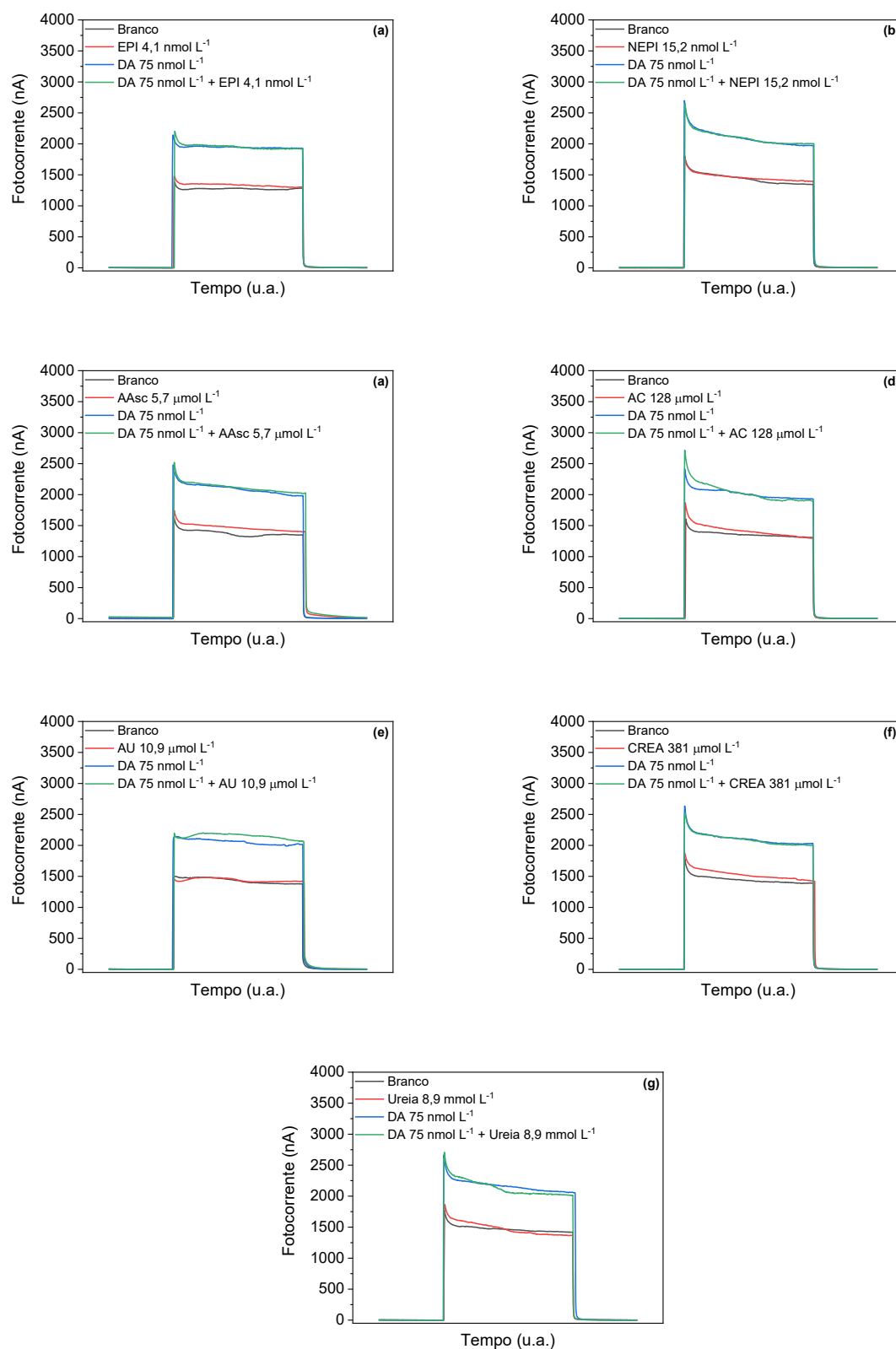
Em relação ao sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL (Figura 69), as porcentagens de recuperação (Tabela 12) foram 94 e 106 %, podendo-se afirmar, também, que não há interferência das moléculas avaliadas na determinação de DA utilizando este sensor. Entretanto, houve interferência na determinação competitiva de DA com NEPI, AAsc e AU quando utilizado o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, como evidenciado nos fotoamperogramas da Figura 70. Para este sensor, as porcentagens de recuperação ficaram entre 90 e 122 % (Tabela 13).

Nota-se que, mesmo CREA e ureia não sendo eletroativas nas condições avaliadas, sua presença em concentrações elevadas poderia ter reduzido a interação da DA com os sensores, fato que não foi observado experimentalmente.

Em pH 7 AAsc e AU encontram-se respectivamente em sua forma molecular e parcialmente desprotonado ($pK_{aAAsc} = 8,14$ e $pK_{aAU} = 6,86$, (Chemicalize)), podendo interagir por ligação de H com os grupos -COOH do AA presente nos nanocompósitos. Isto justifica os sinais de fotocorrente de AAsc e/ou AU e a interferência na determinação de DA quando utilizados o ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Não obstante, a ausência de sinal de fotocorrente de AAsc e Au e a ausência de interferência dessas moléculas na determinação de DA, quando utilizados o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, pode estar associado a um reconhecimento molecular efetivo dos MIPs para a DA.

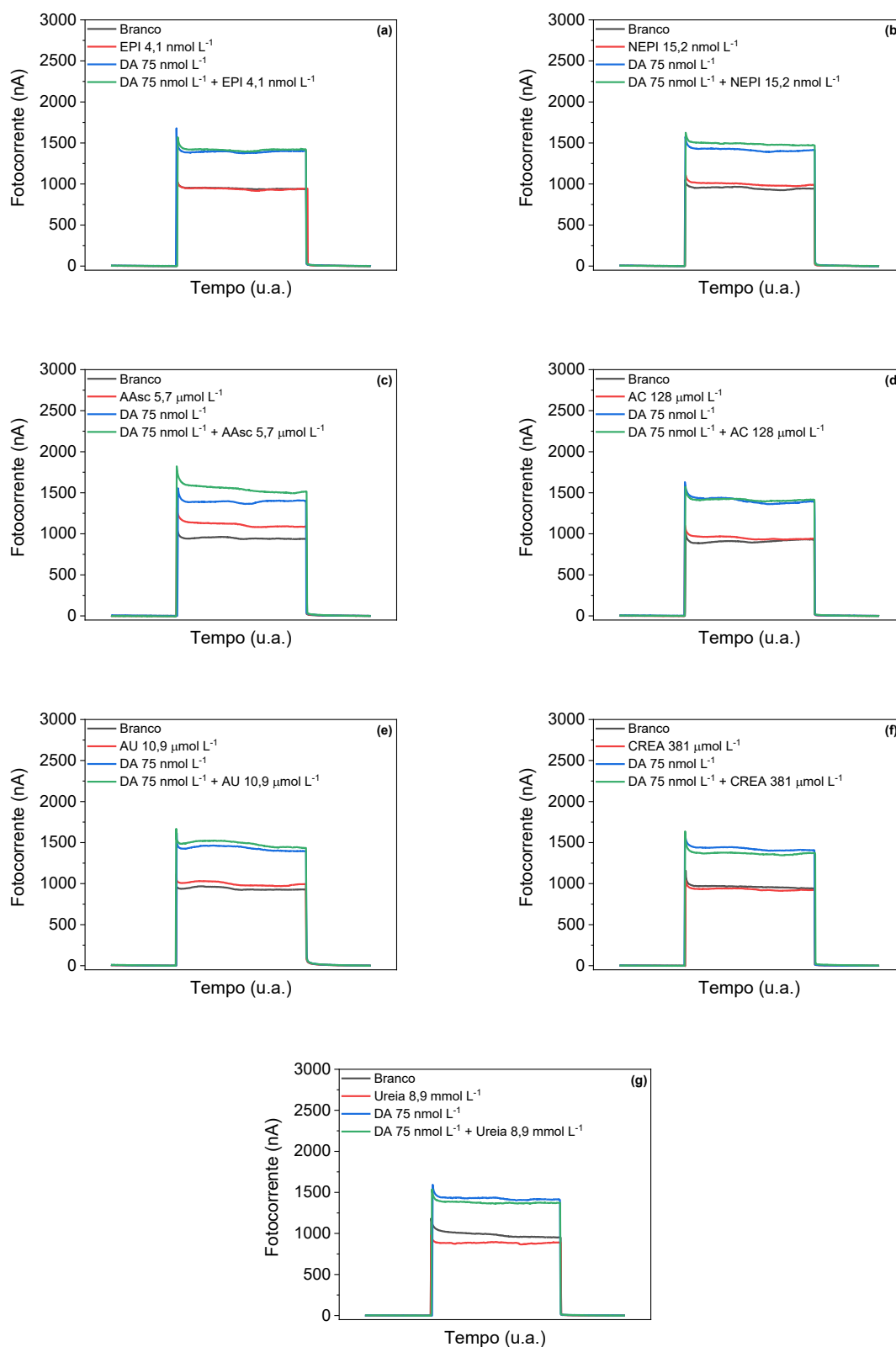
Já o AC, que tem $pK_{a1} = 3,15$ (Chemicalize), encontra-se desprotonado e com densidade de carga negativa em pH 7, assim como os grupos -COOH do AA presente nos nanocompósitos ($pK_a = 4,52$ (Chemicalize)), o que justifica sua baixa interação com os sensores e ausência de sinal de fotocorrente.

Figura 67 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



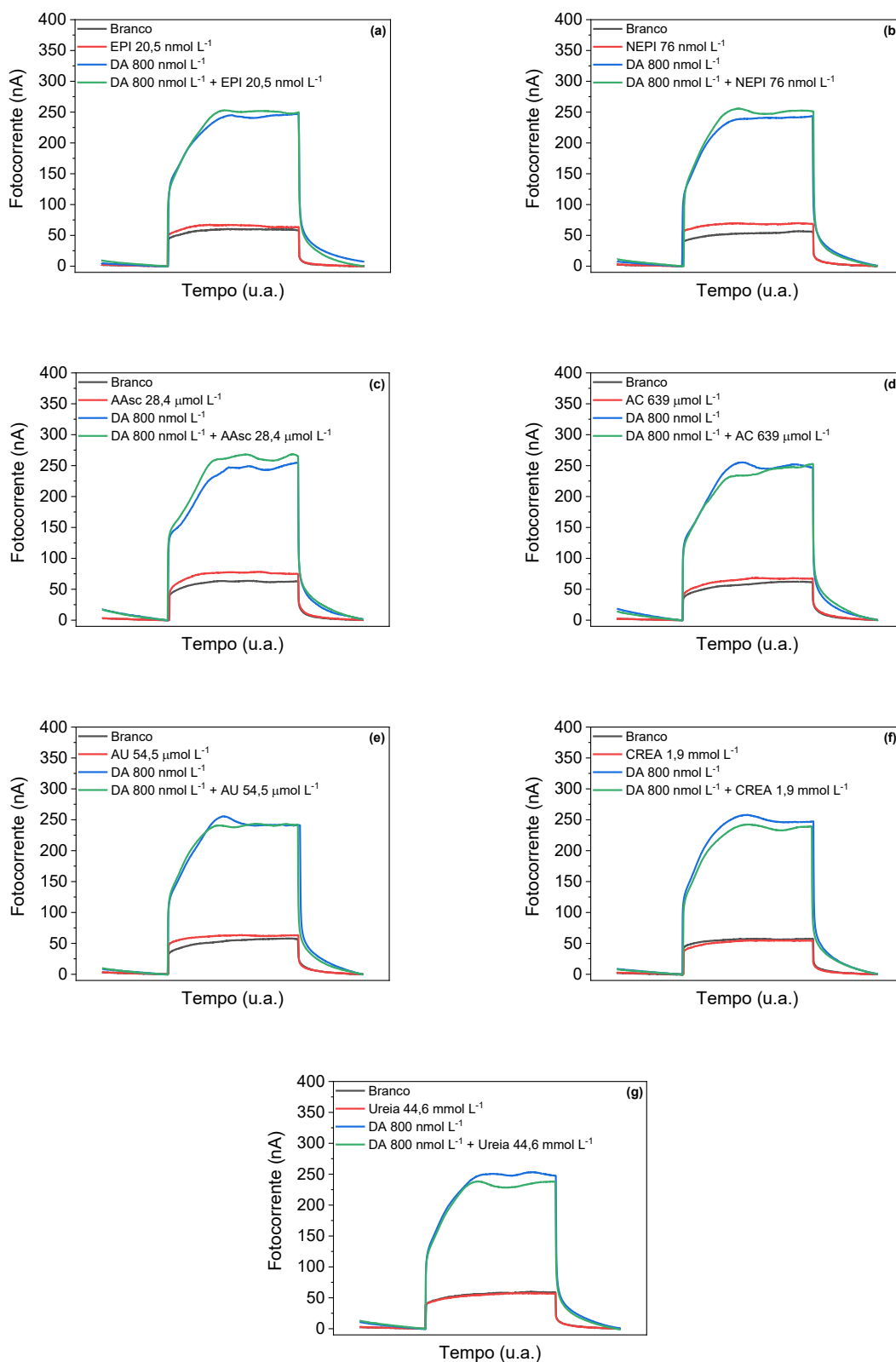
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 68 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



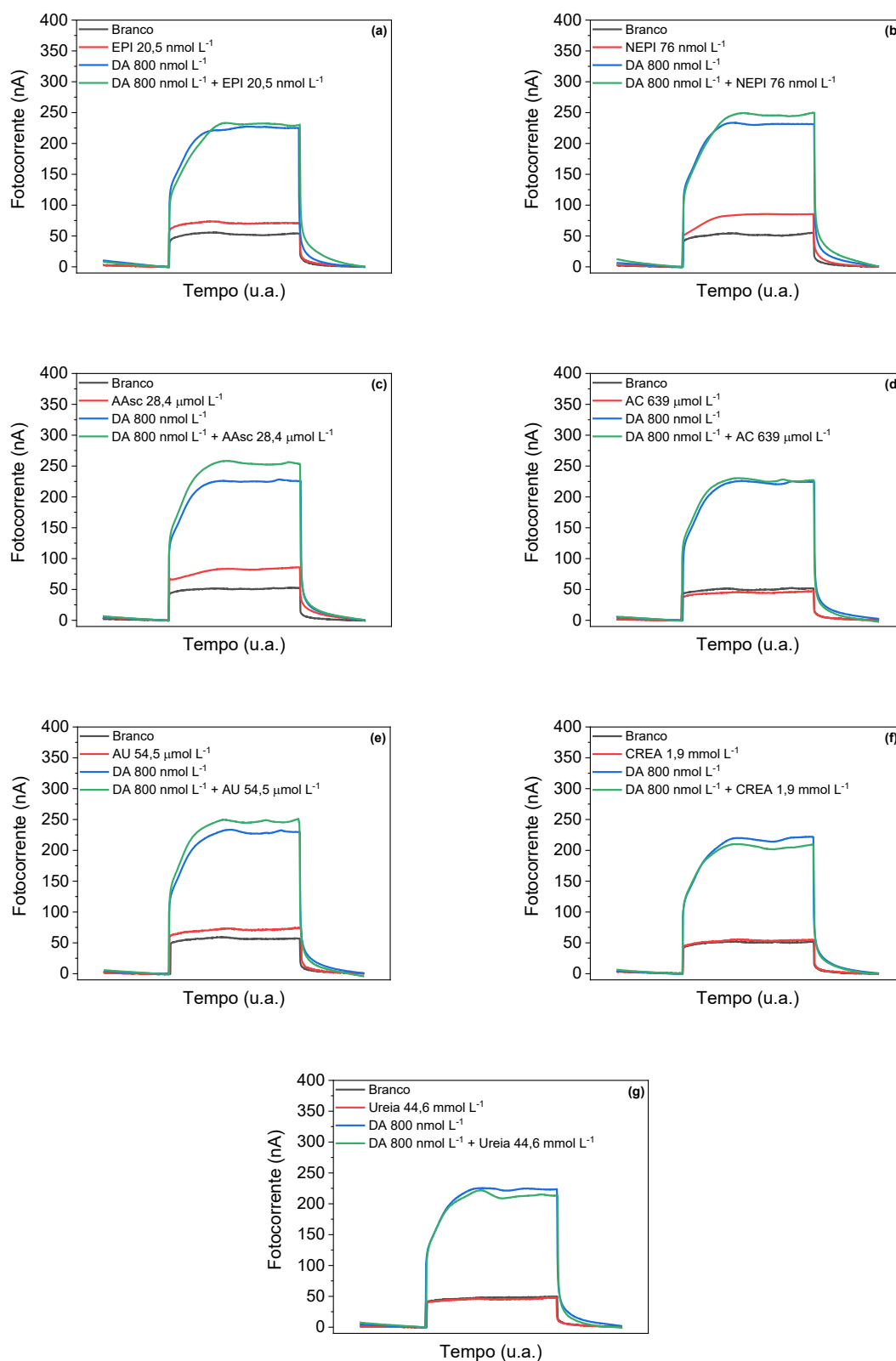
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 69 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 70 – Fotoamperogramas de DA na presença de (a) EPI, (b) NEPI, (c) AAsc, (d) AC, (e) AU, (f) CREA e (g) ureia usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 10 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI, e suas porcentagens de recuperação

Interferente	Concentração adicionada	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
EPI	DA 75 nmol L ⁻¹	75,7 ± 3,2	98
	DA 75 nmol L ⁻¹ + EPI 4,1 nmol L ⁻¹	74,1 ± 2,4	
NEPI	DA 75 nmol L ⁻¹	74,4 ± 2,2	107
	DA 75 nmol L ⁻¹ +NEPI 15,2 nmol L ⁻¹	80,1 ± 3,3	
AAsc	DA 75 nmol L ⁻¹	75,2 ± 2,9	109
	DA 75 nmol L ⁻¹ +AAsc 5,7 μmol L ⁻¹	81,8 ± 4,3	
AC	DA 75 nmol L ⁻¹	74,7 ± 2,6	96
	DA 75 nmol L ⁻¹ +AC 128 μmol L ⁻¹	71,6 ± 2,1	
AU	DA 75 nmol L ⁻¹	76,4 ± 3,3	109
	DA 75 nmol L ⁻¹ +AU 10,9 μmol L ⁻¹	82,7 ± 3,7	
CREA	DA 75 nmol L ⁻¹	75,6 ± 3,1	93
	DA 75 nmol L ⁻¹ +CREA 381 μmol L ⁻¹	70,2 ± 4,2	
Ureia	DA 75 nmol L ⁻¹	74,6 ± 3,9	92
	DA 75 nmol L ⁻¹ +Ureia 8,9 mmol L ⁻¹	68,6 ± 4,6	

EPI – epinefrina; NEPI – norepinefrina; AAsc – ácido ascórbico; AC – ácido cítrico; AU – ácido úrico; CREA – creatina; Ensaios realizados em triplicata (n = 3).

Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 11 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, e suas porcentagens de recuperação

Interferente	Concentração adicionada	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
EPI	DA 75 nmol L ⁻¹	74,9 ± 3,1	105
	DA 75 nmol L ⁻¹ + EPI 4,1 nmol L ⁻¹	78,8 ± 3,6	
NEPI	DA 75 nmol L ⁻¹	76,7 ± 2,5	117
	DA 75 nmol L ⁻¹ +NEPI 15,2 nmol L ⁻¹	89,6 ± 3,8	
AAsc	DA 75 nmol L ⁻¹	75,3 ± 3,3	132
	DA 75 nmol L ⁻¹ +AAsc 5,7 μmol L ⁻¹	99,6 ± 6,4	
AC	DA 75 nmol L ⁻¹	74,9 ± 2,9	106
	DA 75 nmol L ⁻¹ +AC 128 μmol L ⁻¹	79,3 ± 3,9	
AU	DA 75 nmol L ⁻¹	75,9 ± 2,8	110
	DA 75 nmol L ⁻¹ +AU 10,9 μmol L ⁻¹	83,2 ± 4,9	
CREA	DA 75 nmol L ⁻¹	75,1 ± 3,2	91
	DA 75 nmol L ⁻¹ +CREA 381 μmol L ⁻¹	68,4 ± 3,1	
Ureia	DA 75 nmol L ⁻¹	74,7 ± 2,9	90
	DA 75 nmol L ⁻¹ +Ureia 8,9 mmol L ⁻¹	66,9 ± 4,5	

EPI – epinefrina; NEPI – norepinefrina; AAsc – ácido ascórbico; AC – ácido cítrico; AU – ácido úrico; CREA – creatina; Ensaios realizados em triplicata (n = 3).

Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 12 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, e suas porcentagens de recuperação

Interferente	Concentração adicionada	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
EPI	DA 800 nmol L ⁻¹	816 ± 32	102
	DA 800 nmol L ⁻¹ + EPI 20,5 nmol L ⁻¹	831 ± 42	
NEPI	DA 800 nmol L ⁻¹	810 ± 29	105
	DA 800 nmol L ⁻¹ +NEPI 76 nmol L ⁻¹	852 ± 37	
AAsc	DA 800 nmol L ⁻¹	833 ± 28	106
	DA 800 nmol L ⁻¹ +AAsc 28,4 μmol L ⁻¹	887 ± 42	
AC	DA 800 nmol L ⁻¹	797 ± 24	104
	DA 800 nmol L ⁻¹ +AC 639 μmol L ⁻¹	829 ± 31	
AU	DA 800 nmol L ⁻¹	790 ± 28	101
	DA 800 nmol L ⁻¹ +AU 54,5 μmol L ⁻¹	797 ± 32	
CREA	DA 800 nmol L ⁻¹	822 ± 28	95
	DA 800 nmol L ⁻¹ +CREA 1,9 mmol L ⁻¹	778 ± 37	
Ureia	DA 800 nmol L ⁻¹	817 ± 34	94
	DA 800 nmol L ⁻¹ +Ureia 44,6 mmol L ⁻¹	765 ± 39	

EPI – epinefrina; NEPI – norepinefrina; AAsc – ácido ascórbico; AC – ácido cítrico; AU – ácido úrico; CREA – creatina; Ensaios realizados em triplicata (n = 3).

Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 13 – Concentração de DA na presença e ausência dos interferentes selecionados empregando o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, e suas porcentagens de recuperação

Interferente	Concentração adicionada	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
EPI	DA 800 nmol L ⁻¹	795 ± 32	104
	DA 800 nmol L ⁻¹ + EPI 20,5 nmol L ⁻¹	829 ± 38	
NEPI	DA 800 nmol L ⁻¹	822 ± 30	113
	DA 800 nmol L ⁻¹ +NEPI 76 nmol L ⁻¹	936 ± 31	
AAsc	DA 800 nmol L ⁻¹	807 ± 29	122
	DA 800 nmol L ⁻¹ +AAsc 28,4 μmol L ⁻¹	982 ± 40	
AC	DA 800 nmol L ⁻¹	804 ± 26	102
	DA 800 nmol L ⁻¹ +AC 639 μmol L ⁻¹	822 ± 31	
AU	DA 800 nmol L ⁻¹	805 ± 30	116
	DA 800 nmol L ⁻¹ +AU 54,5 μmol L ⁻¹	936 ± 47	
CREA	DA 800 nmol L ⁻¹	784 ± 27	90
	DA 800 nmol L ⁻¹ +CREA 1,9 mmol L ⁻¹	709 ± 30	
Ureia	DA 800 nmol L ⁻¹	812 ± 33	92
	DA 800 nmol L ⁻¹ +Ureia 44,6 mmol L ⁻¹	748 ± 35	

EPI – epinefrina; NEPI – norepinefrina; AAsc – ácido ascórbico; AC – ácido cítrico; AU – ácido úrico; CREA – creatina; Ensaios realizados em triplicata (n = 3).

Fonte: Autoria própria, 2023

Em relação à EPI e NEPI, estas moléculas têm estrutura muito similar à DA. A ausência de sinal nos sensores preparados com nanocompósitos MIP, e a baixa fotocorrente para NEPI observada quando utilizado o ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, podem ser atribuídos, além da maior interação dos nanocompósitos MIPs com a DA, à baixa concentração avaliada dessas moléculas.

Assim, para investigar mais a fundo possíveis interferências por EPI e NEPI, estas moléculas foram avaliadas em ambas as concentrações 75 nmol L⁻¹ e 150 nmol L⁻¹ na análise competitiva com a DA 75 nmol L⁻¹ empregando os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, resultando em uma relação em termos de concentração de 1:1 e 2:1 (interferente:DA). Para as análises com os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, as concentrações avaliadas de EPI e NEPI foram ambas 800 nmol L⁻¹ e 1600 nmol L⁻¹, competitivamente com DA 800 nmol L⁻¹, resultando nas mesmas relações em termos de concentração (1:1 e 2:1 para interferente:DA)

Constata-se na Figura 71, Figura 72 e na Tabela 14 que mesmo em concentrações mais elevadas de EPI e NEPI (ambas em 75 nmol L⁻¹) não são observados sinais de fotocorrente superior ao branco, tampouco interferências na determinação de DA 75 nmol L⁻¹ quando utilizado o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI. Porém, ao elevar a concentração de EPI e NEPI para 150 nmol L⁻¹, duas vezes superior à concentração de DA (75 nmol L⁻¹), as porcentagens de recuperação foram de 137 e 148 %, indicando interferência.

Para o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, a análise de EPI e NEPI em ambas as concentrações 75 e 150 nmol L⁻¹ apresentou valores de fotocorrente superiores ao branco, e interferências na determinação de DA.

Um comportamento similar é observado para os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, na Figura 73, Figura 74 e Tabela 15. Na análise de EPI e NEPI na concentração de 800 nmol L⁻¹ empregando o sensor ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL, não foram observados sinais de fotocorrente, tampouco interferências na análise competitiva com DA 800 nmol L⁻¹. Já em concentrações maiores de EPI e NEPI (1600 nmol L⁻¹) foram observados sinais de fotocorrente na análise individual e interferência na determinação de DA na análise competitiva.

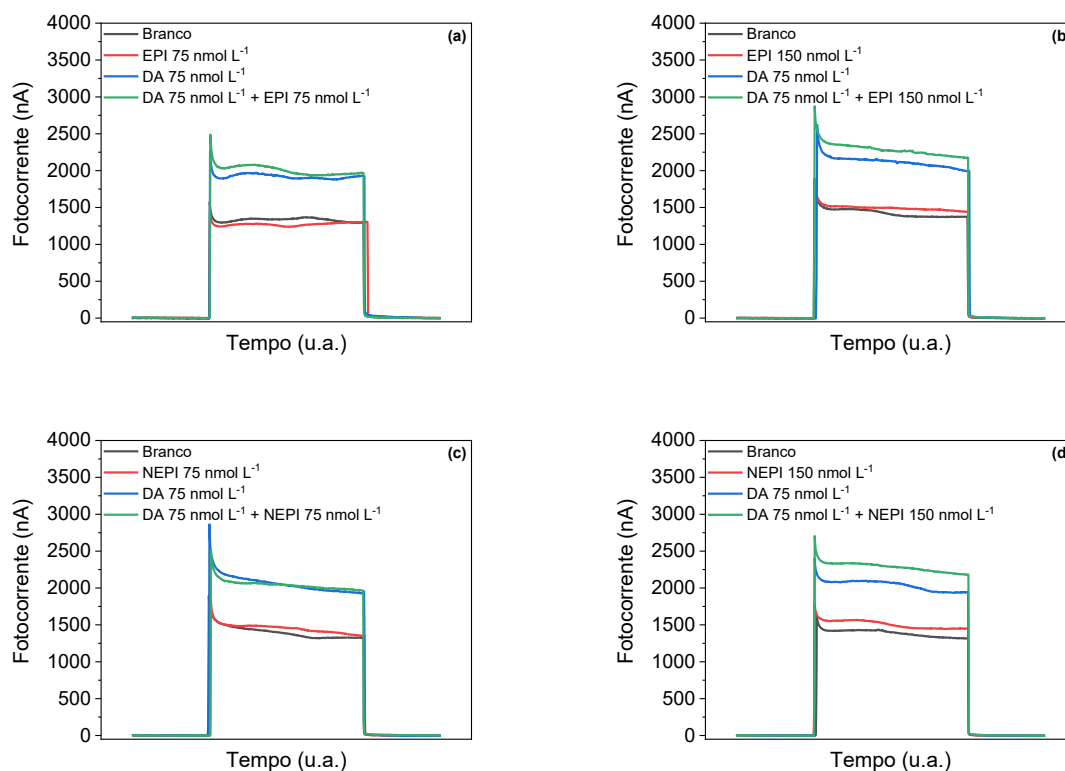
Quando utilizado o sensor ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, por outro lado, EPI e NEPI em ambas as concentrações de 800 e 1600 nmol L⁻¹ apresentam sinais de fotocorrente, e promoveram interferências na análise competitiva com DA 800 nmol

L-1.

Postos todos estes resultados, é possível inferir que houve maior interação dos sensores com a DA na determinação competitiva com AAsc, AC, AU, CREA e ureia, mesmo com concentrações elevadas dessas moléculas em relação à DA. Também é possível verificar maior interação entre DA com os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL em sua determinação competitiva com EPI e NEPI, na proporção em termos de concentração de 1:1 (interferente:DA).

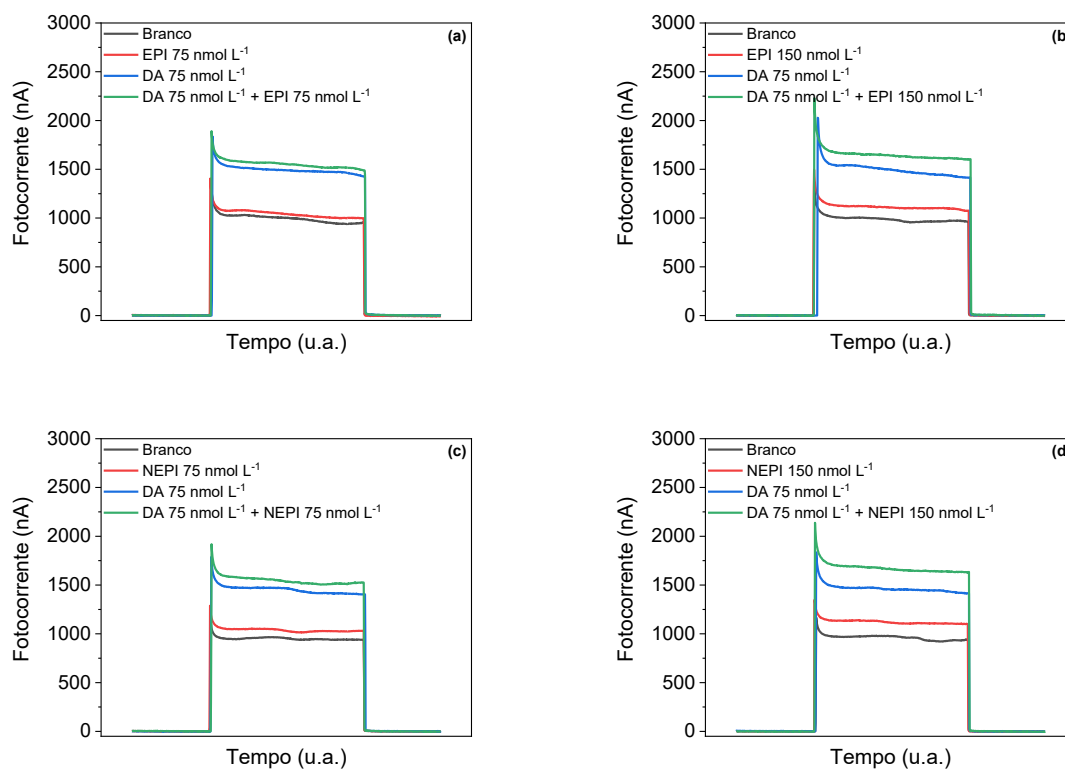
Outrossim, estes resultados permitem atestar que a impressão química ocorreu satisfatoriamente tanto para o nanocompósito MIP-AA-INI quanto para o nanocompósito MIP-AA-PRL.

Figura 71 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 75 nmol L^{-1} e (b) 150 nmol L^{-1} , e na presença de NEPI nas concentrações (c) 75 nmol L^{-1} e (d) 150 nmol L^{-1} usando o ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$. Condições: Eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$.



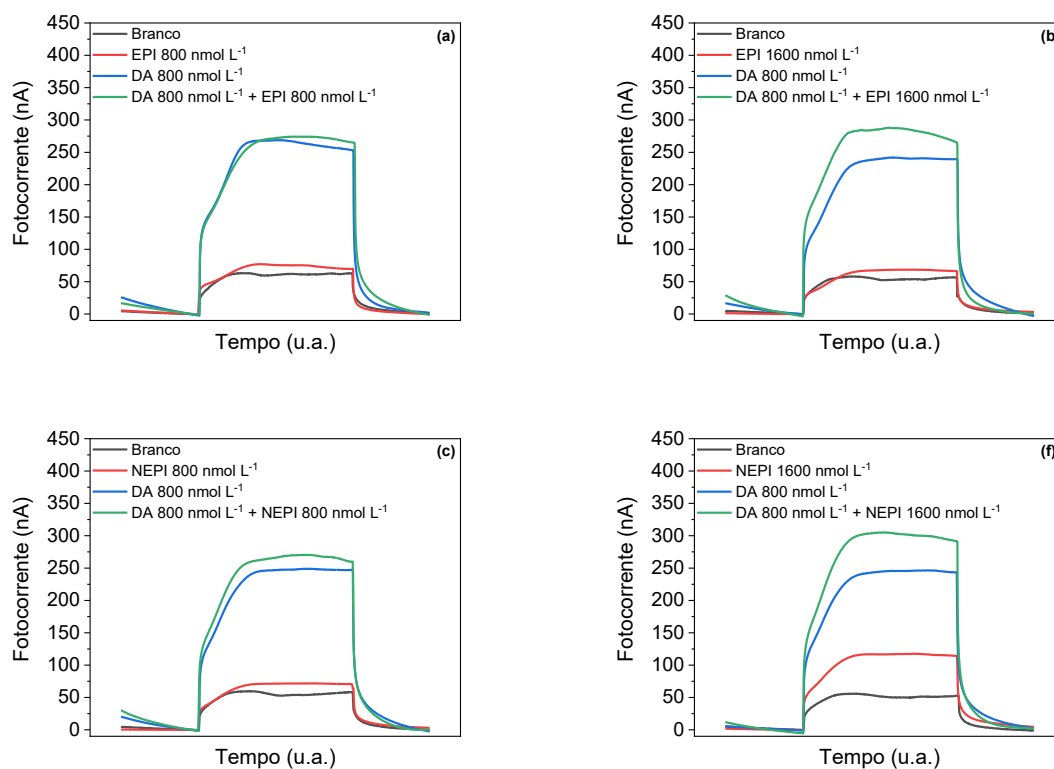
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 72 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 75 nmol L^{-1} e (b) 150 nmol L^{-1} , e na presença de NEPI nas concentrações (c) 75 nmol L^{-1} e (d) 150 nmol L^{-1} usando o ECV/ $\text{BiVO}_4/\text{NIP-AA-INI}$. Condições: Eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$.



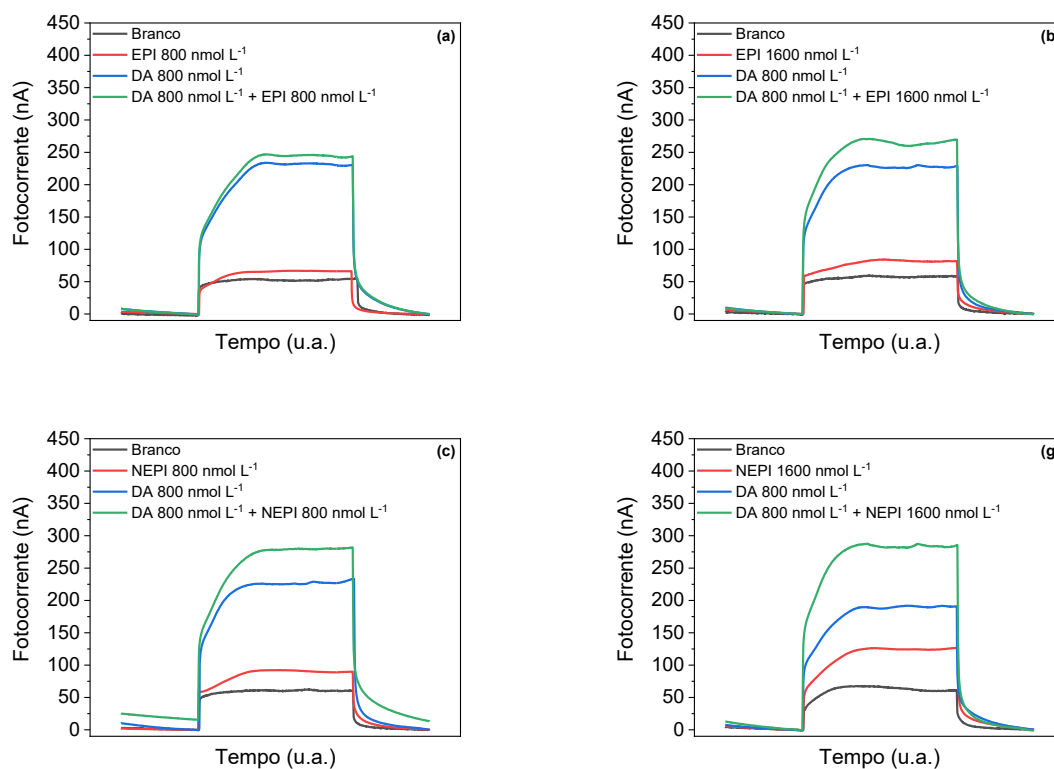
Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 73 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 800 nmol L^{-1} e (b) 1600 nmol L^{-1} , e na presença de NEPI nas concentrações (c) 800 nmol L^{-1} e (d) 1600 nmol L^{-1} usando o ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7, $E_{\text{dc}} = 0,6 \text{ V}$, $t_{\text{intervalo}} = 0,2 \text{ s}$.



Fonte: Autoria própria, 2023

Figura 74 – Fotoamperogramas de DA na presença de EPI nas concentrações (a) 800 nmol L⁻¹ e (b) 1600 nmol L⁻¹, e na presença de NEPI nas concentrações (c) 800 nmol L⁻¹ e (d) 1600 nmol L⁻¹ usando o ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL. Condições: Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, E_{dc} = 0,6 V, t_{intervalo} = 0,2 s.



Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 14 – Concentração de DA na presença e ausência de EPI e NEPI nas concentrações 75 nmol L⁻¹ e 150 nmol L⁻¹ empregando os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-INI e ECV/BiVO₄/NIP-AA-INI, e suas porcentagens de recuperação

Sensor	Interferente	Concentração adicionada	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-INI	EPI	DA 75 nmol L ⁻¹	75,7 ± 2,8	108
		DA 75 nmol L ⁻¹ + EPI 75 nmol L ⁻¹	81,9 ± 2,6	
		DA 75 nmol L ⁻¹	73,7 ± 3,0	
		DA 75 nmol L ⁻¹ + EPI 150 nmol L ⁻¹	101,0 ± 4,1	
	NEPI	DA 75 nmol L ⁻¹	74,2 ± 2,9	109
		DA 75 nmol L ⁻¹ + NEPI 75 nmol L ⁻¹	81,1 ± 3,4	
		DA 75 nmol L ⁻¹	75,1 ± 2,5	
		DA 75 nmol L ⁻¹ + NEPI 150 nmol L ⁻¹	111,3 ± 4,7	
ECV/BiVO ₄ /NIP-AA-INI	EPI	DA 75 nmol L ⁻¹	75,9 ± 2,8	118
		DA 75 nmol L ⁻¹ + EPI 75 nmol L ⁻¹	89,4 ± 4,0	
		DA 75 nmol L ⁻¹	74,7 ± 3,3	
		DA 75 nmol L ⁻¹ + EPI 150 nmol L ⁻¹	114,8 ± 6,9	
	NEPI	DA 75 nmol L ⁻¹	75,5 ± 3,5	129
		DA 75 nmol L ⁻¹ + NEPI 75 nmol L ⁻¹	97,3 ± 3,7	
		DA 75 nmol L ⁻¹	76,2 ± 3,0	
		DA 75 nmol L ⁻¹ + NEPI 150 nmol L ⁻¹	122,9 ± 7,8	

EPI – epinefrina; NEPI – norepinefrina; Ensaios realizados em triplicata (n = 3).

Fonte: Autoria própria, 2023

Tabela 15 – Concentração de DA na presença e ausência de EPI e NEPI nas concentrações 800 nmol L⁻¹ e 1600 nmol L⁻¹ empregando os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL e ECV/BiVO₄/NIP-AA-PRL, e suas porcentagens de recuperação

Sensor	Interferente	Concentração adicionada	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA-PRL	EPI	DA 800 nmol L ⁻¹	826 ± 35	107
		DA 800 nmol L ⁻¹ + EPI 800 nmol L ⁻¹	887 ± 35	
		DA 800 nmol L ⁻¹	793 ± 31	
		DA 800 nmol L ⁻¹ + EPI 1600 nmol L ⁻¹	933 ± 40	
	NEPI	DA 800 nmol L ⁻¹	815 ± 36	109
		DA 800 nmol L ⁻¹ + NEPI 800 nmol L ⁻¹	888 ± 37	
		DA 800 nmol L ⁻¹	830 ± 33	
		DA 800 nmol L ⁻¹ + NEPI 1600 nmol L ⁻¹	1095 ± 45	
ECV/BiVO ₄ /NIP-AA-PRL	EPI	DA 800 nmol L ⁻¹	822 ± 32	111
		DA 800 nmol L ⁻¹ + EPI 800 nmol L ⁻¹	912 ± 37	
		DA 800 nmol L ⁻¹	791 ± 40	
		DA 800 nmol L ⁻¹ + EPI 1600 nmol L ⁻¹	1047 ± 48	
	NEPI	DA 800 nmol L ⁻¹	808 ± 39	128
		DA 800 nmol L ⁻¹ + NEPI 800 nmol L ⁻¹	1031 ± 39	
		DA 800 nmol L ⁻¹	786 ± 39	
		DA 800 nmol L ⁻¹ + NEPI 1600 nmol L ⁻¹	1125 ± 58	

EPI – epinefrina; NEPI – norepinefrina; Ensaios realizados em triplicata (n = 3).

Fonte: Autoria própria, 2023

5.13 APLICAÇÃO DO MÉTODO DESENVOLVIDO COM OS SENSORES ECV/BiVO₄/MIP-AA- INI E ECV/BiVO₄/MIP-AA-PRL

Em condições otimizadas, a aplicabilidade do método desenvolvido com os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-*INI* e ECV/BiVO₄/MIP-AA-*PRL* foi avaliada para determinação de DA em amostra de urina sintética, preparada e analisada conforme descrito na seção 4.6. Neste caso, a exatidão do método foi atestada por meio da adição de concentrações conhecidas (600, 1500 e 2500 nmol L⁻¹) de DA à urina sintética, correspondentes à faixa de concentração de DA encontrada em amostras de urina de um ser humano saudável (0,42 a 2,61 μmol L⁻¹ (THOMAS et al., 2008)), e posterior recuperação.

Os resultados da análise de adição e recuperação são apresentados na Tabela 16 permitem inferir que o método desenvolvido com ambos os sensores viabilizou a determinação de DA sem interferências ou efeito de matriz, mesmo empregando uma amostra complexa como a urina, uma vez que as porcentagens de recuperação foram consideradas satisfatórias, compreendidas entre 94 e 105 % e 91 e 106 % para os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-*INI* e ECV/BiVO₄/MIP-AA-*PRL*, respectivamente.

Tabela 16 – Porcentagem de recuperação de DA em amostra de urina sintética em ensaios de adição e recuperação, e determinação fotoeletroquímica empregando os sensores ECV/BiVO₄/MIP-AA-*INI* e ECV/BiVO₄/MIP-AA-*PRL*

Sensor	Concentração adicionada (nmol L ⁻¹)	Concentração obtida (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
	0	ND	-
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA- <i>INI</i>	600	517 ± 25	94
	1500	1570 ± 62	105
	2500	2558 ± 114	102
	0	ND	-
ECV/BiVO ₄ /MIP-AA- <i>PRL</i>	600	547 ± 28	91
	1500	1418 ± 55	95
	2500	2655 ± 135	106

ND – não detectado; Ensaios realizados em triplicata (n = 3)

Fonte: Autoria própria, 2023

6 CONCLUSÃO

O presente estudo discorre o desenvolvimento de novas plataformas baseadas na associação de mistura física de BiVO_4 , sintetizado na fase monoclinica pelo método hidrotérmico, com nanocompósitos MIPs sintetizados através das estratégias *grafting to*, *grafting from* e polimerização em meio homogêneo, e sua utilização na construção de sensores fotoeletroquímicos para a determinação de DA.

As técnicas FT-IR, TGA, MEV e MET auxiliaram no entendimento de como ocorreu a polimerização dos MIPs e NIPs, na superfície dos MWCNT. As suspensões preparadas se mostraram estáveis, e a reprodutibilidade do preparo do sensor a partir da modificação de um eletrodo de carbono vítreo pelo método de *drop-casting* foi atestada.

Embora o monômero funcional MAA seja o mais utilizado para a síntese de polímeros molecularmente impressos para DA, neste trabalho observou-se que os polímeros sintetizados com AA proporcionaram melhores resultados fotoamperométricos e melhor interação com o analito alvo.

Foi constatado que a associação, por mistura física, do BiVO_4 com nanocompósitos MIPs é uma estratégia promissora para a construção de sensores PEC, pois preserva as características de cada componente da mistura, além de permitir a otimização de suas proporções. Ainda, a que a utilização desses materiais associados contribuiu significativamente para o aumento da interação do sensor PEC com a DA, aumento do sinal de fotocorrente, e redução da taxa de recombinação do par e^-/h^+ no BiVO_4 .

Tanto o ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI quanto ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL promoveram aumento de fotocorrente em relação ao ECV/ BiVO_4 , permitindo o desenvolvimento de um método com ampla faixa linear de trabalho, valores baixos de LD e LQ quando comparados com a literatura, precisão intra-dia e inter-dia satisfatórias, aliado à um preparo de sensor simples e reprodutível. A possibilidade de utilização dos sensores por ao menos 46 análises sem redução no sinal de fotocorrente também é um destaque.

É importante salientar que o melhor desempenho analítico do ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-INI em detrimento do ECV/ BiVO_4 /MIP-AA-PRL é devido à fina camada polimérica formada na superfície dos MWCNT e a ausência de crescimento polimérico no seio da mistura reacional, características da estratégia PRC-

INIFERTER, que contribui para a formação de maior proporção de sítios de ligação específicos.

O método desenvolvido com ambos os sensores permitiu a análise de DA sem interferência de EPI, NEPI, AA, AC, AU, CREA e ureia, que podem coexistir com a DA em amostras de urina. Ademais, através do estudo de interferentes, foi possível atestar a eficácia da impressão química tanto para o MIP-AA-INI quanto para o MIP-AA-PRL.

Por fim, a alta sensibilidade do método proposto conferida pelos sensores $\text{ECV/BiVO}_4/\text{MIP-AA-INI}$ e $\text{ECV/BiVO}_4/\text{MIP-AA-PRL}$, aliada ao seu reconhecimento molecular conferido pela presença dos nanocompósitos MIPs explorando a impressão em superfície, são considerados destaques deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABDI, F. F.; FIRET, N.; VANDEKROL, R. Efficient BiVO₄ Thin Film Photoanodes Modified with Cobalt Phosphate Catalyst and W-doping. **ChemCatChem**, v. 5, n. 2, p. 490–496, 2013.
- ADHIKARI, S.; MANDAL, S.; KIM, D. H. 1D/2D constructed Bi₂S₃/Bi₂O₂CO₃ direct Z-Scheme heterojunction: A versatile photocatalytic material for boosted photodegradation, photoreduction and photoelectrochemical detection of water-based contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, 2021.
- AFONSO, R. et al. Photoelectroactivity of bismuth vanadate prepared by combustion synthesis: Effect of different fuels and surfactants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 4, p. 726–733, 2014.
- AGOSTINHO, S. M. L. et al. The supporting electrolyte and its multiple functions on electrode processes. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 813–817, 2004.
- AHMAD, O. S. et al. Molecularly Imprinted Polymers in Electrochemical and Optical Sensors. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 3, p. 294–309, 2019.
- ALEXANDER, C. et al. Molecular imprinting science and technology: A survey of the literature for the years up to and including 2003. **Journal of Molecular Recognition**, v. 19, n. 2, p. 106–180, 2006.
- ALVES, S. A. et al. Solvent effects on the photoelectrochemical properties of WO₃ and its application as dopamine sensor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 9, p. 2461–2470, 2016.
- ANIRUDHAN, T. S.; ALEXANDER, S. Design and fabrication of molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor from the surface modified multiwalled carbon nanotube for the determination of lindane (γ-hexachlorocyclohexane), an organochlorine pesticide. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 64, p. 586–593, 2015.
- ARAÚJO, M. DA S. et al. Visible Light Photoelectrochemical Sensor for Acetaminophen Determination using a Glassy Carbon Electrode Modified with BiVO₄ Nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 33, n. 3, p. 663–671, 2021.
- ARUMUGASAMY, S. K.; GOVINDARAJU, S.; YUN, K. Electrochemical sensor for detecting dopamine using graphene quantum dots incorporated with multiwall carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 508, p. 145294, 2020.
- AUGUSTINE, A.; MATHEW, B. Molecular imprinted specific sorbents based on multiwalled carbon nanotube for the detection of progesterone through chromatographic urine analysis Modification of MWCNTs. **International Journal of Interdisciplinary and Multidisciplinary Studies**, v. 1, n. 7, p. 140–148, 2014.
- AYDIN, B. S.; BULDUK, İ. A validated HPLC-UV method for determination of dopamine HCl in injectable solutions. **Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences**, v. 3, n. January, p. 116–120, 2020.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Quimica Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

BAI, X. et al. Hollow ZnS–CdS nanocage based photoelectrochemical sensor combined with molecularly imprinting technology for sensitive detection of oxytetracycline. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 168, p. 112522, 2020.

BAI, X. et al. Photoelectrochemical determination of diclofenac using oriented single-crystalline TiO₂ nanoarray modified with molecularly imprinted polypyrrole. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 3, 2022.

BAMFORD, N. S.; WIGHTMAN, R. M.; SULZER, D. Dopamine's Effects on Corticostriatal Synapses during Reward-Based Behaviors. **Neuron**, v. 97, n. 3, p. 494–510, 2018.

BAVATHARANI, C. et al. Ultra-high sensitive, selective, non-enzymatic dopamine sensor based on electrochemically active graphene decorated Polydiphenylamine-SiO₂ nanohybrid composite. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 23276–23281, 2020.

BLANCO-LÓPEZ, M. C. et al. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 36–48, 2004.

BONDARENKO, ALIAKSANDR. S.; RAGOISHA, G. A. Inverse problem in potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Em: POMERANTSEV, A. L. (Ed.). **Progress in Chemometrics Research**. New York: Nova Science Publishers, 2005. p. 89–102.

BOURI, M. et al. Selective extraction and determination of catecholamines in urine samples by using a dopamine magnetic molecularly imprinted polymer and capillary electrophoresis. **Talanta**, v. 99, p. 897–903, 2012.

CAI, G.; YU, Z.; TANG, D. Actuating photoelectrochemical sensing sensitivity coupling core-core-shell Fe₃O₄@C@TiO₂ with molecularly imprinted polypyrrole. **Talanta**, v. 219, n. May, p. 121341, 2020.

ÇAKAR, S. et al. A photo-sensitive BiVO₄@Bi₂O₃@g-C₃N₄ sensor for the detection of dopamine. **Microchemical Journal**, v. 178, 2022.

CANEVAROLO JR., S. V. Síntese de Polímeros. Em: **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. [s.l.] Artliber, 2006. p. 110–111.

CAPELARI, T. B. et al. Synthesis of novel poly(methacrylic acid)/β-cyclodextrin dual grafted MWCNT-based nanocomposite and its use as electrochemical sensing platform for highly selective determination of cocaine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 880, p. 114791, 2021.

CASARIN, J. et al. Poly(methacrylic acid)/SiO₂/Al₂O₃ based organic-inorganic hybrid adsorbent for adsorption of imazethapyr herbicide from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 121, p. 101–109, 2017.

CASARIN, J. et al. Insight into the performance of molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole for extraction of imazethapyr in aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 583–596, 2018.

CHAKRAVARTHY, S. et al. The many facets of dopamine: Toward an integrative theory of the role of dopamine in managing the body's energy resources. **Physiology and Behavior**, v. 195, p. 128–141, 2018.

Chemicalize. Disponível em: <<https://chemicalize.com/app/calculation>>. Acesso em: 1 jul. 2022.

CHEN, C. T.; CHEN, Y. C. Molecularly Imprinted TiO₂-Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry for Selectively Detecting α -Cyclodextrin. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 1453–1457, 2004.

CHEN, F. et al. Inorganic-framework molecularly imprinted CdS/TiO₂ for Selectively photocatalytic degradation of Di(2-ethylhexyl)phthalate. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 41, n. 2, p. 308–318, 2019.

CHEN, J. et al. A PPy/Cu₂O molecularly imprinted composite film-based visible light-responsive photoelectrochemical sensor for microcystin-LR. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 15, p. 3937–3944, 2018.

CHEN, J.; SHI, Y. P.; LIU, J. Y. Determination of noradrenaline and dopamine in Chinese herbal extracts from *Portulaca oleracea* L. by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1003, n. 1–2, p. 127–132, 2003.

CHEN, K. et al. Fabrication of a novel and simple microcystin-LR photoelectrochemical sensor with high sensitivity and selectivity. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 21, p. 11955–11961, 2012.

CHEN, L. et al. Molecular imprinting: Perspectives and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 8, p. 2137–2211, 2016.

CHEN, L. et al. High-Performance Photoelectronic Sensor Using Mesostructured ZnO Nanowires. **ACS Sensors**, v. 2, n. 11, p. 55, 2017a.

CHEN, L.; XU, S.; LI, J. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2922–2942, 2011.

CHEN, P. Y.; NIEN, P. C.; HO, K. C. **Highly Selective Dopamine Sensor based on an Imprinted SAM/Mediator Gold Electrode**. *Procedia Chemistry*. **Anais...Elsevier**, 1 set. 2009. . Acesso em: 2 nov. 2020

CHEN, W. et al. Role of Dopamine Signaling in Drug Addiction. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, v. 17, n. 21, p. 2440–2455, 2017b.

CHENG, C. et al. Controlling Charge Carrier Trapping and Recombination in BiVO₄ with the Oxygen Vacancy Oxidation State. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 14, p. 3514–3521, 2021.

CHI, W. et al. 4-Nitrophenol surface molecularly imprinted polymers based on multiwalled carbon nanotubes for the elimination of paraoxon pollution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 243–249, 2012.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3rd. ed. San Diego, CA: Academic Press, Inc., 1990.

CORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterisation. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 804, n. 1, p. 173–182, 2004.

DA FONSECA, R. J. et al. Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid-trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole-trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebuthiuron from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 1–9, 2015.

DAI, H. et al. Synthesis and analytical applications of molecularly imprinted polymers on the surface of carbon nanotubes: a review. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 5–6, p. 893–908, 2015.

DASHTIAN, K.; HAJATI, S.; GHAEDI, M. Ti-Based Solid-State Imprinted-Cu₂O/CuInSe₂ Heterojunction Photoelectrochemical platform for Highly Selective Dopamine Monitoring. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 326, p. 128824, 2021.

DAUBNER, S. C.; LE, T.; WANG, S. Tyrosine hydroxylase and regulation of dopamine synthesis. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 508, n. 1, p. 1–12, 2011.

DE OLIVEIRA, L. L. G. et al. Synthesis and application of restricted access material-ion imprinted poly(allylthiourea) for selective separation of Cd²⁺ and humic acid exclusion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 134, p. 93–103, 2019.

DICKEY, F. H. The Preparation of Specific Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 35, n. 5, p. 227–229, 1949.

DOLIĆ, S. D. et al. A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate. **Ceramics International**, v. 44, n. 15, p. 17953–17961, 2018.

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. 1–19, 2019.

EUROPEAN MEDICINES AGENCY ICH. **ICH Guideline Q2(R2) on validation of analytical procedures: Step 2b**. Disponível em: <<https://www.ema.europa.eu/en/ich-q2r2-validation-analytical-procedures-scientific-guideline>>. Acesso em: 22 dez. 2022.

FARAJIKHAH, S. et al. Facile Development of a Fiber-Based Electrode for Highly Selective and Sensitive Detection of Dopamine. **ACS Sensors**, v. 4, n. 10, p. 2599–2604, 2019.

FAVARO, M. et al. Light-Induced Surface Reactions at the Bismuth Vanadate/Potassium Phosphate Interface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 2, p. 801–809, 2018.

FENG, J. et al. Mo-doped porous BiVO₄/Bi₂S₃ nanoarray to enhance photoelectrochemical efficiency for quantitative detection of 17β-estradiol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 305, p. 127443, 2020.

FENG, L.; LIU, Y.; HU, J. Molecularly imprinted TiO₂ thin film by liquid phase deposition for the determination of L-glutamic acid. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1786–1790, 2004.

FENG, S. et al. A Novel Molecularly Imprinted Photoelectrochemical Sensor Based on g-C₃N₄-AuNPs for the Highly Sensitive and Selective Detection of Triclosan. **Electroanalysis**, v. 30, n. 2, p. 320–327, 2018.

FERDAOUS, M. T. et al. Elucidating the role of interfacial MoS₂ layer in Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by numerical analysis. **Solar Energy**, v. 178, p. 162–172, 2019.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

FERRY, B. et al. Analysis of microdialysate monoamines, including noradrenaline, dopamine and serotonin, using capillary ultra-high performance liquid chromatography and electrochemical detection. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 951–952, n. 1, p. 52–57, 2014.

FIRET, N. J. et al. Chemisorption of Anionic Species from the Electrolyte Alters the Surface Electronic Structure and Composition of Photocharged BiVO₄. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 18, p. 7453–7462, 2019.

FRAISSE, L. et al. A colorimetric 96-well microtiter plate assay for the determination of urate oxidase activity and its kinetic parameters. **Analytical Biochemistry**, v. 309, n. 2, p. 173–179, 2002.

GAO, P. et al. Anatase TiO₂ based photoelectrochemical sensor for the sensitive determination of dopamine under visible light irradiation. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 1483–1487, 2015.

GAO, X. et al. Synthesis of core-shell imprinting polymers with uniform thin imprinting layer: Via iniferter-induced radical polymerization for the selective recognition of thymopentin in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 110019–110031, 2016.

GRACE, A. A. Dysregulation of the dopamine system in the pathophysiology of schizophrenia and depression. **Nature Reviews Neuroscience**, v. 17, n. 8, p. 524–532, 3 jun. 2016.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Cells. **Nature**, v. 414, p. 338–344, 2001.

GUO, H. S.; HE, X. W.; LI, Y. J. Imprinted polymeric film-based sensor for the detection of dopamine using cyclic voltammetry. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 21, n. 12,

p. 1624–1629, 2003.

HADI, M.; ROUHOLLAHI, A. Simultaneous electrochemical sensing of ascorbic acid, dopamine and uric acid at anodized nanocrystalline graphite-like pyrolytic carbon film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 721, p. 55–60, 2012.

HARSINI, M. et al. Electrochemical synthesis of polymelamine/gold nanoparticle modified carbon paste electrode as voltammetric sensor of dopamine. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 100052, 2022.

HATTORI, K. et al. Gate effect of theophylline-imprinted polymers grafted to the cellulose by living radical polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 233, n. 1–2, p. 169–173, 2004.

HE, L. et al. The dual-function of hematite-based photoelectrochemical sensor for solar-to-electricity conversion and self-powered glucose detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 310, 2020.

HEIMANN, M.; FRIEDEL ORTEGA, K.; BEHRENS, M. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ Heterostructures for Photochemical Water Oxidation: The Role of Synthesis Parameters and Preparation Route for the Physico-Chemical Properties and the Catalytic Activity. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 234, n. 6, p. 1185–1204, 2020.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HOWES, O. D. et al. The Role of Genes, Stress, and Dopamine in the Development of Schizophrenia. **Biological Psychiatry**, v. 81, n. 1, p. 9–20, 2017.

HUANG, J. et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 4, p. 632–637, 2008.

HUN, X. et al. A photoelectrochemical sensor for ultrasensitive dopamine detection based on single-layer NanoMoS₂ modified gold electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 249, p. 83–89, 2017.

HUTCHINS, K. M. Functional materials based on molecules with hydrogen-bonding ability: Applications to drug co-crystals and polymer complexes. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 6, 2018.

IDRIS, I. R. et al. Retrospective analysis of abnormal 24-h urinary free catecholamine concentration in screening for pheochromocytoma. **Annals of Clinical Biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 283–285, 2003.

ISAI, K. A.; SHRIVASTAVA, V. S. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, p. 1–11, 2019.

K. UJJAIN, S. et al. Synthesis, Electronic and Optical Properties of Cobalt(II) Dithiocarbamate Fluorescent Nanowires for Optoelectronic Devices. **International**

Journal of Chemistry, v. 7, n. 1, p. p69, 2015.

KAN, X. et al. Composites of multiwalled carbon nanotubes and molecularly imprinted polymers for dopamine recognition. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 13, p. 4849–4854, 2008.

KANG, Q. et al. Enhancement anti-interference ability of photoelectrochemical sensor via differential molecularly imprinting technique demonstrated by dopamine determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 1125, p. 201–209, 2020.

KIM, J. et al. Competitive enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of catecholamine, dopamine in serum. **Analytica Chimica Acta**, v. 619, n. 1, p. 87–93, 2008.

KONG, D. et al. Simultaneous voltammetry detection of dopamine and uric acid in human serum and urine with a poly(procaterol hydrochloride) modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 185, p. 203–212, 2018a.

KONG, Q. et al. Highly sensitive microfluidic paper-based photoelectrochemical sensing platform based on reversible photo-oxidation products and morphology-preferable multi-plate ZnO nanoflowers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 110, p. 58–64, 2018b.

KONOPKA, S. J.; MCDUFFIE, B. Diffusion Coefficients of Ferri- and Ferrocyanide Ions in Aqueous Media, Using Twin-Electrode Thin-Layer Electrochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 14, p. 1741–1746, 1970.

KRAMPA, F. D. et al. Graphene nanoplatelet-based sensor for the detection of dopamine and N-acetyl-p-aminophenol in urine. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3218–3225, 2020.

KUDO, A. et al. Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution. **Catalysis Letters**, v. 53, n. 3–4, p. 229–230, 1998.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 49, p. 11459–11467, 1999.

KWEON, K. E.; HWANG, G. S. Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 20, p. 1–6, 2013.

LAHAV, M. et al. Tailored chemosensors for chloroaromatic acids using molecular imprinted TiO₂ thin films on ion-sensitive field-effect transistors. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 720–723, 2001.

LAKSHMI, D. et al. Electrochemical sensor for catechol and dopamine based on a catalytic molecularly imprinted polymer-conducting polymer hybrid recognition element. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 9, p. 3576–3584, 2009.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some

new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LE HERON, C. et al. Distinct effects of apathy and dopamine on effort-based decision-making in Parkinson's disease. **Brain**, v. 141, n. 5, p. 1455–1469, 2018.

LEE, E. et al. Molecularly imprinted polymers immobilized on carbon nanotube. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 313–314, p. 202–206, 2008.

LEE, H. Y.; S. KIM, B. Grafting of molecularly imprinted polymers on iniferter-modified carbon nanotube. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 3, p. 587–591, 2009.

LEE, S. K. et al. Fluorescence signaling of Zn²⁺ levels in synthetic urine by dipicolylamine-armed hydroxynaphthalimide. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 207, n. Part A, p. 303–307, 2015.

LEE, W. J. et al. Biomaterialized N-doped CNT/TiO₂ core/shell nanowires for visible light photocatalysis. **ACS Nano**, v. 6, n. 1, p. 935–943, 2012.

LEI, B. X. et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of visible-light induced BiVO₄ with different morphologies. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 3, p. 946–951, 2014a.

LEI, B. X. et al. Additive-free hydrothermal synthesis of novel bismuth vanadium oxide dendritic structures as highly efficient visible-light photocatalysts. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 429–434, 2015.

LEI, Y. et al. Preparation of a stir bar coated with molecularly imprinted polymer and its application in analysis of dopamine in urine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 94, p. 118–124, 2014b.

LEIBL, N. et al. Molecularly imprinted polymers for chemical sensing: A tutorial review. **Chemosensors**, v. 9, n. 6, p. 123, 2021.

LEIDHEISER, H. **Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes**. [s.l.] Springer, 1982. v. 88

LI, L. et al. A portable non-enzyme photoelectrochemical ascorbic acid sensor based on BiVO₄ electrode under 20 W LED light. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 855, p. 113573, 2019a.

LI, Q. et al. One-step construction of Pickering emulsion via commercial TiO₂ nanoparticles for photocatalytic dye degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 249, p. 1–8, 2019b.

LI, W.-J. et al. Synthesis of Molecular Imprinted BiVO₄ with Enhanced Adsorption and Photocatalytic Properties Towards Target Contaminants. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 21, n. 9, p. 4705–4714, 2021.

LI, X. et al. Disposable photoelectrochemical sensing strip for highly sensitive determination of perfluorooctane sulfonyl fluoride on functionalized screen-printed

carbon electrode. **Talanta**, v. 181, p. 147–153, 2018.

LI, X. et al. A molecularly imprinted photoelectrochemical sensor based on the use of Bi₂S₃ for sensitive determination of dioctyl phthalate. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 11, 2019c.

LI, Y. et al. Gold nanorods and graphene oxide enhanced BSA-AgInS₂ quantum dot-based photoelectrochemical sensors for detection of dopamine. **Electrochimica Acta**, v. 295, p. 1006–1016, 2019d.

LIU, C. et al. A colorimetric assay system for dopamine using microfluidic paper-based analytical devices. **Talanta**, v. 194, p. 171–176, 2019.

LIU, H.; NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. Promoted Photo-oxidation Reactivity of Particulate BiVO₄ Photocatalyst Prepared by a Photoassisted Sol-gel Method. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. G856–G861, 2005.

LIU, M. et al. A pM leveled photoelectrochemical sensor for microcystin-LR based on surface molecularly imprinted TiO₂@CNTs nanostructure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 309–320, 2017.

LIU, Q. et al. Nitrogen functionized graphene quantum dots/3D bismuth oxyiodine hybrid hollow microspheres as remarkable photoelectrode for photoelectrochemical sensing of chlpyrifos. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 260, p. 1034–1042, 2018a.

LIU, X. et al. Anodic electrochemiluminescence of CdTe quantum dots and its energy transfer for detection of catechol derivatives. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 21, p. 8055–8060, 2007.

LIU, X. P. et al. Enhanced photoelectrochemical DNA sensor based on TiO₂/Au hybrid structure. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 116, p. 23–29, 2018b.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 713A-724A, 1983.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LU, B. et al. A Novel Photoelectrochemical Sensor for Bisphenol A with High Sensitivity and Selectivity Based on Surface Molecularly Imprinted Polypyrrole Modified TiO₂ Nanotubes. **Electroanalysis**, v. 25, n. 3, p. 771–779, 2013.

LULINSKI, P. et al. **Preliminary Evaluation of Molecularly Imprinted Polymer Synthesized with Dopamine Hydrochloride as a Template**. [s.l: s.n.]. . Acesso em: 7 jun. 2021.

LULIŃSKI, P. et al. Dopamine-imprinted polymers: Template-monomer interactions, analysis of template removal and application to solid phase extraction. **Molecules**, v. 12, n. 11, p. 2434–2449, 2007.

LULIŃSKI, P. et al. Efficient strategy for the selective determination of dopamine in human urine by molecularly imprinted solid-phase extraction. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 5, p. 895–903, 2016.

LULIŃSKI, P.; MACIEJEWSKA, D. Effective separation of dopamine from bananas on 2-(3,4-dimethoxyphenyl) ethylamine imprinted polymer. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 8, p. 1050–1057, 2012.

LUO, X. et al. Facile one-step synthesis of inorganic-framework molecularly imprinted TiO₂/WO₃ nanocomposite and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 13, p. 7404–7412, 2013.

LUO, Y. et al. Molecularly imprinted photocatalysts: fabrication, application and challenges. **Materials Advances**, p. 8830–8847, 2022.

MA, P. C.; KIM, J. K.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006.

MA, W.; LI, Z.; LIU, W. Hydrothermal preparation of BiVO₄ photocatalyst with perforated hollow morphology and its performance on methylene blue degradation. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4340–4347, 2015.

MALATHI, A. et al. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, p. 47–74, 2018.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MANO, T. et al. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 221–229, 15 mar. 2015.

MAO, L. et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensor for fumonisin B1 based on GO-CdS heterojunction. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 127, p. 57–63, 2019.

MAO, L. et al. Heterostructured CuO-g-C₃N₄ nanocomposites as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical aflatoxin B1 sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 329, p. 129146, 2021.

MAO, Y. et al. Electrochemical sensor for dopamine based on a novel graphene-molecular imprinted polymers composite recognition element. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 28, n. 1, p. 291–297, 2011.

MARQUES, G. L. et al. Development of Electrochemical Platform Based on Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid) Grafted on Iniferter-modified Carbon Nanotubes for 17β-Estradiol Determination in Water Samples. **Electroanalysis**, v. 33, n. 3, p. 568–578, 2021.

MARTINEZ SUAREZ, C.; HERNÁNDEZ, S.; RUSSO, N. BiVO₄ as photocatalyst for

solar fuels production through water splitting: A short review. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 158–170, 2015.

MAX, J. J.; CHAPADOS, C. Infrared Spectroscopy of Aqueous Carboxylic Acids: Comparison between Different Acids and Their Salts. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 16, p. 3324–3337, 2004.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I. et al. Covalent attachment of poly(allylamine hydrochloride) onto ordered silica foams. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 3, p. 929–937, 2020.

MENDONÇA, J. DE C. et al. Design and performance of novel molecularly imprinted biomimetic adsorbent for preconcentration of prostate cancer biomarker coupled to electrochemical determination by using multi-walled carbon nanotubes/Nafion®/Ni(OH)₂-modified screen-printed electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p.1–11, 2020.

MIKHELSON, K. N. Voltammetric sensing of dopamine in urine samples with electrochemically activated commercially available screen-printed carbon electrodes. **International Journal of Biosensors & Bioelectronics**, v. 4, n. 4, p. 169–173, 2018.

MISHRA, V.; KUMAR, R. Living Radical Polymerization: A review. **Journal of Scientific Research**, v. 56, p. 141–176, 2012.

MOHARRAM, M. A.; ALLAM, M. A. Study of the interaction of poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-poly acrylamide) complex with bone powders and hydroxyapatite by using TGA and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 6, p. 3220–3227, 2007.

MORETTI, E. D. S. et al. A nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes grafted by molecularly imprinted poly(methacrylic acid-hemin) as a peroxidase-like catalyst for biomimetic sensing of acetaminophen. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28751–28760, 2016a.

MORETTI, E. D. S. et al. Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid-hemin) on Carbon Nanotubes for the Voltammetric Simultaneous Determination of Antioxidants from Lipid Matrices and Biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 322–332, 2016b.

MURRAY, A.; ÖRMECI, B.; LAI, E. P. C. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater using polymer particles. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 1, p. 176–181, 2016.

NAGABHUSHANA, G. P.; TAVAKOLI, A. H.; NAVROTSKY, A. Energetics of bismuth vanadate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 225, p. 187–192, 2015.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2nd. ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.

NIKACĀVIĆ, P. et al. Influence of oxygen vacancies and surface facets on water oxidation selectivity toward oxygen or hydrogen peroxide with BiVO₄. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 21, p. 13416–13422, 2021.

OBREGÓN, S.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Hydrothermal synthesis of BiVO₄: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 59–66, 2012.

OKOTH, O. K.; YAN, K.; ZHANG, J. Mo-doped BiVO₄ and graphene nanocomposites with enhanced photoelectrochemical performance for aptasensing of streptomycin. **Carbon**, v. 120, p. 194–202, 2017.

O'NEILL, R. D. Microvoltammetric techniques and sensors for monitoring neurochemical dynamics in Vivo: A review. **The Analyst**, v. 119, n. 5, p. 767–779, 1994.

OTSU, T. Iniferter concept and living radical polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 2121–2136, 2000.

OTSU, T.; YOSHIDA, M. Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v. 3, n. 2, p. 127–132, 1982.

PAIVA, W. D. A. et al. Electroanalysis of Imidacloprid Insecticide in River Waters Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 10, p. B431–B435, 2018.

PANG, Y. et al. Synthesis of α -Bi₂Mo₃O₁₂/TiO₂ Nanotube Arrays for Photoelectrochemical COD Detection Application. **Langmuir**, v. 33, n. 36, p. 8933–8942, 2017.

PARK, Y.; MC DONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.

PATRA, S. et al. Nano-iniferter based imprinted sensor for ultra trace level detection of prostate-specific antigen in both men and women. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 66, p. 1–10, 2015.

PAULING, L. A Theory of the Structure and Process of Formation of Antibodies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 10, p. 2643–2657, 1940.

PAVIA, D. L. et al. **INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA – Tradução da 4ª edição norte-americana**. 4^o ed. Washington: Cengage Learning, 2010.

PAYNE, D. J. et al. The nature of electron lone pairs in BiVO₄. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 21, p. 2009–2012, 2011.

PEETERS, M. M. et al. Introducing thermal wave transport analysis (TWTA): A thermal technique for dopamine detection by screen-printed electrodes functionalized with Molecularly Imprinted Polymer (MIP) particles. **Molecules**, v. 21, n. 5, p. 552, 2016.

PENG, D. et al. Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/BiOI nanoflake arrays. **Electrochemistry Communications**, v. 47, p. 9–12, 2014.

PENG, J. et al. Blue-light photoelectrochemical sensor based on nickel tetra-aminated phthalocyanine-graphene oxide covalent compound for ultrasensitive detection of erythromycin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 106, p. 212–218, 2018.

PESAVENTO, M. et al. Ion Selective Electrode for Dopamine Based on a Molecularly Imprinted Polymer. **Electroanalysis**, v. 24, n. 4, p. 813–824, 2012.

PHIANKOH, S.; MUNPROM, R. Effect of pH on crystal structure and morphology of hydrothermally-synthesized BiVO₄. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 3, p. 9447–9452, 2018.

PHILIPS-INVERNIZZI, B. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. **Optical Engineering**, v. 40, n. 6, p. 1082, 2001.

PLUTO, R.; BÜRGER, P. High-performance liquid chromatography with amperometric detection. **International journal of sport medicine**, v. 9, p. 75–78, 1988.

POST, M. R.; SULZER, D. The chemical tools for imaging dopamine release. **Cell Chemical Biology**, v. 28, n. 6, p. 748–764, 2021.

PRADO, T. M. DO et al. Bismuth Vanadate/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrode for Photoelectrochemical Determination of Diclofenac in Urine. **Electroanalysis**, v. 30, n. 11, p. 2704–2711, 2018.

PRADO, T. M. et al. Bismuth vanadate/graphene quantum dot: A new nanocomposite for photoelectrochemical determination of dopamine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 285, p. 248–253, 2019.

PRASAD, B. B. et al. Imprinted polymer-carbon consolidated composite fiber sensor for substrate-selective electrochemical sensing of folic acid. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 9, p. 2140–2148, 2010a.

PRASAD, B. B. et al. Imprinting molecular recognition sites on multiwalled carbon nanotubes surface for electrochemical detection of insulin in real samples. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 9146–9156, 2010b.

PRASAD, B. B. et al. Sol-gel derived multiwalled carbon nanotubes ceramic electrode modified with molecularly imprinted polymer for ultra trace sensing of dopamine in real samples. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 20, p. 7202–7211, 2011.

PRETE, M. C. et al. Preparation of Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid) Grafted on Iniferter-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes by Living-Radical Polymerization for 17 β -Estradiol Extraction. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 5, p. 1978–1990, 2019.

QIAN, T. et al. Ultrasensitive dopamine sensor based on novel molecularly imprinted polypyrrole coated carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 58, p. 237–241, 2014.

QIN, C. et al. Photoelectrochemical CdSe/TiO₂ nanotube array microsensor for high-resolution in-situ detection of dopamine. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 5, 2018.

REN, X. et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2–3, p. 395–410, 2011.

RIBEIRO, F. W. P. et al. New application for the BiVO₄ photoanode: A photoelectroanalytical sensor for nitrite. **Electrochemistry Communications**, v. 61, p. 1–4, 2015.

RODRIGUES, B. S. et al. Controlling Bismuth Vanadate Morphology and Crystalline Structure through Optimization of Microwave-Assisted Synthesis Conditions. **Crystal Growth and Design**, v. 20, n. 6, p. 3673–3685, 2020.

RÜCKERT, B.; HALL, A. J.; SELLERGREN, B. Molecularly imprinted composite materials via iniferter-modified supports. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2275–2280, 2002.

SAFAVI, A. et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 359, n. 2, p. 224–229, 2006.

SAJINI, T.; GIGIMOL, M. G.; MATHEW, B. Kinetic and thermodynamic studies of molecularly imprinted polymers for the selective adsorption and specific enantiomeric recognition of D-mandelic acid. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 4, p. 1–15, 2019.

SCHMICKLER, W. **Electrochemical Theory: Double Layer**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

SHARMA, P. S. et al. 'Gate effect' in molecularly imprinted polymers: the current state of understanding. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 16, p. 50–56, 2019.

SHI, H. et al. A novel photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified TiO₂ nanotubes and its highly selective detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1404–1407, 2011.

SHI, H. et al. A highly selective and picomolar level photoelectrochemical sensor for PCB 101 detection in environmental water samples. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 81, p. 503–509, 2016.

SHI, H. et al. Cathodic photoelectrochemical detection of PCB101 in environmental samples with high sensitivity and selectivity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 131–138, 2018.

SILVA, M. A. et al. Structure and porosity of silicon oxycarbide/carbon black composites. **Materials Chemistry and Physics**, v.254, p. 1–11.

SINGH, S.; SHARMA, R.; MEHTA, B. R. Enhanced surface area, high Zn interstitial defects and band gap reduction in N-doped ZnO nanosheets coupled with BiVO₄ leads to improved photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 321–330, 2017.

SONG, M. et al. Enzyme-Free Molecularly Imprinted and Graphene-Functionalized

Photoelectrochemical Sensor Platform for Pollutants. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 31, p. 37212–37222, 2021.

SUK JANG, J.; GYU KIM, H.; LEE, S. H. Efficient photocatalytic degradation of acid orange 7 on metal oxide p-n junction composites under visible light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 11, p. 1372–1377, 2012.

SUN, X. et al. Photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted film modified hierarchical branched titanium dioxide nanorods for chlorpyrifos detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 251, p. 1–8, 2017.

SUN, X.; ZHANG, X.; XIE, Y. Surface Defects in Two-Dimensional Photocatalysts for Efficient Organic Synthesis. **Matter**, v. 2, n. 4, p. 842–861, 2020.

TAMMINA, S. K. et al. Highly photoluminescent N, P doped carbon quantum dots as a fluorescent sensor for the detection of dopamine and temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 194, p. 61–70, 2019.

TAN, G. et al. Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 5186–5193, 2013.

TAN, H. L.; AMAL, R.; NG, Y. H. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven BiVO₄: A review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 32, p. 16498–16521, 2017.

TANG, S. et al. Enhanced photocatalytic performance of BiVO₄ for degradation of methylene blue under LED visible light irradiation assisted by peroxydisulfate. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 3, p. 2470–2480, 2020.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: Aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) no desenvolvimento de sensores químicos. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1087–1101, 2005a.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicações de MIP em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076–1086, 2019b.

THOMAS, D. H. et al. Determination of free catecholamines in urine by tandem affinity/ion-pair chromatography and flow injection analysis. **Clinica Chimica Acta**, v. 398, n. 1–2, p. 63–69, 2008.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIWARI, M. P. et al. Double imprinting in a single molecularly imprinted polymer format for the determination of ascorbic acid and dopamine. **Advanced Materials Letters**, v. 2, n. 4, p. 276–280, 2011.

TIWARI, M. P.; PRASAD, A. Molecularly imprinted polymer based enantioselective

sensing devices: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, n. 1, p. 1–18, 2015.

TOMA, F. M. et al. Mechanistic insights into chemical and photochemical transformations of bismuth vanadate photoanodes. **Nature Communications**, v. 7, 2016.

UMEK, N. et al. Dopamine autoxidation is controlled by acidic pH. **Frontiers in Molecular Neuroscience**, v. 11, p. 467, 2018.

VENDAMME, R. et al. Influence of polymer morphology on the capacity of molecularly imprinted resins to release or to retain their template. **Polymer Journal**, v. 41, n. 12, p. 1055–1066, 2009.

VITER, R. et al. Photoelectrochemical Bisphenol S Sensor Based on ZnO-Nanoroads Modified by Molecularly Imprinted Polypyrrole. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 221, n. 2, p. 1–6, 2020.

WALSH, A. et al. Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 547–551, 2009.

WANG, B.; GUO, L.; HE, T. Fabrication of an olive-like BiVO₄ hierarchical architecture with enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 36, p. 30115–30124, 2016.

WANG, C. C. et al. Deposition of Ni nanoparticles on black TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting by atomic layer deposition. **Electrochimica Acta**, v. 284, p. 211–219, 2018a.

WANG, G. 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 Communications**, v. 41, p. 47–50, 2014a.

WANG, G.; XU, J.; CHEN, H. Progress in the studies of photoelectrochemical sensors. **Science in China, Series B: Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 1789–1800, 2009.

WANG, H. et al. Synthesis of ZnIn₂S₄/CdS Heterostructure Based on Electrostatic Interaction Mechanism for Indirect Photoelectrochemical Detection of Dopamine. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 35, p. 20329–20336, 2018b.

WANG, H. H. et al. ZnO nanotubes supported molecularly imprinted polymers arrays as sensing materials for electrochemical detection of dopamine. **Talanta**, v. 176, p. 573–581, 2018c.

WANG, J. et al. Microfabricated electrophoresis chips for simultaneous bioassays of glucose, uric acid, ascorbic acid, and acetaminophen. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 11, p. 2514–2518, 2000.

WANG, J. et al. High sensitive visible light photoelectrochemical sensor based on in-situ prepared flexible Sn₃O₄ nanosheets and molecularly imprinted polymers. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 271, p. 215–224, 2018d.

WANG, J. et al. Simply synthesized nitrogen-doped graphene quantum dot (NGQD)-

modified electrode for the ultrasensitive photoelectrochemical detection of dopamine. **Nanophotonics**, v. 9, n. 12, p. 3831–3839, 2020.

WANG, P. et al. Photoelectrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer-Coated TiO₂ Nanotubes for Lindane Specific Recognition and Detection. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 23, n. 3, p. 703–711, 2013a.

WANG, P. et al. Visible light photoelectrochemical sensor based on Au nanoparticles and molecularly imprinted poly(o-phenylenediamine)-modified TiO₂ nanotubes for specific and sensitive detection chlorpyrifos. **Analyst**, v. 138, n. 3, p. 939–945, 2013b.

WANG, Q.; ARASH, B. A review on applications of carbon nanotubes and graphenes as nano-resonator sensors. **Computational Materials Science**, v. 82, p. 350–360, 2014.

WANG, R. et al. A highly sensitive photoelectrochemical sensor for 4-aminophenol based on CdS-graphene nanocomposites and molecularly imprinted polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 102–108, 2014b.

WANG, R. et al. Visible-light-driven photoelectrochemical determination of Cu²⁺ based on CdS sensitized hydrogenated TiO₂ nanorod arrays. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 270, p. 270–276, 2018e.

WANG, S. et al. A non-enzymatic photoelectrochemical glucose sensor based on BiVO₄ electrode under visible light. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 291, p. 34–41, 2019.

WANG, Y. et al. A visible-light-driven photoelectrochemical sensing platform based on the BiVO₄/FeOOH photoanode for dopamine detection. **Electrochimica Acta**, v. 414, 2022.

WANG, Y.; SUNG, C. C.; CHUNG, K. K. K. Novel enhancement mechanism of tyrosine hydroxylase enzymatic activity by nitric oxide through S-nitrosylation. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.

WANG, Z.; HUANG, X.; WANG, X. Recent progresses in the design of BiVO₄-based photocatalysts for efficient solar water splitting. **Catalysis Today**, v. 335, p. 31–38, 2019.

WEIBEL, A. et al. The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2378–2385, 2005.

WHITTON, A. E. et al. Baseline reward processing and ventrostriatal dopamine function are associated with pramipexole response in depression. **Brain**, v. 143, n. 2, p. 701–710, 2020.

WONG, A. et al. Study on the cross-linked molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and poly(acrylic acid) towards selective adsorption of diuron. **Reactive and Functional Polymers**, v. 100, p. 26–36, 2016a.

WONG, B. C. F. et al. Effects of ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker in ionic liquid gel polymer electrolyte based on poly(glycidyl methacrylate). **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 21, n. 2, p. 95–103, 2016b.

WU, J. et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensing supported by Bi₂S₃/Bi₂O₂CO₃ direct Z-scheme heterojunction for aflatoxin B1 detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 378, p. 133143, 2023.

WULFF, G.; SARHAN, A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 11, n. 4, p. 341, 1972.

XIAO, X. et al. Zwitterionic buffer-induced visible light excitation of TiO₂ for efficient pollutant photodegradation. **RSC Advances**, v. 6, n. 42, p. 35449–35454, 2016.

XIE, X.; BU, Y.; WANG, S. Molecularly imprinting: A tool of modern chemistry for analysis and monitoring of phenolic environmental estrogens. **Reviews in Analytical Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 87–97, 2016.

XU, H. et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded BiVO₄. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 877–884, 2008.

XU, R. et al. Molecular imprinted photoelectrochemical sensor for bisphenol A supported by flower-like AgBiS₂/In₂S₃ matrix. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 330, p. 1–7, 2021.

XU, S. et al. Molecularly imprinted TiO₂ hybridized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for selective photocatalytic degradation and removal of estrone. **RSC Adv.**, v. 4, n. 85, p. 45266–45274, 2014.

XU, Y. et al. Functionally Imprinted Orthorhombic WO₃·H₂O Nanoplates for Ultrasensitive Photoelectrochemical Sensing with Excellent Selectivity. **ACS Materials Letters**, v. 4, n. 11, p. 2394–2400, 2022.

YADAV, R. K. et al. Highly selective solar-driven methanol from CO₂ by a photocatalyst/biocatalyst integrated system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 48, p. 16728–16731, 2014.

YAN, M. et al. Microwave-assisted synthesis of monoclinic-tetragonal BiVO₄ heterojunctions with enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline. **RSC Advances**, v. 5, n. 110, p. 90255–90264, 2015a.

YAN, Y. et al. Visible light photoelectrochemical sensor for ultrasensitive determination of dopamine based on synergistic effect of graphene quantum dots and TiO₂ nanoparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, n. 1, p. 258–264, 2015b.

YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; CAMPUZANO, S.; PINGARRÓN, J. M. Electrochemical sensors based on magnetic molecularly imprinted polymers: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 960, p. 1–17, 2017.

YANG, G. et al. A novel photoelectrochemical sensor for thiamphenicol based on porous three-dimensional imprinted film. **International Journal of Electrochemical**

Science, v. 12, n. 8, p. 7272–7286, 2017a.

YANG, R. et al. Nitrogen-Doped Porous Carbon-ZnO Nanopolyhedra Derived from ZIF-8: New Materials for Photoelectrochemical Biosensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 49, p. 42482–42491, 2017b.

YANG, S. et al. A visible light responsive molecularly imprinted photoelectrochemical sensor for the sensitive detection of BSA. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 821–830, 2022.

YANG, Y. et al. The design and growth of peanut-like CuS/BiVO₄ composites for photoelectrochemical sensing. **RSC Advances**, v. 10, n. 25, p. 14670–14678, 2020a.

YANG, Y. et al. Development of a molecularly imprinted photoelectrochemical sensing platform based on NH₂-MIL-125(Ti)-TiO₂ composite for the sensitive and selective determination of oxtetracycline. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 177, p. 113000, 2021.

YANG, Z. et al. Modification of carbon aerogel electrode with molecularly imprinted polypyrrole for electrochemical determination of dopamine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 212, p. 457–463, 2015.

YANG, Z. et al. Flexible visible-light-driven photoelectrochemical biosensor based on molecularly imprinted nanoparticle intercalation-modulated graphene fiber for ultrasensitive urea detection. **Carbon**, v. 157, p. 457–465, 2020b.

YE, N.; GAO, T.; LI, J. Hollow fiber-supported graphene oxide molecularly imprinted polymers for the determination of dopamine using HPLC-PDA. **Analytical Methods**, v. 6, n. 18, p. 7518–7524, 2014.

YE, N.; LI, J. Determination of dopamine, epinephrine, and norepinephrine by open-tubular capillary electrochromatography using graphene oxide molecularly imprinted polymers as the stationary phase. **Journal of Separation Science**, v. 37, n. 16, p. 2239–2247, 2014.

YE, S. et al. Photocatalytic performance of multi-walled carbon nanotube/BiVO₄ synthesized by electro-spinning process and its degradation mechanisms on oxytetracycline. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 880–890, 2019.

YE, W. et al. Metal–Semiconductor Phase Twinned Hierarchical MoS₂ Nanowires with Expanded Interlayers for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life. **Small**, v. 16, n. 3, p. 1906607, 2020.

YOU, M. et al. Label-free electrochemical multi-sites recognition of G-rich DNA using multi-walled carbon nanotubes-supported molecularly imprinted polymer with guanine sites of DNA. **Electrochimica Acta**, v. 199, p. 133–141, 2016.

YU, J. et al. Facile synthesis of molecularly imprinted black TiO_{2-x}/carbon dots nanocomposite and its recognizable photocatalytic performance under visible-light. **Applied Surface Science**, v. 551, p. 149476, 2021.

YU, S. et al. Effect of porogenic solvent on the porous properties of polymer monoliths.

Journal of Applied Polymer Science, v. 127, n. 4, p. 2641–2647, 2013.

YU, S. Y. et al. Bismuth-containing semiconductors for photoelectrochemical sensing and biosensing. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 393, p. 9–20, 2019.

YU, Z. et al. Photoelectrochemical sensing of hydrogen peroxide at zero working potential using a fluorine-doped tin oxide electrode modified with BiVO₄ microrods. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 3, p. 799–806, 2017.

ZAIDI, S. A. Development of molecular imprinted polymers based strategies for the determination of Dopamine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 265, p. 488–497, 2018.

ZENG, Y. et al. A novel composite of SiO₂-coated graphene oxide and molecularly imprinted polymers for electrochemical sensing dopamine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 45, n. 1, p. 25–33, 2013.

ZHANG, A. et al. Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1–2, p. 28–32, 2009.

ZHANG, B. et al. [Ru(bpy)₃]²⁺-mediated photoelectrochemical detection of bisphenol A on a molecularly imprinted polypyrrole modified SnO₂ electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 887, p. 59–66, 2015.

ZHANG, C.; BAI, W.; YANG, Z. A novel photoelectrochemical sensor for bilirubin based on porous transparent TiO₂ and molecularly imprinted polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 451–456, 2016.

ZHANG, C.; SI, S.; YANG, Z. A highly selective photoelectrochemical biosensor for uric acid based on core-shell Fe₃O₄@C nanoparticle and molecularly imprinted TiO₂. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 65, p. 115–120, 2015a.

ZHANG, C.; SI, S.; YANG, Z. Design of molecularly imprinted TiO₂/carbon aerogel electrode for the photoelectrochemical determination of atrazine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 211, p. 206–212, 2015b.

ZHANG, D. et al. A molecularly imprinted polymer based on functionalized multiwalled carbon nanotubes for the electrochemical detection of parathion-methyl. **Analyst**, v. 137, n. 11, p. 2629–2636, 2012a.

ZHANG, D. et al. Quantitative determination of dopamine in human plasma by a highly sensitive LC-MS/MS assay: Application in preterm neonates. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 117, p. 227–231, 2016a.

ZHANG, L. et al. Efficient removal of methylene blue over composite-phase BiVO₄ fabricated by hydrothermal control synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2–3, p. 897–902, 2012b.

ZHANG, M.; LI, J. Carbon nanotube in different shapes. **Materials Today**, v. 12, n. 6, p. 12–18, 2009.

ZHANG, X. et al. Influences of vacancies on the structural, electronic and optical properties of monoclinic BiVO_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 85–92, 2018.

ZHANG, Y. et al. Doping-promoted solar water oxidation on hematite photoanodes. **Molecules**, v. 21, n. 7, p. 1–15, 2016b.

ZHANG, Y. et al. An ingenious molecularly imprinted photo-induced sensor for ultrasensitive determination of sulfadiazine based on the urchin-shaped Bi_2S_3 . **Electrochimica Acta**, v. 320, p. 134619, 2019.

ZHANG, Z. et al. Molecularly imprinted polymer functionalized flower-like BiOBr microspheres for photoelectrochemical sensing of chloramphenicol. **Electrochimica Acta**, v. 344, p. 136161, 2020.

ZHANG, Z. et al. MIL-125(Ti)-derived COOH functionalized TiO_2 grafted molecularly imprinted polymers for photoelectrochemical sensing of ofloxacin. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 343, p. 130119, 2021a.

ZHANG, Z. et al. 3D flower-shaped BiOI encapsulated in molecularly imprinted polymer for hypersensitivity to norfloxacin. **Microchemical Journal**, v. 164, n. January, p. 106017, 2021b.

ZHAO, D. et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensing based on ZnO /polypyrrole nanocomposites for acrylamide detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 173, p. 112816, 2021.

ZHAO, W. W.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. Photoelectrochemical DNA biosensors. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7421–7441, 2014.

ZHAO, X. et al. Synthesis of Multi-mode Quantum Dots Encoded Molecularly Imprinted Polymers Microspheres and Application in Quantitative Detection for Dopamine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 304, p. 127265, 2020.

ZHONG, L. et al. A visible-light-driven photoelectrochemical molecularly imprinted sensor based on titanium dioxide nanotube arrays loaded with silver iodide nanoparticles for the sensitive detection of benzoyl peroxide. **Analyst**, v. 144, n. 10, p. 3405–3413, 2019.

ZHOU, L. et al. Single-crystalline BiVO_4 microtubes with square cross-sections: Microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13659–13664, 2007.

ZHOU, X. et al. Facile Synthesis of Molecularly Imprinted Graphene Quantum Dots for the Determination of Dopamine with Affinity-Adjustable. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 22, p. 11741–11747, 2015.

ZHU, D.; ZHOU, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 12, p. 100255, 2019.

ZOPPE, J. O. et al. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-

Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 3, p. 1105–1318, 2017.