



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO HENRIQUE DE OLIVEIRA ALVES

**FILMES ULTRAFINOS DE 2H-MoS₂ PARA DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA
DE BISFENOL-A**

ORIENTADOR: PROF. DR. LEONARDO GIORDANO PATERNO

COORIENTADOR: DR. MARCOS ANDRIOLA GROSS

Brasília – DF

2024



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO HENRIQUE DE OLIVEIRA ALVES

**FILMES ULTRAFINOS DE 2H-MoS₂ PARA DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DE
BISFENOL-A**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. LEONARDO GIORDANO PATERNO

COORIENTADOR: DR. MARCOS ANDRIOLA GROSS

Brasília – DF

2024

Dedico este trabalho à minha esposa Ciandra, às minhas filhas Geovana e Gabriela que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado nos momentos de alegrias e de lutas. À minha mãe Lúcia pelo apoio nesta caminhada e meu pai Otávio (*in memoriam*) que sempre me motivou na busca de novos conhecimentos.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela saúde e pela possibilidade de concretização deste sonho.

Ao Professor Dr. Leonardo Paterno pelas orientações, pela confiança, paciência e pelos conselhos que fizeram a diferença na vida e no trabalho desenvolvido.

Ao meu amigo e coorientador Dr. Marcos Gross, pelas orientações durante a execução do trabalho e também pelos compartilhamentos das angustias, vivências, derrotas e vitórias.

Aos meus amigos Ítalo, Vinícius, Ramon e Iago pelos momentos de descontração com boas gargalhadas.

Ao grupo de pesquisa LABPOLN: Saulo, Karolyne, Camila Calandriny, Lucas, Emiliano, Gabriel Mendonça, Guilherme, Matheus, Paulo Victor, Tai, Jefferson Vinícius e o Cleber Filomeno.

À tia Luzeny e seu filho Júnior que me deram suporte nos momentos de dificuldades na estadia em Brasília. Serei eternamente grato.

Aos técnicos Lennine, Alan Mol e Rodolfo Alexandre pela disponibilidade e também auxílio na operação dos equipamentos.

Ao Dr. Marco Antônio Souza (Polícia Federal), pelas análises de espectroscopia Raman.

À Dra. Tatiane Oliveira (LABMIC-UFG), pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Prof. Dr. Marcelo A. Pereira-da-Silva (IFSC-USP) pelas análises de microscopia de força atômica.

Ao Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro (IFSC-USP) pelas análises de XPS.

À SEDUC/GO por ter concedido a licença para o aprimoramento que foi tão importante para o meu crescimento profissional e pessoal.

O presente trabalho foi realizado com o apoio parcial da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Decanato de Pós-Graduação (DPG/UnB) 001/2022 pelo apoio financeiro e material.

À UnB por proporcionar a oportunidade de qualificar e por fazer parte da minha carreira acadêmica.

Resumo

O 2H-MoS₂ esfoliado tem um futuro promissor para várias aplicações eletroquímicas. No entanto, sua condutividade elétrica e eficiência eletrocatalítica são limitadas, restringindo seu uso autônomo. Para abordar essa limitação, este estudo propõe a deposição eletroquímica de nanopartículas de ouro em filmes camada por camada de cloridrato de poli(dialildimetil amônio) intercalados com 2H-MoS₂ esfoliado, previamente depositados em substratos de ITO. As folhas de 2H-MoS₂ foram preparadas por meio da esfoliação em fase líquida do 2H-MoS₂ maciço na presença de hidróxido de amônio. A estrutura e morfologia do material obtido foram caracterizadas por difratometria de raios X; microscopia eletrônica de transmissão, varredura e de força atômica; espectroscopias (energia dispersiva de raios X, absorção no UV-Vis, espalhamento Raman e de fotoelétrons excitados por raios X) e medidas de espalhamento dinâmico/eletroforético de luz. O eletrodo de ITO modificado, denominado ITO(PDAC/2H-MoS₂)/Au, foi avaliado quanto à eficácia na detecção voltamétrica de bisfenol A (BPA). A melhor arquitetura do eletrodo demonstrou uma faixa de detecção linear de BPA (0,9 μmol L⁻¹ – 19 μmol L⁻¹; R² > 0,99), com limite de detecção de 23 nmol L⁻¹. Notavelmente, a deposição eletroquímica de ouro foi eficaz tanto em substrato de ITO sem filme quanto modificado com filmes. No entanto, foi somente no eletrodo contendo bicamadas de PDAC/2H-MoS₂ e ouro, que a detecção de BPA atingiu um nível razoável de sensibilidade. Observou-se que na eletrodeposição, o Mo⁺⁴ superficial é oxidado para Mo⁺⁶ enquanto são geradas vacâncias de enxofre. Esses defeitos estruturais aumentaram a atividade eletroquímica do 2H-MoS₂, pois atuam na nucleação, crescimento e imobilização de nanopartículas de ouro, que coletivamente aumentam o desempenho do sensor.

Palavras-chave: desreguladores endócrinos; dicalcogenetos de metais de transição; esfoliação em fase líquida; filmes layer-by-layer; sensor voltamétrico.

Abstract

Exfoliated 2H-MoS₂ holds a promising future for various electrochemical applications. Nevertheless, its electrical conductivity and electrocatalytic efficiency are limited, restricting its standalone use. To address this limitation, this study proposes the electrochemical deposition of gold nanoparticles on layer-by-layer films of poly(diallyldimethylammonium) hydrochloride interspersed with exfoliated 2H-MoS₂, previously deposited on ITO substrate. 2H-MoS₂ sheets were prepared by liquid-phase exfoliation of 2H-MoS₂ bulk in the presence of ammonium hydroxide. The structure and morphology of the material obtained were characterized by X-ray diffractometry, transmission, scanning electron microscopy and atomic force microscopy, spectroscopy (energy dispersive X-ray, UV-Vis absorption, Raman scattering and photoelectrons excited by X-rays), and dynamic/electrophoretic light scattering measurements. The modified electrode, denoted as ITO(PDAC/2H-MoS₂)/Au, was evaluated for its effectiveness in the voltametric detection of bisphenol-A (BPA). The optimal electrode architecture demonstrated a linear BPA detection range (0.9 μmol L⁻¹- 19 μmol L⁻¹; R² > 0.99), with a limit of detection of 23 nmol L⁻¹. Notably, the electrochemical gold deposition was effective on both bare and film modified ITO substrates. However, it was only on the electrode containing (PDAC/2H-MoS₂) and gold that BPA detection achieved a reasonable level of sensitivity. During electrodeposition, superficial Mo⁺⁴ is oxidized to Mo⁺⁶ while sulfur vacancies are generated. These defect sites enhance the electrochemical activity of 2H-MoS₂ and play a pivotal role in nucleating, growing, and immobilizing gold nanoparticles, which collectively enhance the sensor's performance.

Keywords: endocrine disruptor; transition metal dichalcogenide; liquid phase exfoliation; layer-by-layer films; voltammetric sensors

Lista de equações

Equação 1 – Equação da energia livre de Gibbs.....	6
Equação 2 – Equação de OWRK.....	7
Equação 3 – Equação de Young.....	7
Equação 4 – Variação do potencial entre os picos anódico e catódico.....	12
Equação 5 – Equação de Randles-Sevcik.....	13
Equação 6 – Lei de Bragg.....	28
Equação 7 – Equação de Scherrer.....	29
Equação 8 – Reação redox do ferri/ferrocianeto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$	55
Equação 9 – Determinação do k^0 pelo método de Nicholson.....	56
Equação 10 – Parâmetro cinético adimensional (ψ).....	56
Equação 11 – Relação entre R_{CT} e k^0	58
Equação 12 – Equação de Tafel.....	63
Equação 13 – Equação de Laviron.....	63
Equação 14 – Cálculo do RSD.....	80
Equação 15 – Cálculo do LD.....	84
Equação 16 – Cálculo do LQ.....	84
Equação 17 – Cálculo do $S_{y/x}$	84
Equação 18 – Cálculo do t	89
Equação 19 – Cálculo da recuperação.....	90

Lista de Figuras

Figura 1 – (a) Representação esquemática tridimensional do MoS ₂ e (b) Representação estrutural dos politipos 1T, 2H e 3R com suas coordenações correspondentes. São mostradas as visões laterais e superiores. Adaptado da ref ²⁰	4
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas do MoS ₂ para as formas <i>bulk</i> , tetracamadas, bicamadas e monocamada. A linha vermelha indica a base da banda de condução, linha azul a banda de valência e linha tracejada verde representa a energia de Fermi. Adaptado da ref ¹⁸	5
Figura 3 – Representação da molécula do bisfenol A.....	8
Figura 4 – Esquema de preparação dos filmes finos através da montagem de LbL por imersão. Adaptado da ref ⁵¹	10
Figura 5 – Representação de um gráfico de aplicação do potencial <i>vs.</i> tempo (sinal de excitação) em voltametria cíclica. Adaptado da ref ⁵⁹	11
Figura 6 – Voltamograma cíclico de um processo redox reversível $O_x + ne^- \leftrightarrow R_d$. Adaptado da ref ⁵⁹	12
Figura 7 – Representação de um gráfico de aplicação de potencial <i>vs.</i> tempo na voltametria de pulso diferencial. Adaptado da ref ⁵⁹	14
Figura 8 – Circuito de Randles. Adaptado da ref ⁶⁴	15
Figura 9 – Suspensão de 2H-MoS ₂ após a centrifugação e coleta do sobrenadante.....	21
Figura 10 – (a) Ilustração esquemática da técnica LbL para deposição dos filmes PDAC/2H-MoS ₂ . (b) (n) número de bicamadas depositadas $n = 1, 2, 3, 7, 10, 15$ e 20	24
Figura 11 – (a) Potenciostato-galvanostato e célula eletroquímica (b) Eletrodo ITO modificado com filme (PDAC/MoS ₂) após 4 ciclos de eletrodeposição de ouro.....	25
Figura 12 – Localização geográfica da amostragem da água do Lago.....	27
Figura 13 – Difratoograma de raios X do 2H-MoS ₂ maciço.....	28
Figura 14 – Espectro Raman do MoS ₂ maciço em pó usando um comprimento de onda de 632,8 nm.....	30
Figura 15 – (a) Micrografias eletrônicas de transmissão da suspensão de 2H-MoS ₂ , (b) Micrografia de alta resolução da folha de 2H-MoS ₂ , (c) Padrão de difração de elétrons do 2H-MoS ₂ esfoliado e (d) Espectro de EDS do 2H-MoS ₂ em suspensão.....	31
Figura 16 – (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis da suspensão de MoS ₂ com concentrações variando de 13 mg L ⁻¹ a 65 mg L ⁻¹ e (b) Curva de calibração da suspensão de 2H-MoS ₂	32

Figura 17 – Espectro Raman da suspensão de MoS ₂ usando um comprimento de onda de 632,8 nm.	33
Figura 18 – Distribuição de intensidade de potencial zeta para três varreduras consecutivas da mesma amostra.	35
Figura 19 – Distribuição hidrodinâmica de tamanhos da suspensão de MoS ₂ com três varreduras consecutivas obtidas do zetasizer.	36
Figura 20 – Espectro de absorção UV-Vis das bicamadas de (PDAC/2H-MoS ₂) _n . O gráfico inserido mostra a curva de número de bicamadas vs. a absorbância no comprimento de 670 nm.	37
Figura 21 – (a) e (b) Micrografia eletrônica de varredura do filme (PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ , (c) e (d) filme (PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au com histograma de tamanho das partículas inserido	38
Figura 22 – (a) Espectro de EDS do filme (PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e (b)(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	39
Figura 23 – Espectros Raman dos filmes: (a) (PDAC/MoS ₂) ₁₅ no substrato de alumínio, (b) (PDAC/MoS ₂) ₁₅ e (c) (PDAC/MoS ₂) ₁₅ /4Au no substrato ITO. Excitação: 632,8 nm.....	40
Figura 24 – Imagens de AFM 2D das amostras (a) ITO/4Au (c) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e (e) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au e as imagens (b), (d) e (f) mostra os perfis selecionadas nas amostras respectivamente.	44
Figura 25 – Gráfico da Rugosidade superficial dos filmes ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	45
Figura 26 – Espectros de XPS de alta resolução das amostras ITO / 4Au (a) Au 4f; ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ (b) Mo 3d, (c) S 2p, (d) O 1s; ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ / 4Au (e) Mo 3d, (f) S 2p, (g) O 1s e (h) Au 4f.....	49
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para [Fe(CN) ₆] ^{-3/4} 1 mmol L ⁻¹ registrados a 300 mV s ⁻¹ empregando diferentes eletrodos, conforme indicado.	53
Figura 28 – (a) J _{pa} e (b) J _{pc} em função de v ^{1/2} dos eletrodos para os eletrodos (i) ITO sem filme, (ii) ITO/4Au, (iii) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ , (iv) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au.....	54
Figura 29 – ΔE _p em função de log v para os eletrodos (i) ITO sem filme, (ii) ITO/4Au, (iii) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ , (iv) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au.	55
Figura 30 – Gráficos de Nyquist para os eletrodos (i) ITO sem filme, (ii) ITO/4Au, (iii) ITO[(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e (iv) ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au. Circuito de Randles inserido no gráfico de Nyquist	58

Figura 31 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au nas velocidades de varredura de (i) 50, (ii) 100, (iii) 150, (iv) 200, (v) 250, (vi) 300 mV s ⁻¹ . (b) J _{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v ^{1/2}). (c) Relação da J _{pa} e a velocidade de varredura (v).	61
Figura 32 – (a) Gráfico de Tafel para o eletrodo de trabalho ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au para a taxa de varredura de 150mV s ⁻¹ . (b) Relação linear entre potencial de pico anódico (E _{pa}) e ln v.	62
Figura 33 – Mecanismo de reação de oxidação do BPA. Adaptado da ref ¹¹⁹	63
Figura 34 – Gráfico de Nyquist para os eletrodos ITO sem filme (i) , ITO/4Au (ii) , ITO(PDAC/MoS ₂) ₁₅ /4Au (iii) . Circuito equivalente do sistema eletroquímico inserido.	65
Figura 35 – J _{pa} em função da arquitetura do eletrodo.	67
Figura 36 – J _{pa} para o BPA em função da natureza do eletrólito obtida com o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₀ /3Au. Tampão fosfato salino (PBS), tampão Britton-Robinson (RB) e tampão acetato (HAc/Ac).	68
Figura 37 – (a) Variação do J _{pa} vs. pH e (b) E _{pa} do BPA em função do pH.	69
Figura 38 – J _{pa} de oxidação do BPA em função do número de ciclos de eletrodeposição de Au.	70
Figura 39 – Fotografia dos filmes (PDAC/2H-MoS ₂) _n (n = 1 a 20) bicamadas depositadas sobre o substrato ITO.	71
Figura 40 – J _{pa} vs. número de bicamadas	72
Figura 41 – Curvas de voltametria cíclica registradas durante o primeiro ciclo de eletrodeposição de ouro em eletrodos ITO, ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e ITO(PDAC/PSS) ₁₅ . ..	73
Figura 42 – Curvas de voltametria cíclicas do ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ em meio (a) H ₂ SO ₄ 50 mmol L ⁻¹ , pH 3,0 (b) H ₂ AuCl ₄ 0,5 mmol L ⁻¹ , pH 3,0.	74
Figura 43 – Curvas de voltametria cíclica registrada durante quatro ciclos de eletrodeposição de nanopartículas de Au sob 10,0 mV s ⁻¹ em H ₂ AuCl ₄ 0,5 mol l ⁻¹	74
Figura 44 – J _{pa} e W _{1/2} para o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au em função do ΔE.	76
Figura 45 – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au com tempo de pulso variando de 30 ms a 70 ms.	77
Figura 46 – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au utilizando as velocidades de varredura (a) 5, (b) 10, (c) 12,5 e (d) 15 mV s ⁻¹	78

Figura 47 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au e (b) Gráfico da J _{pa} vs. potencial inicial em 0,00 V, 0,15 V, 0,30 V, 0,45 V e 0,55 V.	79
Figura 48 – Retenção do J _{pa} em função do número de medidas.....	81
Figura 49 – (a) Curva analítica da J _{pa} vs. concentração de BPA e (b) Voltamograma de pulso diferencial nas concentrações de BPA de (i) 0,99; (ii) 1,98; (iii) 2,96; (iv) 4,91; (v) 6,82; (vi) 9,65; (vii) 19,29 μmol ⁻¹	83
Figura 50 – Voltamograma de pulso diferencial nas concentrações (i) 30; (ii) 50; (iii) 70 e (iv) 100 μmol L ⁻¹ . Curva da J _{pa} vs. concentração de BPA inserido no voltamograma.	84
Figura 51 – (a) Voltamograma de pulso diferencial adquirido com o eletrodo de ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au com adição de 15 μL de extrato da resina a célula eletroquímica contendo 25 mL do tampão RB 0,1 mol L ⁻¹ pH 4,0. (b) Cromatograma HPLC do extrato da resina diluído 100 vezes com acetonitrila/água (60:40). (c) Curva analítica da área do pico vs. concentração de BPA.....	89

Lista de tabelas

Tabela 1 – Nome, fórmula química, pureza/massa molar e fabricante utilizados na parte experimental	17
Tabela 2 – Código e descrição dos filmes e eletrodos.....	26
Tabela 3 – Energias de ligação e percentuais atômicos obtidos experimentalmente a partir dos espectros de XPS de alta resolução das amostras ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au.....	50
Tabela 4 – Características dos eletrodos ITO, ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au: área eletroativa relacionada à área geométrica da voltametria cíclicas na faixa de varredura 50 – 300 mV s ⁻¹ (1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ (CN) ₆], 0,1 mol L ⁻¹ RB.....	56
Tabela 5 – Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos ITO sem filme (i), ITO/4Au (ii), ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ (iii) e ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au (iv).....	59
Tabela 6 – Parâmetros de ajuste de impedância do eletrodo ITO sem filme (i), ITO/4Au (ii), ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au (iii) em resposta a oxidação do BPA.....	65
Tabela 7 – Parâmetros experimentais de voltametria de pulso diferencial.....	80
Tabela 8 – Figuras de mérito encontrados na literatura para a detecção do BPA com diferentes eletrodos e métodos.....	85
Tabela 9 – Efeitos de interferência na detecção de BPA 10 µmol L ⁻¹ em RB 0,1 mol L ⁻¹ pH 4,0.....	86
Tabela 10 – Resultados para a detecção de BPA em amostras de resinas de caixa d'água e água do Lago Serra da Mesa.....	90

Lista de abreviaturas e siglas

- AuNPs – Nanopartículas de ouro
- AFM – Microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)
- BPA – Bisfenol-A (do inglês *Bisphenol-A*)
- CPE – Eletrodo de pasta de carbono (do inglês *Carbon Paste Electrode*)
- DEs – Desreguladores endócrinos
- DH – Diâmetro hidrodinâmico
- DLS – Espalhamento dinâmico da luz (do inglês *Dinamic Light Scattering*)
- DMTs – Dicalcogenetos de metais de transição
- DRX – Difractometria de Raios X
- EDS – Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia
- EFL – Esfoliação em fase líquida
- EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
- GCE – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês *Glassy Carbon Electrode*)
- GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (do inglês *Gas Chromatography*)
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*)
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- ITO – Óxido de estanho dopado com índio
- LbL – Camada por camada (do inglês *Layer by Layer*)
- LSV – Voltametria de varredura linear (do inglês *Linear Sweep voltammetry*)
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MS – Espectrometria de massas (do inglês *Mass Spectrometry*)
- PDAC – Hidrocloro de poli(dialildimetil amônio)
- PDI – Índice de polidispersão
- PEs – Poluentes emergentes
- PSS – Poli(estireno sulfonato de sódio)
- RB – Robinson-Britton
- SAED – Difração de elétrons de área selecionada
- SERS – Espalhamento Raman intensificado por superfície (do inglês *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*)

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês *Square Wave Voltammetry*)

U.A. – Unidades arbitrárias

UV-Vis – Ultravioleta e visível

VC – Voltametria cíclica

VPD – Voltametria de pulso diferencial

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão da literatura	3
2.1	Dicalcogenetos de metais de transição.....	3
2.2	Dissulfeto de molibdênio	3
2.3	Métodos de preparação das folhas	5
2.4	Bisfenol	7
2.5	Eletrodos quimicamente modificados	9
2.6	Técnicas voltamétricas	11
2.6.1	Voltametria Cíclica	11
2.6.2	Voltametria de pulso diferencial	13
2.7	Impedância eletroquímica	14
3	Objetivo	16
3.1	Objetivo geral.....	16
3.2	Objetivos específicos	16
4	Materiais e métodos	17
4.1	Reagentes e materiais.....	17
4.2	Limpeza dos substratos	20
4.3	Preparo da suspensão de 2H-MoS ₂	21
4.4	Técnicas de Caracterização	22
4.4.1	Espectroscopia Raman	22
4.4.2	Difratometria de raios X	22
4.4.3	Espectroscopia de absorção no UV–Vis	22
4.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão	22
4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	22
4.4.6	Diâmetro hidrodinâmico (DH) e Potencial <i>Zeta</i> (ζ).....	23
4.4.7	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	23
4.4.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	23
4.4.9	Deposição dos filmes via LbL e preparação dos eletrodos quimicamente modificados.....	24
4.4.10	Eletrodeposição de ouro e caracterização eletroquímica.....	25
4.4.11	Preparo de amostras reais com BPA.....	26
4.4.12	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV (HPLC/UV)	27

5	Resultados e discussão.....	28
5.1	Caracterização do MoS ₂ maciço	28
5.1.1	Difratometria de raios X	28
5.1.2	Espectroscopia Raman	29
5.2	Caracterização da suspensão	31
5.2.1	Microscopia eletrônica de transmissão	31
5.2.2	Espectroscopia de absorção no UV-Vis.....	32
5.2.3	Espectroscopia Raman	33
5.2.4	Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico (DH).....	34
5.3	Caracterização dos filmes	36
5.3.1	Espectros UV-Vis	36
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	38
5.3.3	Espectroscopia Raman	40
5.3.4	Microscopia de força atômica	41
5.3.5	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X.....	45
5.4	Caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	53
5.4.1	Caracterização eletroquímica dos eletrodos em [Fe(CN) ₆] ^{-3/-4}	53
5.4.2	Caracterização eletroquímica dos eletrodos em BPA	59
5.5	Otimização das condições experimentais para a determinação do BPA.....	65
5.5.1	Seleção da arquitetura do eletrodo	66
5.5.2	Influência da natureza do eletrólito de suporte	67
5.5.3	Influência do pH.....	68
5.5.4	Ciclos de eletrodeposição de ouro	70
5.5.5	Influência do número de bicamadas.....	71
5.5.6	Influência das condições de pulso.....	75
5.6	Validação do sensor	80
5.6.1	Repetibilidade e reprodutibilidade	80
5.6.2	Faixa linear de trabalho.....	82
5.6.3	Limite de detecção e quantificação	84
5.6.4	Seletividade.....	85
5.6.5	Aplicação prática do sensor	87
6	Conclusão.....	91
7	Perspectivas	92

8 Referências.....	93
9 Anexos	108
10 Artigo publicado da tese	109

1 Introdução

Os poluentes emergentes (PEs) são um conjunto de contaminantes de baixa concentração (ng L^{-1}), mas que podem apresentar uma alta toxicidade para o meio ambiente e à saúde humana. Encontrados principalmente em corpos d'água, os PEs abrangem um número grande de substâncias incluindo desreguladores endócrinos (DEs), antibióticos, medicamentos em geral, produtos de higiene pessoal, pesticidas, corantes e outros produtos químicos industriais, que têm sido amplamente utilizados nas últimas décadas^{1,2}. O monitoramento dessas substâncias em diferentes corpos d'água, especialmente em água de abastecimento urbano, tem sido alvo de pesquisas no âmbito acadêmico e de agências regulatórias governamentais³.

O bisfenol A (BPA) é um DE que pode causar efeitos prejudiciais no sistema reprodutivo, nervoso e imunológico, tanto de humanos quanto de outros animais. O BPA é empregado como plastificante na fabricação de policarbonatos, resinas epóxi e outros polímeros. Uma das principais vias de contaminação por BPA está no consumo de alimentos em contato com plásticos e resinas de revestimentos de embalagens metalizadas⁴. Na legislação brasileira, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece pela resolução 17/2008 que o limite de migração específica (LME) para o BPA é de 0,6 mg por kg de alimento ou simulante⁵.

Muitos métodos tradicionais como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), têm sido utilizados para a detecção do BPA em diferentes matrizes de interesse ambiental. Alternativamente, métodos eletroquímicos baseados em sensores têm sido desenvolvidos em ambiente acadêmico. Entre as vantagens, os sensores têm um custo consideravelmente menor, não demandam operadores especializados e respondem em poucos minutos. Como podem ser miniaturizados, tornam as análises em campo e em tempo real possíveis, o que é dificilmente conseguido com as metodologias tradicionais. São, de fato, ferramentas promissoras para a detecção de BPA e outros poluentes⁶.

Materiais eletroquimicamente ativos são fundamentais para desenvolver os sensores eletroquímicos. As pesquisas mais recentes mostram que os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs) em formato bidimensional (2D) são muito promissores nesse campo, pois apresentam propriedades elétricas ajustáveis, que podem variar de semicondutor a metálico, além da área superficial elevada e atividade eletrocatalítica⁷. Entre os DMTs, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) tem recebido atenção especial, principalmente pelo seu baixo custo de matéria prima e facilidade de esfoliação. No entanto, o MoS_2 na sua forma mais abundante, 2H-MoS_2 , é um semicondutor de condutividade elétrica e atividade eletrocatalítica muito baixa, o

que limita sua aplicação em dispositivos eletroquímicos em geral. Sabe-se que a inserção controlada de defeitos estruturais, especialmente nas bordas das folhas, e associação com outros nanomateriais, como nanopartículas de metais e óxidos metálicos, podem melhorar essas propriedades significativamente ^{6,8,9}.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo geral a preparação e caracterização de filmes ultrafinos de 2H-MoS₂ para a detecção voltamétrica de BPA. Sabendo das dificuldades em obter 2H-MoS₂ com atividade eletrocatalítica apreciável, avaliou-se a influência de nanopartículas ouro (AuNPs) sobre essa propriedade. Para tanto, foram preparados e caracterizados eletrodos de vidro condutor tipo ITO modificados por filmes ultrafinos de 2H-MoS₂ esfoliado e polieletrólito poli(dialildimetil amônio) (PDAC) depositados pela técnica de automontagem camada por camada (LbL). Posteriormente, nanopartículas de ouro (AuNPs) foram eletrodepositadas por voltametria cíclica a partir do ácido cloroáurico.

Os detalhes da estrutura e morfologia do 2H-MoS₂ esfoliado, bem como dos filmes, foram avaliados por um conjunto de métodos, a saber: difratometria de raios-X, espectroscopias de absorção no UV-Vis, infravermelho, Raman e fotoelétrons excitados por raios X (XPS); espalhamento dinâmico e eletroforético de luz, microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e de força atômica.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria cíclica (CV). O método eletroanalítico utilizado nos eletrodos modificados na determinação de BPA em amostras artificiais, água de lago e resinas que compõem caixas d'água residenciais foi a voltametria de pulso diferencial (VPD). O método desenvolvido apresentou um limite de detecção de BPA da ordem de 23 nmol L⁻¹, sendo comparável ao método de referência (HPLC-UV) ao nível de confiança de 95%, além de ser insensível tanto à presença de diferentes interferentes quanto à composição da matriz de estudo.

2 Revisão da literatura

2.1 Dicalcogenetos de metais de transição

Os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs) são materiais que apresentam uma variedade de propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas, principalmente na sua forma esfoliada ou bidimensional. Na sua forma maciça (ou bulk), são sólidos lamelares com estrutura semelhante ao grafite. Existem em torno de 40 tipos de DMTs diferentes¹⁰, apresentando-se com uma fórmula geral MX_2 , em que M representa um elemento de metal de transição dos grupos 4, 5, 6, 7 ou 10 (M: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Pd e Pt) e X representa um calcogênio (X: S, Se e Te)¹⁰. Dependendo da coordenação e o estados de oxidação do metal, as propriedades optoeletrônicas dos DMTs podem variar de semicondutor a metal¹¹.

Os DMTs esfoliados têm sido aplicados em armazenamento avançado de energia, como em supercapacitores¹²; catálise eletroquímica, como na reação de evolução de hidrogênio¹³; e, em sensoriamento químico, como sensores de gás e biomoléculas¹⁴. Entre os DMTs, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) tem recebido atenção especial, especialmente pelo baixo custo da matéria prima e facilidade de esfoliação, sendo, por isso, o nanomaterial escolhido para o desenvolvimento dos sensores de BPA apresentados nessa tese. Suas principais aplicações industriais são em lubrificantes secos¹⁵ e materiais catódicos para baterias de íons de lítio¹⁶.

2.2 Dissulfeto de molibdênio

O MoS_2 apresenta uma estrutura tridimensional lamelar, em que camadas ou folhas triplas de S–Mo–S, formadas por ligações covalentes entre átomos de S e Mo, são mantidas unidas por interações de van der Waals (vdW)^{10,17}, conforme ilustrado na Figura 1a. Dependendo da coordenação do enxofre em relação ao átomo central do molibdênio e da ordem de empilhamento, três politipos naturais e sintéticos do MoS_2 podem ser encontrados, conforme ilustrados na Figura 1b. Os politipos são representados como sendo 1T, 2H e 3R, em que o algarismo indica o número de camadas dentro de uma única célula unitária e a letra descreve a estrutura cristalográfica, podendo esta ser trigonal (T), hexagonal (H) ou romboédrica (R). Assim, a forma 2H- MoS_2 , por exemplo, caracteriza-se por uma célula unitária do politipo 2H contendo duas camadas centrossimétricas entre si e com estrutura hexagonal¹⁸.

Entre os três politipos, o 2H- MoS_2 e 3R- MoS_2 são estáveis e encontrados na natureza. Além disso, são semicondutores, diamagnéticos e apresentam coordenação prismática trigonal (D_{3h}). A diferença entre eles está na ordem de empilhamento. Já o politipo 1T- MoS_2 é metaestável, metálico e paramagnético devido à coordenação octaédrica (O_h) do átomo de Mo.

O politipo 1T pode ser produzido pela oxidação do KMoS_2 ou LiMoS_2 . Além disso, o 1T pode ser convertido ao politipo 2H desordenado após aquecimento a uma temperatura de 100°C ^{18,19}.

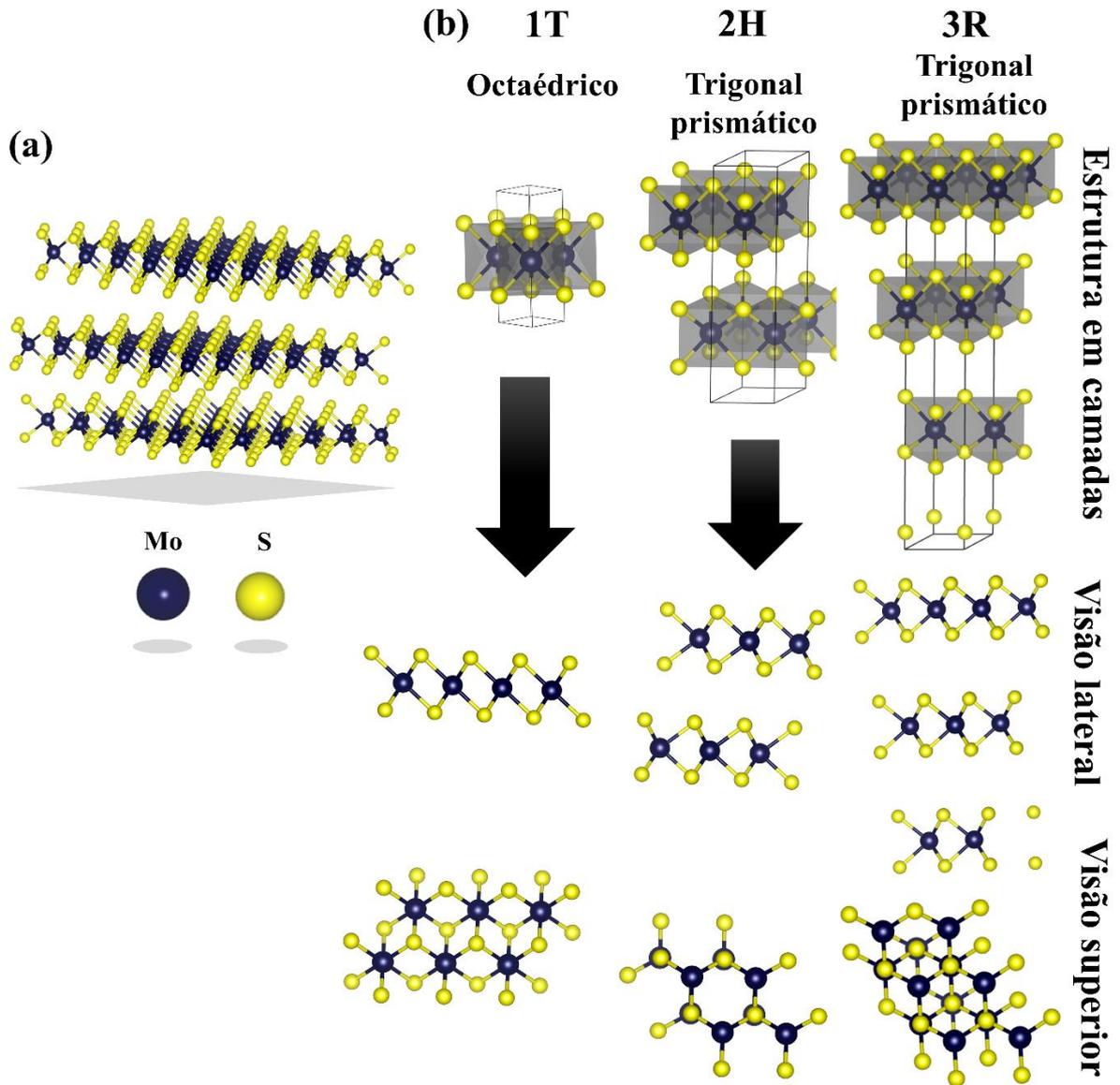


Figura 1 – (a) Representação esquemática tridimensional do MoS_2 e (b) Representação estrutural dos politipos 1T, 2H e 3R com suas coordenações correspondentes. São mostradas as visões laterais e superiores. Adaptado da ref²⁰.

O 2H- MoS_2 na sua forma maciça é um semiconductor intrínseco com *band gap* indireto de 1,29 eV, mas pode ser convertido a semiconductor com *band gap* direto de 1,9 eV²¹ após esfoliação. Essa possibilidade de ajuste é atribuído ao efeito de confinamento quântico⁹. O *gap* indireto tem origem nas transições entre o topo da banda de valência (BV) situada no ponto Γ

e a base da banda de condução (BC) entre os pontos K e Γ da primeira zona de Brillouin. O *gap* direto tem origem no ponto K da BV. À medida que o número de camadas diminui, o *gap* direto não sofre alteração e o *gap* indireto aumenta fazendo com que a taxa de transição K – K aumente, como pode ser observado na representação esquemática da Figura 2. Com essa propriedade de ajuste do *gap* por número de camadas, o 2H-MoS₂ possui vantagens em relação ao grafeno. Isso, pois, naturalmente, o grafeno é um semiconductor com *band gap* igual a zero, de modo que suas aplicações em dispositivos é limitada ao menos que seja modificado por meio de métodos químicos e/ou físicos para introdução de um *band gap*¹⁹.

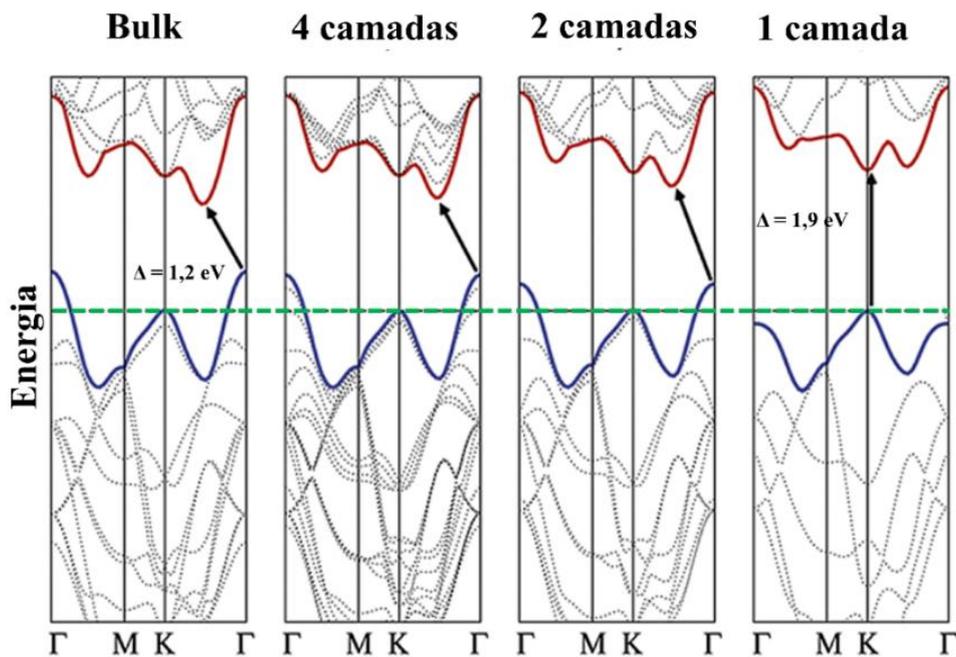


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas do MoS₂ para as formas *bulk*, tetracamadas, bicamadas e monocamada. A linha vermelha indica a base da banda de condução, linha azul a banda de valência e linha tracejada verde representa a energia de Fermi. Adaptado da ref¹⁸.

2.3 Métodos de preparação das folhas

Os materiais DMTs de camada única ou de poucas camadas podem ser preparados por métodos de baixo para cima (do inglês, *bottom-up*), como a deposição química por vapor (CVD) e síntese hidrotérmica, e de cima para baixo (do inglês, *top-down*), como a clivagem micromecânica, esfoliação por intercalação de íons e esfoliação em fase líquida^{22,23}.

O método de baixo para cima sintetiza diretamente os DMTs por meio da reação hidrotérmica de substâncias precursoras, por exemplo: molibdato de sódio ou amônio e tiouréia ou cisteína²⁴. Os métodos de cima para baixo envolvem basicamente a ação física para reduzir

o tamanho de partículas com dimensões maiores do material maciço em sistemas micro e nanométricos com algumas camadas ou em única camada²³.

A esfoliação em fase líquida (EFL) é um método de cima para baixo que oferece algumas vantagens, incluindo o custo reduzido e produção escalonável de nanofolhas de MoS₂ com diferentes combinações de solventes, solventes puros, com ou sem a utilização de surfactante. A esfoliação direta do material maciço em meio líquido ocorre por meio da ultrassonicação, na qual as forças hidrodinâmicas induzidas pelo ultrassom são capazes de superar as interações fracas de van der Waals (vdW) entre as camadas do material, permitindo assim a sua separação. A potência, o tempo de sonicação e a escolha do solvente são parâmetros determinantes no rendimento e eficiência da esfoliação²⁵.

Em geral, um solvente adequado para a esfoliação deve cumprir os seguintes critérios: deve ser capaz de esfoliar vigorosamente o material 2D na sua maior concentração de material disperso e também é necessário estabilizar os materiais 2D esfoliados. Para a escolha de solventes promissores, muitos pesquisadores têm investigado os mecanismos do EFL^{26,27}.

Do ponto de vista da termodinâmica, a mistura de solvente e materiais 2D pode ser expressa pela energia livre (ΔG_m) da mistura, que é escrita pela equação (1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔH_m é a entalpia da mistura e ΔS_m é a entropia da mistura. Para a EFL a etapa de imersão e inserção do solvente em materiais 2D serão espontâneas se ΔG_m for negativo. Para o processo de mistura, ΔS_m pode ser muito pequeno a uma temperatura específica, no qual $T\Delta S_m$ pode ser uma constante. Isso pode significar que, para que ocorra um processo de esfoliação eficiente, o ΔH_m da mistura deve ser o mais baixo possível²⁶.

Os principais esforços têm se concentrado na tensão superficial total, nos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e nos parâmetros de Hansen. No entanto, esses parâmetros ainda não são universais o suficiente na previsão de bons solventes ou na interpretação do processo EFL²⁶.

No trabalho de Shen et al., 2015 foi proposto uma estratégia racional para a triagem de solventes para EFL eficaz para materiais bidimensionais. O método baseou-se na sondagem direta e combinação de componentes de tensão superficial entre solventes e materiais 2D^{26,28}

Para a elaboração do método, Shen et al. 2015 utilizou a equação de OWRK (Owen, Wendt, Rabel e Kaelble), equação (2). A equação contém termos médios geométricos para ambas as atrações interfaciais polares e de dispersão.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s^d + \sigma_s^p + \sigma_l^d + \sigma_l^p - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p} \right) \quad (2)$$

Onde σ_{sl} é a tensão interfacial entre líquidos e o sólido, σ_s é a tensão superficial do sólido e σ_l é a tensão superficial do líquido. E o termo p significa polar e d significa componente dispersivo. Também na elaboração do método utilizou a equação de Young, equação (3). A equação expressa as forças que atuam em uma gota sobre uma superfície fazendo ângulo de contato θ ^{26,29}.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_s \cos \theta = \sigma_s^d + \sigma_s^p - (\sigma_s^d + \sigma_s^p) \cos \theta \quad (3)$$

Segundo Shen et al. 2015, além da tensão superficial total, os solventes eficientes para EFL são aqueles que apresentam uma proporção dos componentes polares e dispersivos da tensão superficial semelhantes aos materiais 2D. O efeito da estabilização da suspensão após a esfoliação ocorre quando há combinação das componentes da tensão superficial. Caso ocorra a adição de um solvente inadequado, o equilíbrio do processo de estabilização será interrompido e os materiais esfoliados podem se agregar novamente²⁶.

Muitos estudos têm sido publicados utilizando a EFL para a esfoliação do MoS₂. Para esse processo de esfoliação foram utilizados solventes como a água pura³⁰, soluções aquosas com a presença de surfactantes, como: dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) e hexadecil sulfonato de sódio (SHS)³¹, além de outras combinações, tais como: solução alcoólica de hemicelulose³², solução aquosa de 2-metilimidazol³³, solução de isopropanol (IPA)³⁴ e solução aquosa de hidróxido de amônio²⁸.

2.4 Bisfenol

O 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano ou 4,4'-(propano-2,2-dilil) difenil, cuja estrutura está representada na Figura 3, é conhecido como bisfenol A (BPA – CAS nº 80-05-7). É um composto orgânico com dois grupos hidroxifenil e apresenta fórmula química C₁₅H₁₆O₂. À temperatura ambiente apresenta propriedades físicas de um sólido branco com odor fenólico suave. Apresenta baixa solubilidade em água, porém é solúvel em ácido acético, soluções alcalinas e solventes orgânicos como etanol, metanol, éter, benzeno e acetona^{35,36}.

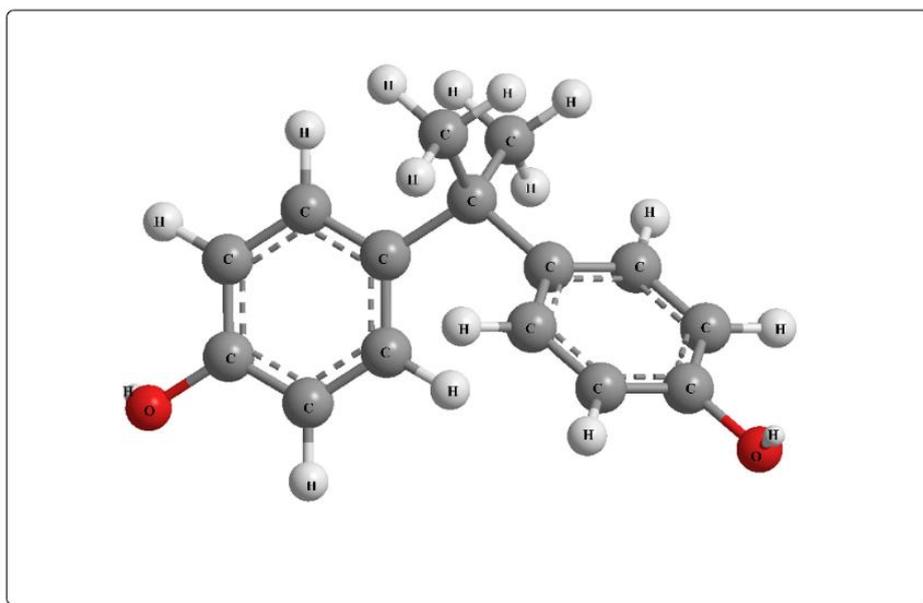


Figura 3 – Representação da molécula do bisfenol A.

O BPA é amplamente utilizado na fabricação de resinas epóxi, policarbonatos (PC), pesticidas, tintas de impressão em papel térmico, retardante de chama, resinas odontológicas e em diversos produtos cosméticos³⁷⁻³⁹. O uso de BPA em embalagens de plástico de PC (garrafas, talheres, materiais de uso doméstico e embalagens de alimentos) tem gerado preocupação, pois é considerada a principal via de exposição humana³⁸. Adicionalmente, o papel térmico constitui uma fonte de contaminação em potencial de BPA^{38,40}.

O BPA é altamente resistente à degradação química e não biodegradável. Sua capacidade de mimetizar a ação de hormônios provoca efeitos negativos à saúde, sendo classificado como um desregulador endócrino (DE). O contato de pequenas quantidades de BPA pode causar sérios danos à saúde, tais como: distúrbios reprodutivos, incluindo a diminuição de espermatozoides⁴¹; defeitos congênitos; redução das funções imunológicas; doenças cardiovasculares⁴²; doenças metabólicas, como obesidade e diabetes tipo 2⁴³; e também sua exposição pode estar ligada a riscos elevados de câncer de próstata, testículo e mama; entre outros^{44,45}.

Muitas técnicas consolidadas têm sido utilizadas para a detecção do BPA em diferentes matrizes, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV, cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massas (CG-MS) e técnicas mais sofisticadas como cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em Tandem (LC-MS/MS)⁴⁶. No entanto, essas técnicas exigem um tempo maior de preparo de amostra,

equipamentos caros e são necessários operadores qualificados. As técnicas eletroquímicas têm sido uma alternativa para a detecção do BPA e de diversos analitos. Além do mais, oferecem uma série de vantagens, tais como: baixo custo, resposta rápida, facilidade de miniaturização, operação simples, precisão, alta sensibilidade, boa seletividade e determinação *in vivo* em tempo real ⁴⁴.

2.5 Eletrodos quimicamente modificados

Com a popularidade dos métodos eletroquímicos, várias pesquisas têm sido realizadas para desenvolver sensores robustos para a detecção de analitos em matrizes diferentes e complexas. O eletrodo de trabalho desempenha um papel fundamental nas reações eletroquímicas, pois define a seletividade, eficiência, faixa de potencial e reprodutibilidade do método proposto. Atualmente, pesquisadores têm se concentrado na modificação de eletrodos convencionais, tais como pasta de carbono (CPE), carbono vítreo (GCE), grafite, platina e ouro, visando à melhoria das características supracitadas. Sensores sensíveis semelhantes aos obtidos com CPE, GCE modificados ou outros eletrodos de trabalho podem ser preparados utilizando o eletrodo de óxido de estanho dopado com índio (ITO) como substrato⁴⁷.

O ITO apresenta vantagens em relação aos eletrodos metálicos, principalmente pelo baixo custo e facilidade de manipulação. Apresenta outras propriedades desejáveis, tais como: baixa corrente capacitiva, propriedades físicas e eletroquímicas estáveis, boa condutividade elétrica e facilidade em modificação superficial. Além disso, pode ser depositado sobre substratos poliméricos visando à produção de eletrodos flexíveis. Com essas vantagens, muitos trabalhos têm sido publicados com ITO modificado, como na detecção eletroquímica da proteína *spike* SARS-CoV-2 utilizando nanopartículas de ouro/óxido de grafeno poroso reduzido (ITO/AuNPs@rPGO)⁴⁸, em sensores eletroquímicos para a detecção de mercúrio utilizando polianilina (PANI), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e nanopartículas de ouro (ITO/PANIMWCNTs/AuNPs)⁴⁹ e também em sensores eletroquímicos usando nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e trióxido de molibdênio (rGO_MoO₃Nps/ITO) para detecção de BPA⁵⁰.

A técnica de automontagem camada por camada (*Layer by Layer*) vem sendo utilizada na modificação de eletrodos e outros materiais devido a sua simplicidade, eficiência e baixo custo. Os filmes produzidos pela técnica LbL são geralmente construídos com multicamadas de polieletrólitos e nanopartículas de diferentes materiais eletroativos. Os filmes LbL são obtidos pela deposição sequencial de pelo menos dois componentes sobre a superfície de um determinado substrato. As espécies químicas de montagem são geralmente preparadas em

soluções aquosas e com simples repetições do ciclo de deposição resultando filmes finos em escala micro e nanométrica com número de camadas desejadas⁵¹.

As interações entre os componentes das camadas adsorvidas na superfície do substrato podem ser de natureza eletrostática e não-eletrostática. Durante a montagem eletrostática LbL por imersão, as soluções e suspensões das espécies químicas de cargas opostas (policátions e poliânions) são preparadas separadamente, como é mostrado na Figura 4. O substrato é então imerso alternadamente nas soluções/suspensões para atingir o contato total da superfície com as espécies carregadas, no qual os polieletrólitos multivalentes são adsorvidos na superfície e os contra-íons são liberados para a solução⁵¹. Os filmes preparados com a técnica LbL em substrato ITO têm sido frequentemente utilizados como eletrodos de trabalho para a detecção eletroquímica de diversos analitos^{52,53}.

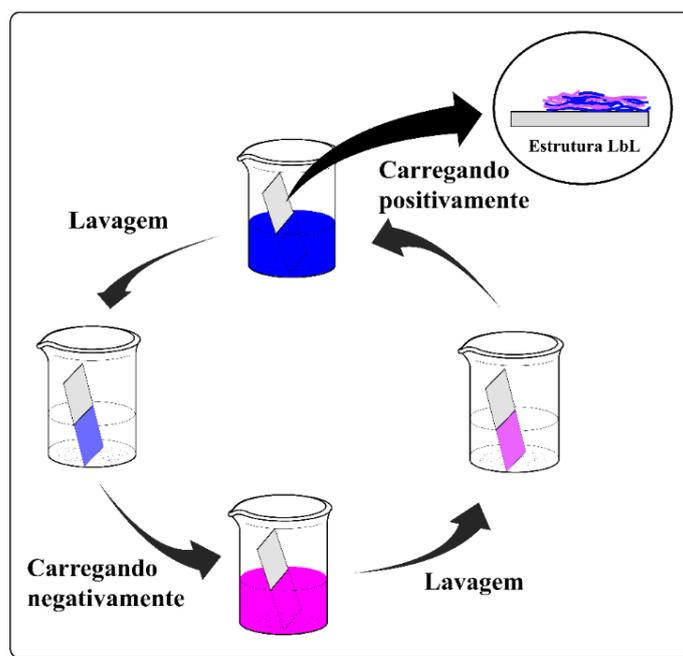


Figura 4 – Esquema de preparação dos filmes finos através da montagem de LbL por imersão. Adaptado da ref⁵¹.

Recentemente a técnica LbL vem sendo utilizada na modificação do substrato ITO com nanotubos de haloisita com ftalocianina de cobre e polietilenoimina (PEI) para a detecção de catecol⁵³. Além disso, a técnica tem sido empregada na modificação de membranas de filtração em difluoreto de polivinilideno hidrofílico (PVDF) com MoS₂ esfoliado e PEI na rejeição de metais tóxicos presentes na água⁵⁴ e na funcionalização das fibras de algodão com nanopartículas de Ag e ZnO para a fotodegradação do corante azul de metileno⁵⁵.

2.6 Técnicas voltamétricas

As técnicas voltamétricas se baseiam na medição de uma corrente elétrica resultante da aplicação de um potencial controlado entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência em uma célula eletroquímica. Tal corrente por ser de natureza faradaica, a qual envolve a transferência de elétrons entre espécies químicas (processo redox), ou não-faradaica, resultante do acúmulo de cargas na superfície do eletrodo (corrente capacitiva). A curva da corrente obtida vs. potencial aplicado é chamada voltamograma^{56,57}.

2.6.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas voltamétricas mais utilizadas, sendo uma excelente ferramenta para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos e obtenção de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas. Além disso, a VC pode ser usada para determinar o comportamento reversível ou irreversível de um par redox, o número de elétrons transferidos em uma oxidação ou redução, a constante de taxa de transferência eletrônica heterogênea (k^0), o mecanismo de reação, o coeficiente de difusão, entre outras informações⁵⁸.

Na VC, é empregado um sinal de excitação com formato de rampa de potencial. O potencial é aplicado em uma direção e, em seguida, na direção oposta para retornar ao valor inicial, como é mostrado na Figura 5. Os potenciais inicial e final e o número de ciclos podem ser ajustados de acordo com o experimento a ser realizado⁵⁹.

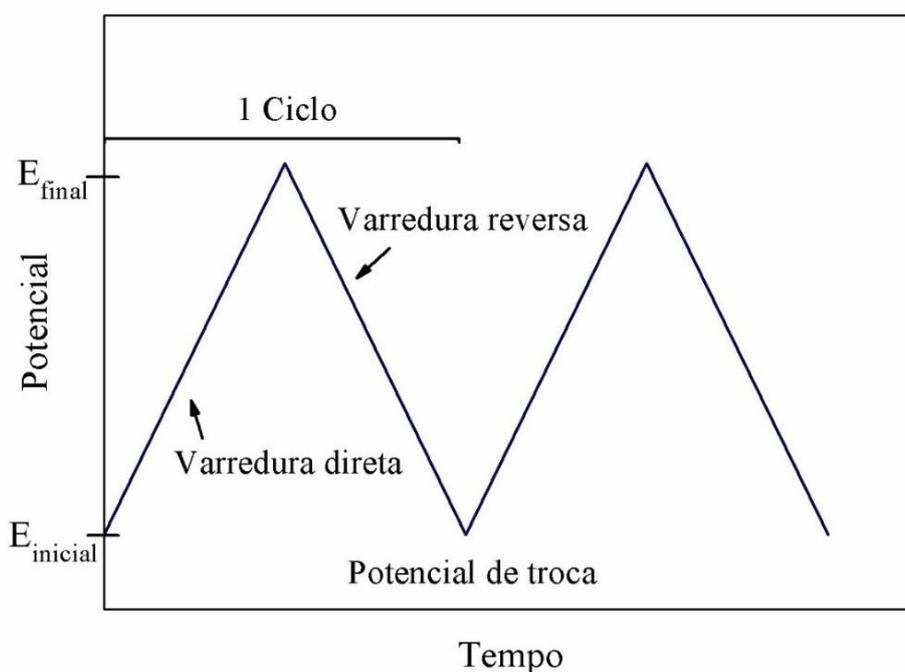


Figura 5 – Representação de um gráfico de aplicação do potencial vs. tempo (sinal de excitação) em voltametria cíclica. Adaptado da ref ⁵⁹.

Durante a varredura de potencial, a corrente resultante do potencial aplicado é utilizada para traçar o gráfico da corrente vs. potencial. A Figura 6 apresenta um voltamograma cíclico típico de um par redox reversível durante um único ciclo de potencial. Além disso, são mostrados a altura do pico anódico (I_{pa}), a altura do pico catódico (I_{pc}), o potencial de pico anódico (E_{pa}) e o potencial de pico catódico (E_{pc})⁵⁹.

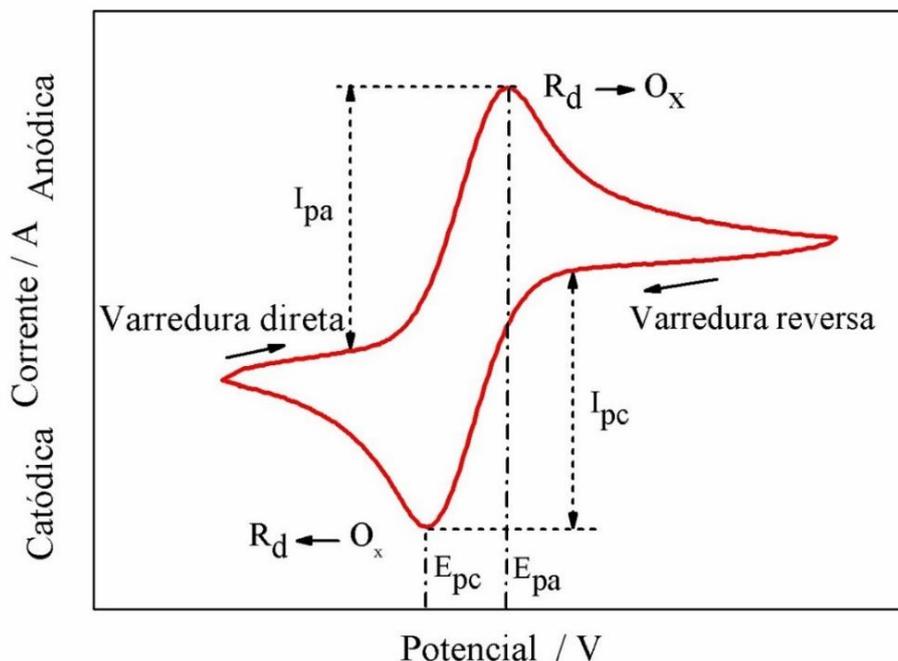


Figura 6 – Voltamograma cíclico de um processo redox reversível $O_x + ne^- \leftrightarrow R_d$. Adaptado da ref⁵⁹.

Um único ciclo é útil para determinar se uma espécie é eletroativa ou não. No entanto, o emprego de único ciclo pode não ser suficiente para definir a reversibilidade do par redox. A taxa de varredura, natureza e concentração do eletrólito podem afetar o resultado do experimento. Portanto, para definir a reversibilidade de um par redox é necessário um conjunto específico de condições experimentais. Considerando um processo reversível, a separação entre o potencial de pico anódico (ou de oxidação) e o potencial de pico catódico (ou de redução) é dada pela equação (4).

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \quad (4)$$

Onde ΔE_p é a variação de potencial entre os picos e n o número de elétrons envolvidos no processo durante a oxidação/redução⁵⁹.

No caso de uma reação eletroquímica controlada por difusão, em que o transporte de massa é muito mais lento que a transferência de carga, a equação de Randles-Sevcik, equação (5) pode ser utilizada para ajuste dos dados experimentais e assim permitir a determinação de parâmetros importantes, como o número de elétrons envolvidos no processo redox, área de superfície eletroativa do eletrodo e coeficiente de difusão da espécie redox.

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

Onde n é o número de elétrons, A é a área eletroativa do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), v é a taxa de varredura de potencial (V s^{-1}) e C é a concentração das espécies redox (mol cm^{-3}).

Para calcular esse último parâmetro em sistemas reversíveis, são realizadas varreduras de potencial com diferentes taxas. Os dados obtidos são plotados em um gráfico I_p vs. a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$), onde a inclinação da reta resultante será proporcional ao coeficiente de difusão. O resultado esperado para os sistemas reversíveis será um aumento linear com a $v^{1/2}$.

2.6.2 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (VPD) é uma técnica muito utilizada para determinar em nível de traço espécies químicas inorgânicas e orgânicas. A grande vantagem da VPD é a baixa corrente capacitiva, o que leva a alta sensibilidade. Na VPD cada pulso de potencial é fixo, de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é sobreposta a uma rampa de potencial linear aplicado ao eletrodo de trabalho em um instante antes do final da queda como é mostrado na Figura 7.

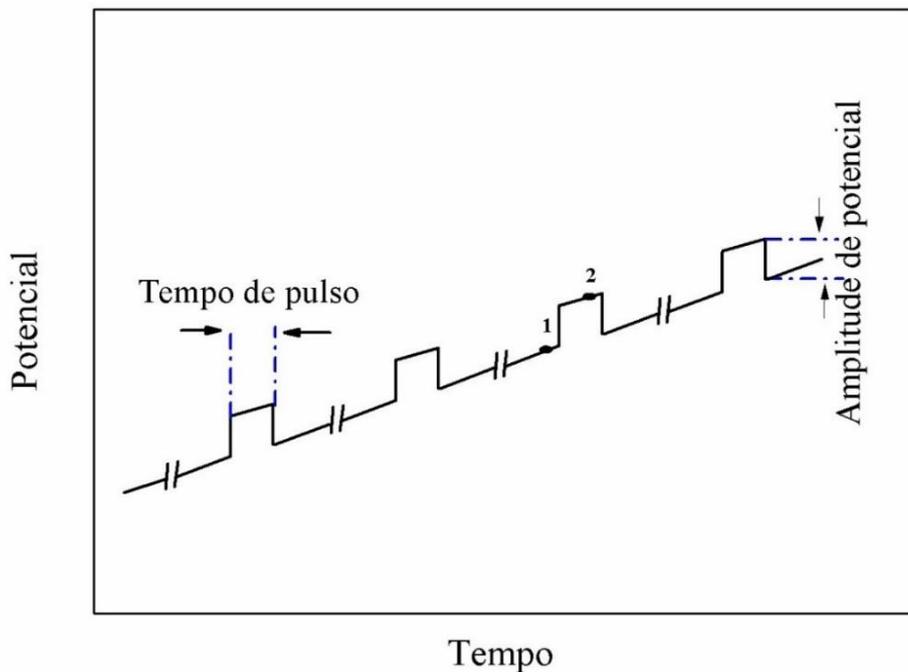


Figura 7 – Representação de um gráfico de aplicação de potencial vs. tempo na voltametria de pulso diferencial. Adaptado da ref ⁵⁹.

A corrente é medida em dois momentos: antes da aplicação do pulso (primeiro ponto) e após a aplicação do pulso (segundo ponto). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença de corrente é plotada em relação ao potencial aplicado. Tal procedimento reduz significativamente a fração da corrente total que é devida à capacitância. O voltamograma de pulso diferencial resultante consiste em picos de corrente, na qual a altura do pico é diretamente proporcional à concentração dos analitos investigados^{59,60}.

Nos últimos anos, devido suas vantagens em relação as outras técnicas voltamétricas, a VPD tem sido utilizada para a detecção de BPA com diferentes eletrodos de trabalho e em diferentes matrizes. No trabalho de M. Shruthi Vishwanath et al, detectou BPA na presença de catecol e hidroquina utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de cobre⁶¹. Já no trabalho de Kai-Ping Wang et al, detectou BPA em amostras reais de leite utilizando eletrodos de carbono vítreo (GCE) revestido com grafeno dopado com iodo (I-RGO)⁶².

2.7 Impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica eficiente para avaliar a contribuição das diferentes interfaces eletroquímicas para o mecanismo de reação redox. A impedância refere-se a uma variável física que investiga as características da resistência de um circuito elétrico na presença de uma corrente alternada aplicada à célula^{59,63}.

As transformações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo-solução podem ser modeladas usando os componentes de um circuito elétrico equivalente, tais como: a resistência ôhmica, capacitância, elemento de fase constante e impedância de Warburg (W). Os circuitos equivalentes são ferramentas úteis para aproximar dados de impedância experimental, pois fornecem boas descrições de componentes de impedância em paralelo e/ou em série⁶³.

O circuito de Randles é usado mais comumente para eletrodos imersos em eletrólitos, pois nele são incluídos a capacitância de dupla camada (C_{DL}), a resistência ôhmica da solução eletrolítica (R_s), a resistência de transferência de carga (R_{CT}) e a impedância de Warburg (W) resultante da difusão de íons da solução para a superfície do eletrodo^{59,63}. Esse circuito é representado na Figura 8.

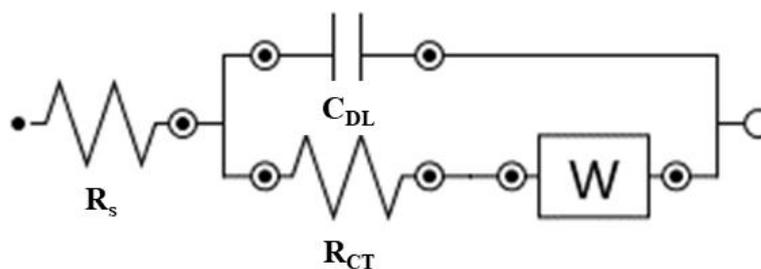


Figura 8 – Circuito de Randles. Adaptado da ref⁶⁴

A espectroscopia de impedância envolve a aplicação de um potencial excitação alternando de pequena amplitude (em uma frequência ω) à célula eletroquímica e a medição da resposta de corrente. O espectro de impedância faradaico resultante, conhecido como diagrama de Nyquist, corresponde a dependência do número imaginário e do número real que contém informações sobre a interface eletrificada e a reação de transferência de elétrons. O diagrama de Nyquist geralmente inclui uma região semicircular situada no eixo seguida por uma linha reta. A porção semicircular, observada na região de alta frequência, corresponde ao processo limitado por transferência de elétrons, enquanto a linha reta característica na baixa frequência, representa o processo limitado por difusão. Esses espectros podem ser utilizados para extrair informações da cinética de transferência de elétrons quanto as características difusionais. Além disso, em casos de processos de transferências de carga muito rápido, o espectro de impedância inclui apenas a parte linear, enquanto em processo de transferências de elétrons muito lento são caracterizados por uma grande região semicircular, na qual o diâmetro do semicírculo é igual a resistência de transferência de elétrons⁵⁸.

3 Objetivo

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização estrutural de filmes de dissulfeto de molibdênio visando à aplicação em sensores eletroquímicos na detecção de BPA.

3.2 Objetivos específicos

- Esfoliar dissulfeto de molibdênio maciço e obter suspensões aquosas estáveis das nanofolhas;
- Avaliar a estabilidade da dispersão coloidal por medidas de potencial zeta (ζ) e diâmetro hidrodinâmico (DH);
- Caracterizar a estrutura e morfologia das nanofolhas de 2H-MoS₂ por espectroscopias de absorção no UV-Vis e Raman, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão;
- Modificar eletrodos de vidro condutor (ITO) com filmes automontados do 2H-MoS₂ esfoliado;
- Caracterizar a estrutura e a morfologia dos filmes por espectroscopias de absorção no UV-Vis, Raman e de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia eletrônica de varredura e de força atômica;
- Estudar o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Adicionar, por eletrodeposição, nanopartículas de ouro e avaliar sua influência sobre a atividade catalítica dos eletrodos modificados;
- Otimizar os parâmetros de voltametria de pulso diferencial para a detecção de BPA com os eletrodos modificados; e,
- Validar a metodologia desenvolvida para a determinação de BPA.

4 Materiais e métodos

4.1 Reagentes e materiais

Na parte experimental foram utilizados reagentes de grau analítico (P.A) e sem purificação adicional. A Tabela 1 lista os nomes na ordem alfabética e as fórmulas químicas dos reagentes utilizados, sua pureza/massa molar e especifica o fabricante.

Tabela 1 – Nome, fórmula química, pureza/massa molar e fabricante utilizados na parte experimental

Reagentes	Fórmula química	Pureza/Massa molar média*	Fabricante
Acetaminofeno	C ₈ H ₉ NO	99%	Sigma-Aldrich
Acetato de sódio	CH ₃ COONa	99,0%	Sigma-Aldrich
Acetonitrila	CH ₃ CN	99%	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	99,7%	Vetec-Sigma
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	99%	Merck
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	38,0%	Dinâmica
Ácido cloroáurico	HAuCl ₄ . 3H ₂ O	99,9%	Sigma-Aldrich
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	85,0%	Sigma-Aldrich
Ácido nítrico	HNO ₃	70,0%	Proquimios
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95,0%	Dinâmica
Ácido úrico	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	98%	Merck
Álcool etílico	C ₂ H ₆ O	99,8	Sigma-Aldrich
Bisfenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	97,0%	Sigma-Aldrich
Bisfenol S	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	98%	Sigma-Aldrich
Brometo de sódio	NaBr	99%	Sigma-Aldrich

Carbonato de potássio	K_2CO_3	99%	Riedel-de Haën
Cloridrato de 3-hidroxitiramina (dopamina)	$C_8H_{11}NO_3$	99%	Sigma-Aldrich
Dissulfeto de molibdênio	MoS_2	99,0%	Sigma-Aldrich
Ferricianeto de potássio	$K_3[Fe(CN_6)]$	99,0%	Vetec-Sigma
Ferrocianeto de potássio	$K_4[Fe(CN_6)]$	98,5%	Sigma-Aldrich
Fluoreto de sódio	NaF	96%	Carlo Erba
Fosfato dibásico de sódio	Na_2HPO_4	99,0 %	Sigma-Aldrich
Fosfato monobásico de potássio	KH_2PO_4	99,0%	Vetec-Sigma
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	99%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio	NH_4OH	28-30%	Vetec-Sigma
Hidróxido de sódio	$NaOH$	28-30%	Vetec-Sigma
Iodeto de sódio	NaI	99%	Merck
Iodeto de sódio	NaI	99%	Sigma-Aldrich
L-Tirosina	$C_9H_{11}NO_3$	97%	Sigma-Aldrich
Nitrato de sódio	$NaNO_3$	99%	Vetec-Sigma
Nitrito de sódio	$NaNO_2$	99%	Sigma-Aldrich

PDAC – Poli(dialildimetil amônio)	$C_8H_{16}ClN)_n$	20% em água / 450.000 g mol ⁻¹	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	35,0%	Neon
Potassium carbonate	K_2CO_3	99%	Riedel-de Haën
PSS – poli (estireno sulfonato de sódio)	$(C_8H_7NaO_3S)_n$	70.000 g mol ⁻¹	Sigma-Aldrich

*massa molar média para os polímeros

Para o preparo das soluções/suspensões foi utilizado a água ultrapura do tipo 1 (resistividade 18MΩ.cm), produzida por um purificador Millipore Mili-Q Direct8 da Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ–UnB).

As soluções utilizadas nos experimentos foram:

- NH_4OH (0,1 mol L⁻¹): 1,28 mL de NH_4OH 30% para 100 mL de solução.
- $NaOH$ (1,0 mol L⁻¹): 1,99 g de $NaOH$ para 50 mL de solução.
- PDAC (1,0 g L⁻¹): 0,5 g de PDAC para 100 mL de solução.
- PSS (1,0 g L⁻¹): 0,25 g de PSS para 50 mL de solução.
- H_3PO_4 (1,0 mol L⁻¹): 3421,2 µL de H_3PO_4 85% para 50 mL de solução.
- Tampão PBS (0,1 mol L⁻¹, pH 6,0): foi preparado com a mistura de 7,098 g de Na_2HPO_4 e 6,8045 g de KH_2PO_4 para 250 mL de solução. Para o ajuste do pH, foi utilizada a solução de H_3PO_4 1,0 mol L⁻¹.
- Tampão acetato (0,1 mol L⁻¹, pH 6,0): preparado com a mistura de 2,868 mL de $C_2H_4O_2$ e 4,1430 g de CH_3COONa para 500 mL de solução. Para o ajuste do pH, foi utilizada a solução de $NaOH$ 1,0 mol L⁻¹.
- Tampão RB (0,1 mol L⁻¹, pH 3 a 7): preparado com a mistura de 1,545 g de H_3BO_3 , 1,434 mL de $C_2H_4O_2$ e 1,710 mL de H_3PO_4 para 500 mL de solução. Para o ajuste do pH, foi utilizada a solução de $NaOH$ 1,0 mol L⁻¹.
- $HAuCl_4$ (5×10^{-4} mol L⁻¹): foi preparado com 2,77 mL da solução de ácido cloroáurico (3 g L⁻¹) para 50 mL de solução.

- Solução de ferricianeto/ferrocianeto de potássio (1×10^{-3} mol L⁻¹, pH 6,0): foi preparado com 33,25 mg de K₃[Fe(CN)₆] e 37,39 mg de K₄[Fe(CN)₆] para 100 mL do tampão RB (0,1 mol L⁻¹) e pH 6,0.
- Padrão BPA ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹): 0,12 g de BPA em 10 mL de etanol e posteriormente foi diluído até 50 mL de solução.
- Cátions inorgânicos (0,125 mol L⁻¹): 0,851 g de AlCl₃; 0,722 g de CaCl₂; 0,878 g de ZnCl₂; 0,595 g de MgCl₂; 81,72 g de FeCl₃ .6 H₂O para 50 mL de solução.
- Ânions inorgânicos (0,125 mol L⁻¹): 0,281 g de NaF; 0,754 g de NaBr; 0,804 g de K₂CO₃; 0,541 g de NaNO₃ para 50 mL de solução.
- NaI (0,125 mol L⁻¹): 0,189 g de NaI para 10 mL de solução.
- NaNO₂ (0,125 mol L⁻¹): 0,1316 g de NaNO₂ para 10 mL de solução.
- Acetaminofeno (0,125 mol L⁻¹): 0,198 g de C₈H₉NO em 1,0 mL de etanol e diluiu-se para 10 mL de solução.
- Ácido úrico (0,125 mol L⁻¹): 0,2123 g de C₅H₄N₄O₃ em 1,0 mL de etanol e diluiu-se para 10 mL de solução.
- Ácido ascórbico (0,125 mol L⁻¹): 0,222 g de C₆H₈O₆ para 10 mL de solução.
- Bisfenol S (0,125 mol L⁻¹): 0,319 g de BPS em 1,0 mL de etanol e diluiu-se para 10 mL de solução.
- CuSO₄ (0,125 mol L⁻¹): 0,312 g de CuSO₄ para 10 mL de solução.
- Dopamina (0,125 mol L⁻¹): 0,239 g de C₈H₁₁NO₃ em 1,0 mL de etanol e diluiu-se para 10 mL de solução.
- Glicose (0,125 mol L⁻¹): 0,234 g de C₆H₁₂O₆ para 10 mL de solução.
- L-tirosina (0,125 mol L⁻¹): 0,2264 g de C₉H₁₁NO₃ para 25 mL de solução.

4.2 Limpeza dos substratos

Lâminas de ITO (resistividade: 15 ohm.quadrado) retangulares (1 mm x 9 mm x 20 mm) foram esfregadas manualmente com detergente neutro com o auxílio de luvas de látex. Em seguida, as lâminas foram transferidas para um béquer contendo água e detergente neutro e então mantidas em banho ultrassônico (80 W) por 20 minutos. Depois disso, as lâminas foram enxaguadas com água ultrapura até a remoção total do detergente. Após o enxague, o béquer contendo as lâminas foi completado com água ultrapura e mantido em banho ultrassônico por mais 20 minutos. Depois de todo o processo de limpeza, as lâminas foram armazenadas em um tubo Falcon com água ultrapura e mantidas na geladeira até a deposição dos filmes.

Os substratos de quartzo retangulares (10 mm x 20 mm) foram limpos de acordo com as seguintes etapas: (i) imersão em solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) por 20 minutos, (ii) enxágue com água ultrapura, (iii) imersão em solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1) a 70°C por 30 minutos, (iv) enxágue com água ultrapura. Após a limpeza, os substratos foram armazenados em um tubo Falcon com água ultrapura e mantidos na geladeira até a deposição dos filmes. Os substratos de quartzo limpos foram utilizados para o acompanhamento do crescimento dos filmes através da espectroscopia UV-Vis.

4.3 Preparo da suspensão de 2H-MoS₂

A dispersão de 2H-MoS₂ esfoliado foi obtida por sonicação de 0,4 g de MoS₂ (pó) em 100 mL de solução de hidróxido de amônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 11). Foi utilizado um sonicador de ponteira Branson 450 por 3 h em modo pulsado (1 s ligado, 1 s desligado) a 120 W, de acordo com o procedimento adaptado descrito na literatura²⁷. Durante a sonicação foi utilizado uma caixa isoladora de som da marca Soni-Tech. Após a sonicação, a suspensão resultante foi centrifugada a 10.000 rpm durante 10 min para remoção de eventuais agregados. A Figura 9 mostra a suspensão de 2H-MoS₂ obtida após a centrifugação e coleta do sobrenadante. Para a determinação da concentração foi utilizada a gravimetria, em que foram adicionados 5 mL da suspensão pronta a um cadinho de porcelana limpo, seco e já pesado. Em seguida foi deixado na estufa durante 24 horas e logo após percorrido o tempo, o cadinho foi colocado em um dessecador para atingir a temperatura ambiente. Depois de atingir a temperatura ambiente foi pesado. Com o valor obtido da diferença entre as massas do cadinho limpo e com suspensão de 2H-MoS₂ seca, foi calculado a concentração da suspensão. O valor encontrado foi ajustado para $0,3 \text{ g L}^{-1}$.



Figura 9 – Suspensão de 2H-MoS₂ após a centrifugação e coleta do sobrenadante.

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Espectroscopia Raman

Para a obtenção dos espectros Raman, foi utilizado um espectrômetro Raman InVia (Renishaw), com detector CCD e uma rede de difração de 1200 linhas/mm localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB. Foi utilizado um laser de excitação de HeNe (Renishaw) com emissão de 632,8 nm e potência máxima de 16,5 mW. Para a análise das amostras foi empregado uma faixa espectral de 100 a 1800 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} . Foi aplicado 10 % da potência do laser para as amostras de MoS_2 maciço e MoS_2 em suspensão e 50 % da potência para as amostras com o filme. Em todas as situações foram utilizados três segundos de interação.

4.4.2 Difratometria de raios X

A amostra de MoS_2 em pó (maciço) foi caracterizada com um difratômetro Bruker modelo D8, com fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 15 mA e velocidade de varredura a 2,00° min^{-1} , com 2θ variando de 5 a 80°. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ-UnB).

4.4.3 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis das suspensões dos nanomateriais e filmes foram obtidos por um espectrofotômetro Varian CARY 5000 na faixa de 200 nm a 800 nm com resolução 0,1 nm e velocidade de varredura 10 nm s^{-1} , localizado na CAIQ – UnB.

4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), as micrografias foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JSM – 2100 (200 KeV). A dispersão foi depositada sobre uma tela de cobre revestida com filme de carbono, e seca a temperatura ambiente.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e os espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras foram realizadas no equipamento de marca e modelo *Tescan Amber -X* – 15 kV com sonda de energia dispersiva acoplada ao microscópio de marca e modelo *Oxford Instruments Ultim Max 100*. As amostras foram recobertas com carbono como elemento condutor. As análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal de Goiás – UFG.

4.4.6 Diâmetro hidrodinâmico (DH) e Potencial Zeta (ζ)

Para a caracterização das nanopartículas em suspensão foram avaliados os parâmetros de diâmetro hidrodinâmico e potencial *zeta*. Para a análise da amostra foi utilizado um equipamento de espalhamento dinâmico da luz, modelo Zetasizer Nano ZS90 da Malvern Instruments®, localizado no Laboratório de Tecnologia de Medicamentos, Alimentos e Cosméticos (LTMAC) da Faculdade de Ciências da Saúde – UnB. Para a realização das medidas, 50 μL da suspensão foram diluídos em 1000 μL de solução aquosa de hidróxido de amônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em uma cubeta de poliestireno com 1,0 cm de caminho óptico. Para cada amostra foram realizadas três medidas de tamanho e índice de polidispersão (PDI – do inglês, *Poly Dispersity Index*). Os dados foram coletados a 25 °C e tratados com o programa Zetasizer 7.12®.

Para determinação do potencial *zeta* foi utilizada a mesma suspensão coloidal preparada para a medida do tamanho das partículas. Um volume de 1000 μL foi transferido para uma célula eletroforética e as medidas foram realizadas utilizando o mesmo aparelho (*Zetasizer Nano ZS90*), alterando a configuração do modo *size* para o modo *zeta*. Os dados foram coletados a uma temperatura de 25 °C e tratados no programa *Zetasizer 7.12*®.

4.4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi utilizada para caracterizar a morfologia da superfície dos filmes preparados. O equipamento utilizado foi o microscópio de força atômica da marca Bruker Dimension ICON; silicon tips, cantiléver spring constant 40 N m^{-1} , localizado no laboratório do Instituto de Física da USP – São Carlos. As imagens foram analisadas utilizando o *software Nanoscope Analysis*.

4.4.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X dos filmes foi realizada em um espectrômetro *Scienta-Omicron ESCA+* equipado com monocromador e fonte de raios X Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) localizado no Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACa) do Instituto de Física da USP – São Carlos.

Os dados obtidos foram tratados usando o *software Casa XPS*. Para a quantificação dos elementos, o espectro foi calibrado usando uma linha C1s (284,8 eV) adsorvido na superfície da amostra. Além disso, foram realizados ajustes por gaussianas e deconvoluções.

4.4.9 Deposição dos filmes via LbL e preparação dos eletrodos quimicamente modificados

Os filmes nanoestruturados foram preparados pela técnica camada por camada (LbL) por meio de interação eletrostática. A deposição foi realizada sobre a superfície dos substratos de quartzo e ITO previamente limpos, conforme descrito anteriormente. Foram utilizadas as soluções de PDAC (1 g L^{-1} e pH 8) e PSS (1 g L^{-1} , pH 6) e a suspensão de MoS_2 ($0,30 \text{ g L}^{-1}$ e pH 11). Todo o processo de deposição foi realizado manualmente e a temperatura ambiente.

A deposição dos filmes seguiu as etapas ilustradas esquematicamente na Figura 10a e descritas a seguir: (i) imersão do substrato na solução do material catiônico (PDAC) por 3 min; (ii) enxágue do substrato-PDAC em solução aquosa de hidróxido de amônio, pH 11, sob agitação magnética por 20 s; (iii) secagem do substrato-PDAC com jato de ar comprimido; (iv) imersão do substrato-PDAC na solução de 2H- MoS_2 (ou PSS) por 3 min; (v) enxágue do substrato-PDAC/2H- MoS_2 (ou PSS) em solução aquosa de hidróxido de amônio, pH 11, sob agitação magnética por 20 s; e (vi) secagem do substrato-PDAC/2H- MoS_2 (ou PSS) com jato de ar comprimido. O ciclo representado produziu uma bicamada e a sequência foi repetida para obter filmes/eletrodos com número de bicamadas (n) variado, conforme mostrado na Figura 10b. Para fins de comparação, foram produzidos filmes PDAC/2H- MoS_2 e PDAC/PSS, cujas arquiteturas são descritas na Tabela 2.

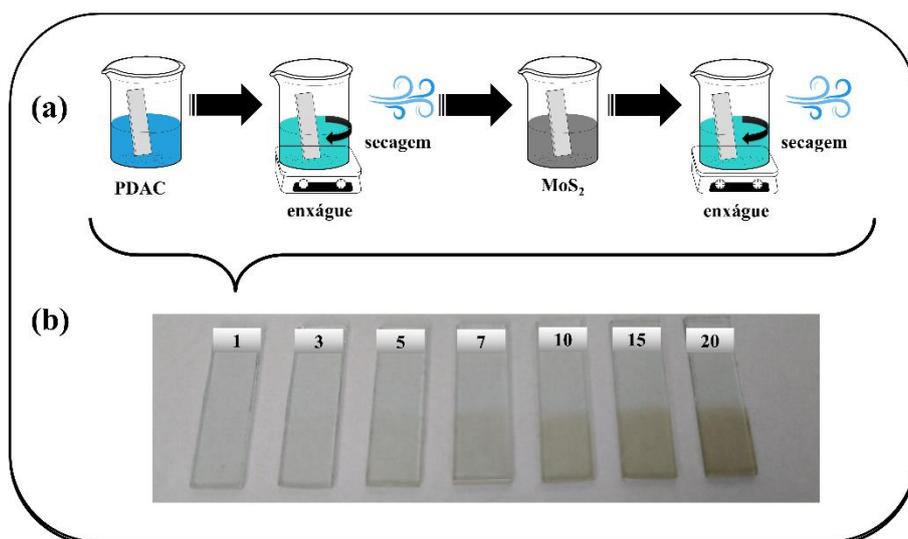


Figura 10 – (a) Ilustração esquemática da técnica LbL para deposição dos filmes PDAC/2H- MoS_2 . (b) (n) número de bicamadas depositadas $n = 1, 2, 3, 7, 10, 15$ e 20 .

4.4.10 Eletrodeposição de ouro e caracterização eletroquímica

A eletrodeposição de ouro e as caracterizações eletroquímicas foram conduzidas com um potenciostato-galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204, em uma célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de trabalho: ITO sem filme e com filme, eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: fio de Pt), como mostra a Figura 11a.

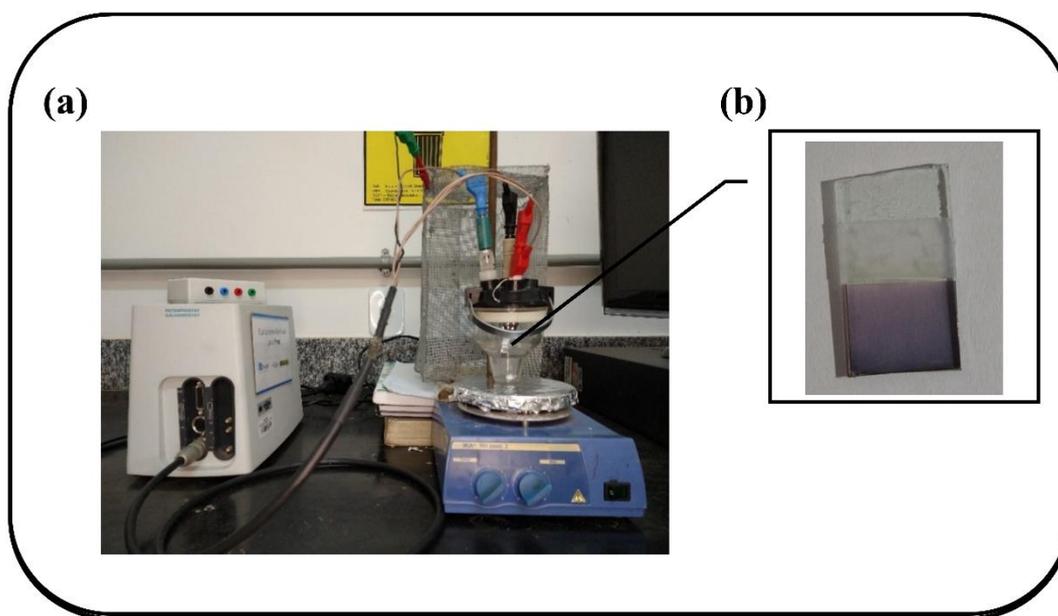


Figura 11 – (a) Potenciostato-galvanostato e célula eletroquímica (b) Eletrodo ITO modificado com filme (PDAC/MoS₂) após 4 ciclos de eletrodeposição de ouro.

Para a eletrodeposição de ouro, os eletrodos de ITO sem filme e ITO modificados com filmes LbL foram imersos em 25 mL de solução do ácido cloroáurico (HAuCl₄) 0,5 mmol L⁻¹ e pH 3,0 contida na célula eletroquímica. Após a estabilização de 5 s, foi utilizada a VC com potenciais inicial e final (vs Ag/AgCl) de +1,0 V, potencial de vértice inferior de -0,20 V e taxa de varredura de 10 mV s⁻¹. A Figura 11b mostra o eletrodo ITO modificado com filme (PDAC/MoS₂) após 4 ciclos de eletrodeposição de ouro. Esse procedimento foi adaptado da referência⁶⁵.

Para a seleção inicial dos eletrodos de trabalho para a detecção de BPA, foi utilizada a técnica de VPD com faixa de potencial de 0,00 a 1,00 V, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 50 ms. A solução tampão fosfato (PBS) 0,1 mol L⁻¹ pH 6 foi utilizada como eletrólito de suporte.

As otimizações das condições experimentais para a determinação de BPA foi realizada por VPD, sendo utilizados como eletrólitos a solução tampão (PBS) 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0; tampão

acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0 e tampão RB 0,1 mol L⁻¹ pH de 3,0 a 7,0. Todas as leituras da corrente de oxidação do BPA foram realizadas em triplicatas. O código do eletrodo, os filmes preparados pela técnica LbL, o número de bicamadas (n) e número de ciclos de eletrodeposição de ouro (m) são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Código e descrição dos filmes e eletrodos

Código	Descrição
ITO sem filme	Eletrodo de ITO sem modificação
ITO/mAu	Eletrodo de ITO (m = números de ciclos de ouro eletrodepositados)
ITO/4Au	Eletrodo de ITO com 4 ciclos de eletrodeposição de ouro
(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₀	filme com 10 bicamadas de (PDAC/2H-MoS ₂)
ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	Eletrodo de ITO com 15 bicamadas de (PDAC/2H-MoS ₂) e 4 ciclos de eletrodeposição de ouro
ITO(PDAC/2H-MoS ₂) _n /mAu	Eletrodo de ITO com número de bicamadas e ciclos de ouro eletrodepositados variados
(PDAC/PSS) ₁₀	Filme com 10 bicamadas de (PDAC/PSS)
ITO(PDAC/PSS) ₁₀ /3Au	Eletrodo de ITO com 10 bicamadas e 3 ciclos de eletrodeposição de ouro

Para a determinação dos processos redox dos eletrodos modificados, ITO sem filme, ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e o (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC) com taxa de varredura de 50 a 300 mV s⁻¹. A espectroscopia de impedância eletroquímica na presença do par redox Fe(CN)₆^{-3/4} (1,00 mmol L⁻¹) foi realizada com potencial de 0,21 V e com o analito BPA (50 µmol L⁻¹) com potencial de 0,72 V. Foi utilizada a solução tampão RB (Britton Robinson) 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0 como eletrólito.

4.4.11 Preparo de amostras reais com BPA

Amostra de resina + fibra de vidro (compósito) da caixa d'água foi coletado em uma loja de materiais para construção no município de Uruaçu, Goiás – Brasil. A extração de BPA na amostra foi realizada de acordo com procedimento adaptado da literatura^{66,67}. Inicialmente, 1,64 g do compósito foram cortados em pequenos pedaços e adicionado em 5 mL de etanol 99%. Toda a mistura foi agitada e colocada em banho ultrassônico por uma hora em temperatura

ambiente. Em seguida, a mistura foi filtrada com uma membrana de nylon (0,45 μm) e acondicionada em *vials* de 2 mL.

A amostra da água foi coletada no Lago Serra da Mesa no município de Uruaçu, Estado de Goiás – Brasil (14°30'58.0"S 49°02'41.4"W) conforme indicado na Figura 12. As amostras foram mantidas refrigeradas a 5 °C, em frasco esterilizado até a sua utilização.

Para o estudo do efeito matriz, a amostra da água do lago foi filtrada com uma membrana de nylon (0,45 μm) e em seguida foi usada para preparar uma solução RB 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0. Foram dissolvidos 0,310 g de ácido bórico, 0,188 mL de ácido acético e 0,345 mL de H₃PO₄ em 50 mL de água. Logo em seguida o pH foi ajustado com a solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e na sequência a solução foi diluída para 100 mL.

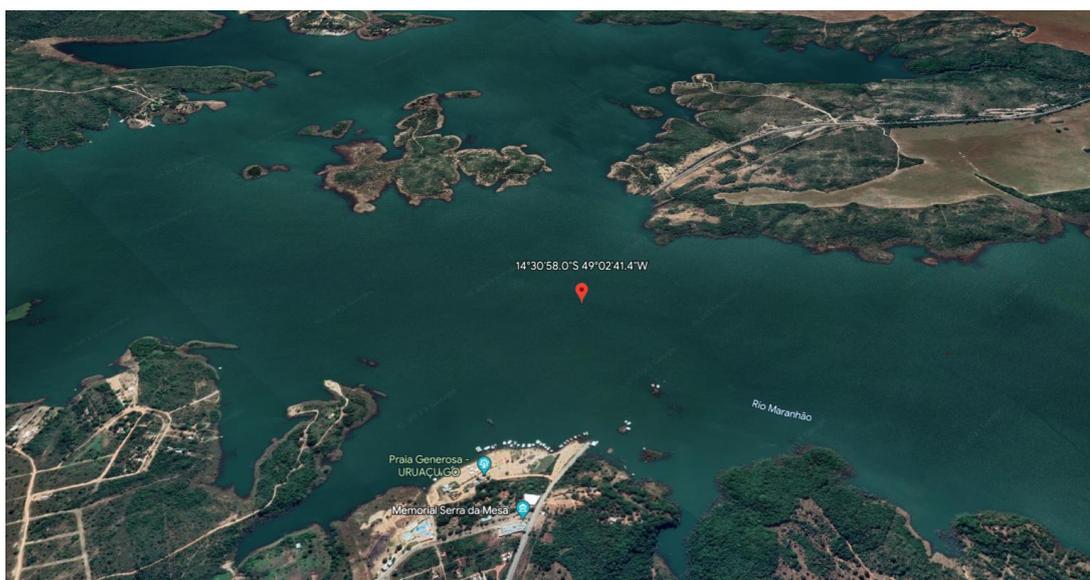


Figura 12 – Localização geográfica da amostragem da água do Lago

4.4.12 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV (HPLC/UV)

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada como método de referência para a validação do método. Para este experimento foi utilizado um cromatógrafo marca e modelo (PerkinElmer, Flexar) com detector UV-vis (DAD, Flexar PDA), localizado na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) – UnB.

Foi utilizado uma coluna Phenomenex (5 μm ; C18 - 200 x 4,6 mm) em fluxo de 1,0 mL min⁻¹. Para a fase móvel, foi empregada uma mistura de acetonitrila e água ultrapura na proporção 60:40 com 20 min de banho ultrassônico⁶⁸. Além disso, o detector UV foi programado para 230 nm.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização do MoS₂ maciço

Serão apresentadas a seguir as caracterizações da estrutura cristalina, o tamanho e a morfologia do 2H-MoS₂ maciço. Em alguns casos, as propriedades físicas foram avaliadas por mais de uma técnica ou por técnicas combinadas. Desta forma, auxilia a discussão dos resultados buscando uma melhor elucidação dos dados obtidos.

5.1.1 Difratometria de raios X

O difratograma de raios X apresentado na Figura 13 mostra diferentes picos de difração: $2\theta = 14,4^\circ$; $32,7^\circ$; $39,6^\circ$; $44,3^\circ$; $49,8^\circ$ e $60,2^\circ$. O padrão dos picos está de acordo com a estrutura da molibdenita (2H-MoS₂)⁶⁹⁻⁷¹.

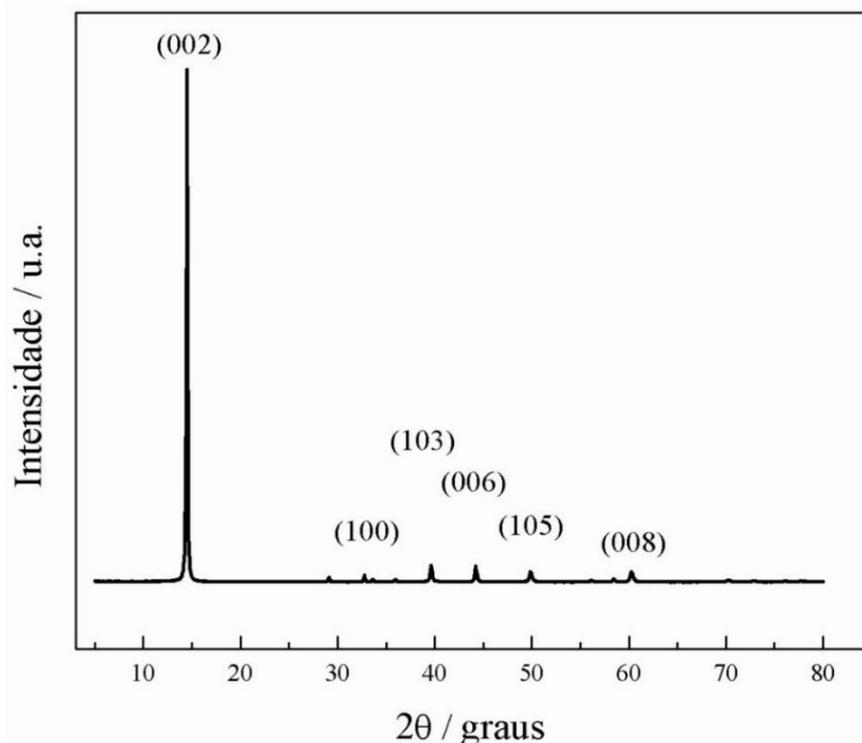


Figura 13 – Difratograma de raios X do 2H-MoS₂ maciço.

A distância interplanar perpendicular aos planos (002) foi calculada por meio da equação de Bragg, equação (6):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6)$$

Na equação 3, n indica a ordem de difração, λ representa o comprimento de onda da fonte de raios X (Cu-K α , 1,54184 Å), d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração. O valor

encontrado é 0,611 nm. O tamanho médio dos cristalitos (D_{DRX}) foi determinado por meio da equação de Scherrer, equação (7):

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Na equação 7, k é a constante de proporcionalidade relativa à forma esférica da partícula com valor igual a 0,9; λ é o comprimento de onda da radiação Cu-K α (1,54184Å); β é o resultado da diferença entre a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração mais intenso (B) e a largura específica do cristal padrão feito de silício (b) que pode ser representado por $\sqrt{B^2 - b^2}$; θ é o ângulo de difração de Bragg. Neste estudo foi utilizado a reflexão do plano (002). O valor encontrado é 207 nm. Estes resultados indicam que o material apresenta uma estrutura em multicamadas. Se os materiais fossem finos ou em monocamada, não apresentariam sinais ou picos, devido à falta de interferência construtiva dos planos cristalinos alinhados^{70,72}.

5.1.2 Espectroscopia Raman

A Figura 14 apresenta o espectro Raman obtido do MoS₂ *maciço* em pó na região de 100 a 900 cm⁻¹. Foi utilizado um comprimento de onda de 632,8 nm que favorece a identificação dos picos e bandas típicos do 2H-MoS₂, pois esse comprimento de onda está em ressonância com a energia de absorção eletrônica do material^{73,74}.

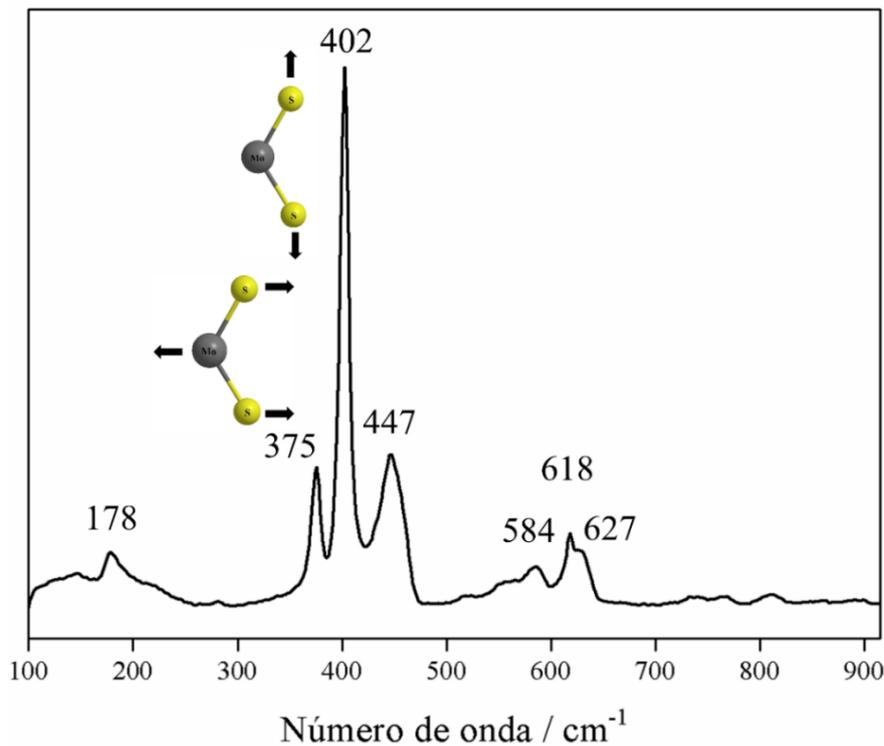


Figura 14 – Espectro Raman do MoS₂ maciço em pó usando um comprimento de onda de 632,8 nm.

O espectro contém, pelo menos, seis bandas. De acordo com a literatura, a banda em 375 cm⁻¹ é atribuída ao modo de vibração no plano E_{2g}¹(Γ), enquanto que a banda em 402 cm⁻¹ é atribuída ao modo de vibração fora do plano (A_{1g}) das ligações S-Mo-S, conforme ilustrado pelas estruturas inseridas no espectro. Ambos os átomos de S se deslocam em relação ao átomo de Mo fixo e posicionado com fases opostas um do outro^{18,21,75,76}. A banda em 178 cm⁻¹ pode ser atribuída aos modos vibracionais de simetria A_{1g}(M) – LA(M), em que LA(M) corresponde ao fônon longitudinal acústico no ponto M da primeira zona de Brillouin, que é ativo em condição ressonante^{77,78}. O mesmo aparece em 447 cm⁻¹. É possível estimar o número de camadas do MoS₂ maciço por meio da diferença em número de onda (energia) entre as posições das bandas E_{2g}¹(Γ) e (A_{1g})^{28,76,79}. De acordo com a literatura, essa diferença é maior ou igual a 25 cm⁻¹ quando o MoS₂ está na forma maciça (com muitas camadas, em geral acima de 10). A diferença encontrada no presente material foi de ≈ 27 cm⁻¹ que corresponde uma estrutura maciça, com muitas camadas^{28,76,79}.

5.2 Caracterização da suspensão

Serão apresentados os resultados da morfologia, distribuição de tamanhos e carga superficial das partículas de 2H-MoS₂ suspensas, obtidas após esfoliação em fase líquida do MoS₂ maciço.

5.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 15 mostra as micrografias das partículas de 2H-MoS₂ em baixa e alta resolução, a imagem do SAED e o espectro EDS.

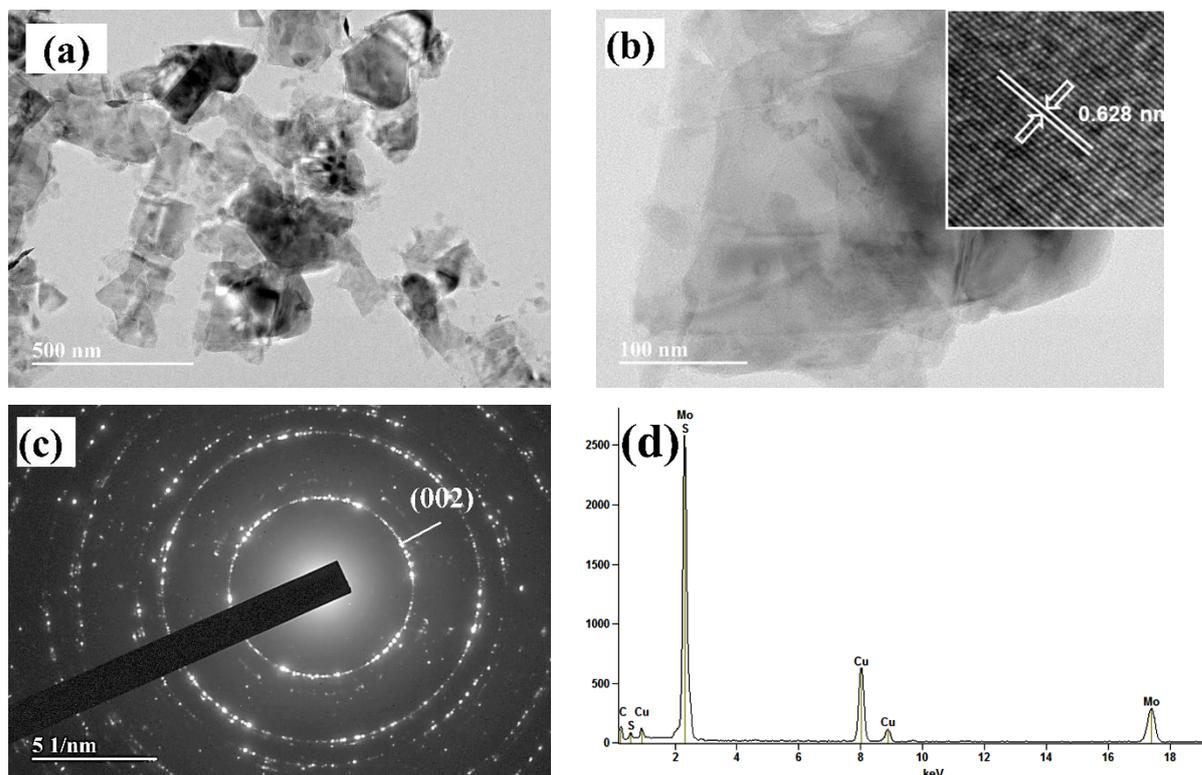


Figura 15 – (a) Micrografias eletrônicas de transmissão da suspensão de 2H-MoS₂, (b) Micrografia de alta resolução da folha de 2H-MoS₂, (c) Padrão de difração de elétrons do 2H-MoS₂ esfoliado e (d) Espectro de EDS do 2H-MoS₂ em suspensão.

As micrografias revelam que o material foi esfoliado, produzindo nanofolhas, transparentes e com dimensão lateral máxima da ordem de 100 nm a 200 nm, como mostra na Figura 15a. A distribuição de tamanhos foi posteriormente determinada por espalhamento de luz, conforme será mostrada mais adiante, e que indica um valor próximo desse. O espaçamento de 0,628 nm, destacado na imagem de alta resolução da Figura 15b, corresponde à distância interplanar perpendicular ao empilhamento dos planos (002) e é bastante próximo do valor determinado pela equação de Bragg (0,611 nm) a partir dos dados de difração de raios X. O padrão de difração de elétrons indicou que os planos cristalinos foram conservados durante a

esfoliação e também sua policristalinidade como é mostrado na Figura 15c. O EDS, Figura 15d, indicou a presença de Mo e S na estrutura do material esfoliado, assim como a presença do cobre constituinte do porta amostra.

5.2.2 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

A Figura 16 mostra os espectros de absorção na região UV-Vis da suspensão de 2H-MoS₂ com diferentes concentrações e a curva analítica com a equação da reta de ajuste.

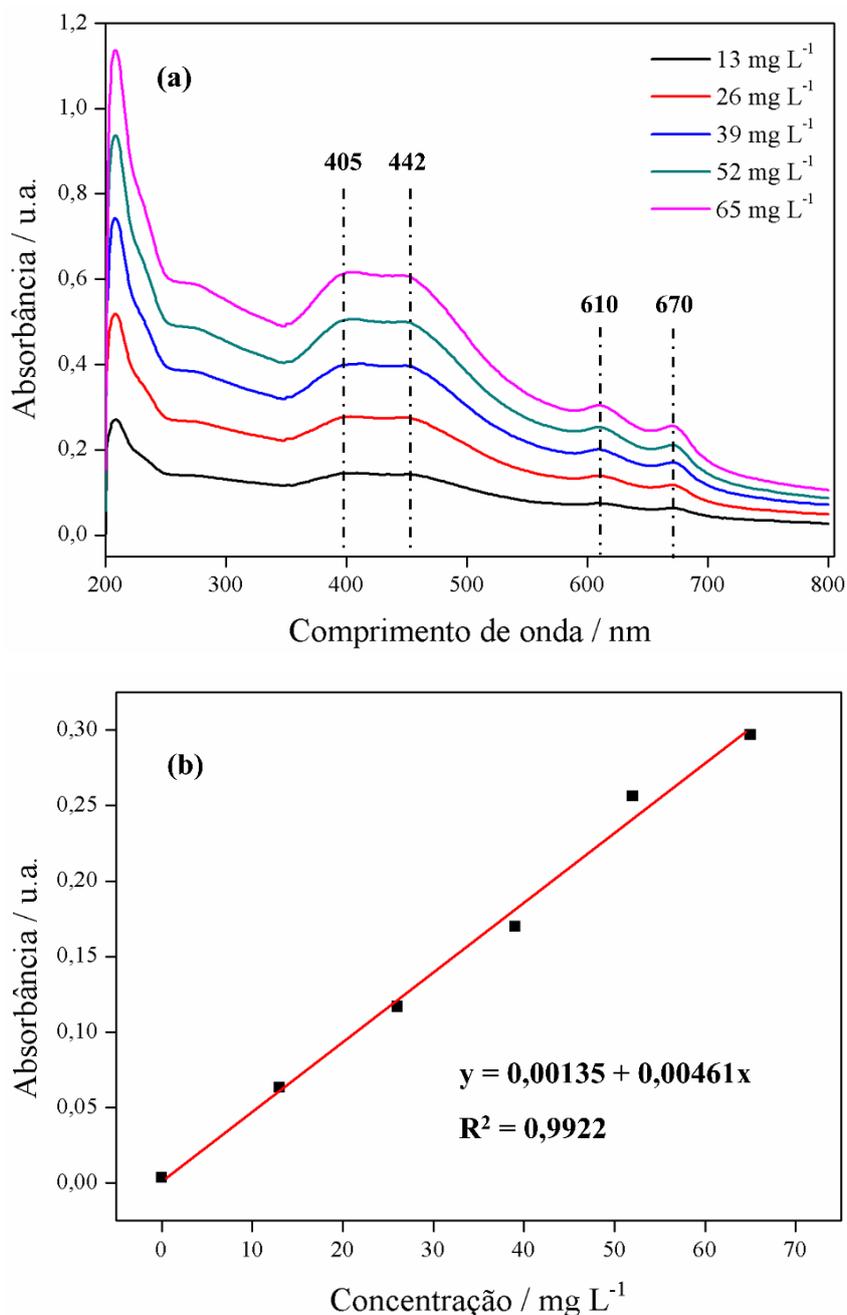


Figura 16 – (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis da suspensão de MoS₂ com concentrações variando de 13 mg L⁻¹ a 65 mg L⁻¹ e (b) Curva de calibração da suspensão de 2H-MoS₂

A partir dos espectros pode-se observar que existem dois pares picos de absorção em 670 e 610 nm e em 442 e 405 nm. O primeiro par é atribuído às transições excitônicas diretas A e B no ponto K altamente simétrico da primeira zona de Brillouin^{80,81}. A ocorrência de pico duplo é devido à divisão da transição spin-órbita no ponto K. Os picos largos e fracos em 442 nm e 405 nm correspondem às transições excitônicas C e D, que ocorrem entre a banda de valência e a banda de condução^{80,82}.

Foi construída uma curva-padrão entre os valores de absorbância em 670 nm, característico do 2H-MoS₂, e as concentrações de 13 mg L⁻¹ a 65 mg L⁻¹. A Figura 16b mostra a curva analítica e a equação da reta de ajuste. Por meio da curva analítica foi possível verificar a sua linearidade e calcular o coeficiente de absorvidade do 2H-MoS₂, cujo valor é 4,61 mL mg⁻¹ cm⁻¹ ³¹.

5.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 17 apresenta o espectro Raman da suspensão de 2H-MoS₂, que foi gotejada no substrato de alumínio e seca antes da análise.

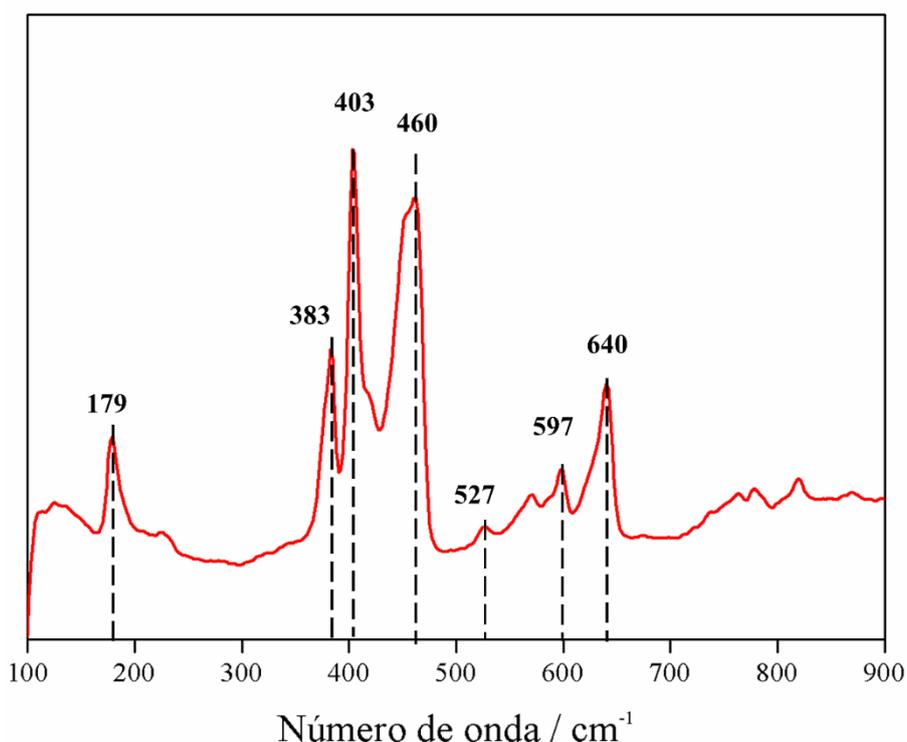


Figura 17 – Espectro Raman da suspensão de MoS₂ usando um comprimento de onda de 632,8 nm.

O espectro Raman da suspensão de 2H-MoS₂ mostrou as bandas referentes às transições vibracionais de primeira ordem em 283 cm⁻¹ e 403 cm⁻¹ atribuídos, respectivamente, aos modos

de vibração no plano $E_{2g}^1(\Gamma)$ e fora do plano (A_{1g}) que são característicos do material esfoliado⁷⁶. Outras bandas foram observadas em decorrência da condição ressonante da medição. Os picos 179, 460, 527, 597 e 640 correspondem aos modos $A_{1g}(M) - LA(M)$, $A_{2u}(\Gamma)/A_{1g}(\Gamma) + XA$ e $E_{2u}(M) + ZA(M)$, $E_{1g}(M) + LA(M)$, $E_{2g}(M) + LA(M)$ e $A_{1g}(M) + LA(M)$, respectivamente^{83,84}. Foi possível observar que este espectro difere do MoS₂ maciço. A banda em 460 cm⁻¹ foi atribuída aos modos combinados $A_{2u}(\Gamma)/A_{1g}(\Gamma) + XA$, que são modos infravermelho ativos sob excitação ressonante^{76,85}.

Foi realizado a correlação da posição do pico e o número de camadas do MoS₂ esfoliado. A diferença entre os picos 383 cm⁻¹ e 403 cm⁻¹ foi de ≈ 20 cm⁻¹, sugerindo a presença de bicamadas ou mais camadas^{28,85}. Ainda pode ser observado que a diferença entre os picos (E_{2g}^1) e (A_{1g}) diminui em relação ao material maciço, confirmando a esfoliação⁸⁶.

5.2.4 Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico (DH)

O potencial zeta (ζ) é utilizado para caracterizar a estabilidade de dispersões coloidais de partículas carregadas, no qual fornece informações sobre a magnitude e o sinal da carga superficial ao redor da partícula, que está relacionada com a dupla camada. Geralmente, suspensões coloidais estáveis apresentam potencial zeta maior que +/- 30 mV, que é um valor alto o suficiente para garantir a repulsão eletrostática entre as partículas e prevenir a aglomeração⁸⁷.

A Figura 18 apresenta a curva de distribuição das intensidades de potencial zeta para três varreduras consecutivas da suspensão de MoS₂ com pH 11. O valor do ζ médio foi de $-52,1 \pm 2,94$ mV. O sinal negativo é devido a pelo menos duas estruturas diferentes, conforme relatado na literatura⁸⁰. Primeiramente, a dissociação de moléculas de água sob cavitação ultrassônica gera radicais interativos que podem reagir com átomos de enxofre da borda do 2H-MoS₂, produzindo assim grupos de ácido sulfônico e sulfidril. Esses grupos são desprotonados em meio básico, produzindo assim frações aniônicas na folha 2H-MoS₂. Uma segunda estrutura é devida a grupos hidroxila, que são fisicamente adsorvidos nas de 2H-MoS₂^{80,88}. Quanto maior é o potencial zeta maior é a carga superficial efetiva das partículas e, portanto, maior será a repulsão eletrostática entre as folhas de 2H-MoS₂ que as mantém estáveis na dispersão aquosa⁸⁹.

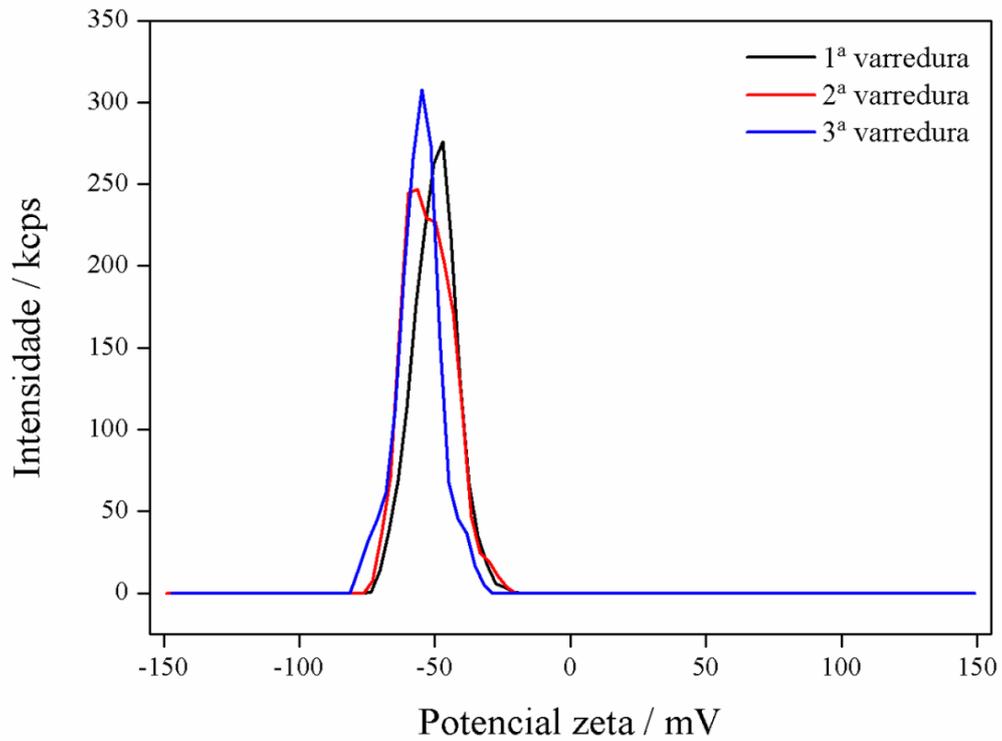


Figura 18 – Distribuição de intensidade de potencial zeta para três varreduras consecutivas da mesma amostra.

A Figura 19 mostra a distribuição de tamanhos de partículas das nanofolhas para três varreduras consecutivas. A suspensão apresentou uma boa distribuição de tamanhos de 2H-MoS₂ com um diâmetro hidrodinâmico médio de $167 \pm 1,0$ nm.

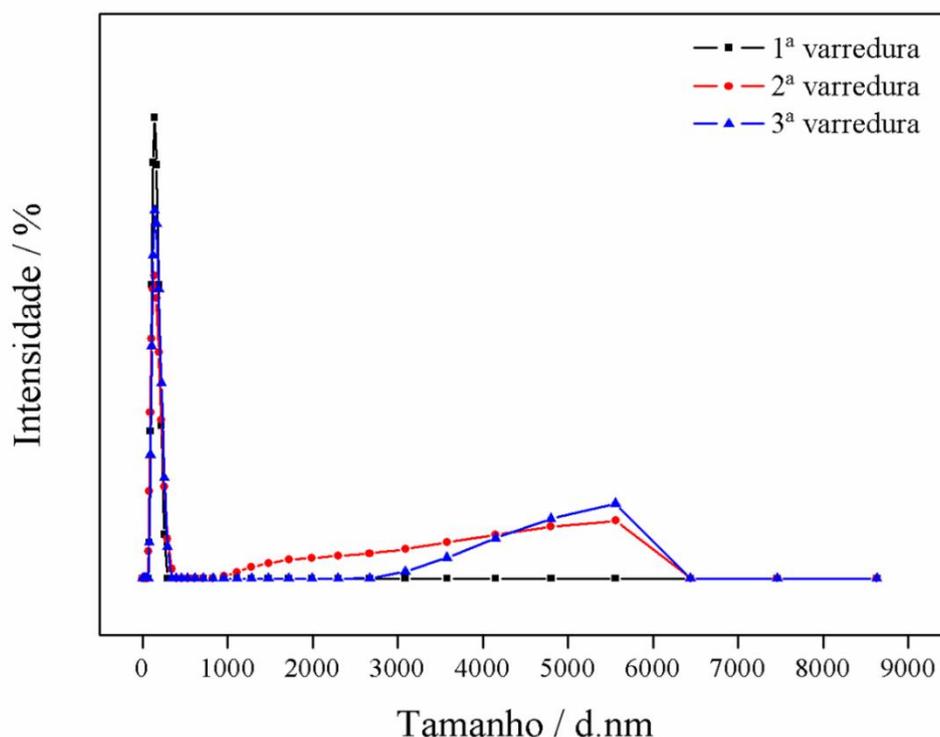


Figura 19 – Distribuição hidrodinâmica de tamanhos da suspensão de MoS₂ com três varreduras consecutivas obtidas do zetasizer.

O índice de polidispersividade (PDI) é uma medida da heterogeneidade de uma amostra com base no tamanho. O valor numérico de PDI pode variar entre 0,05 (amostra perfeitamente uniforme em relação ao tamanho da partícula, ou monodispersa) e 0,70 (amostra altamente polidispersa com populações de vários tamanhos de partícula)⁹⁰. O PDI da suspensão de MoS₂ foi de $0,336 \pm 0,014$, sugere que a amostra exibiu característica polidispersa com tamanhos de partículas variados. Vale salientar que o tamanho médio e o PDI são compatíveis com os valores observados nas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão.

5.3 Caracterização dos filmes

Com os resultados obtidos da caracterização da suspensão, verificou-se que o potencial zeta da suspensão foi de -52,1 mV. Considerando esse resultado, foi proposto a preparação de filmes utilizando o método LbL, via atração eletrostática com o polieletrólito catiônico PDAC. Serão apresentados a seguir os resultados da caracterização dos filmes preparados.

5.3.1 Espectros UV-Vis

O filme (PDAC/2H-MoS₂)_n foi depositado sobre a lâmina de quartzo e a quantidade do material adsorvido foi monitorada por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Foi utilizado o substrato de quartzo, pois este é transparente em toda faixa de medição na região do visível e

ultravioleta. A Figura 20 mostra os espectros UV-Vis dos filmes com número de bicamadas (n) variando de 1 a 20.

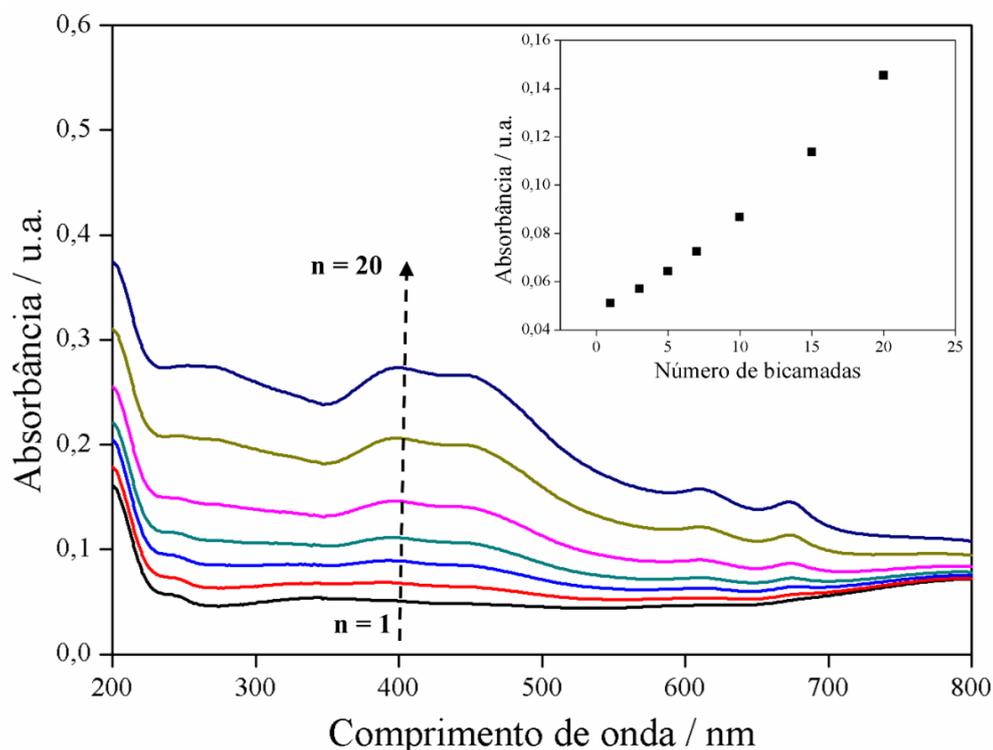


Figura 20 – Espectro de absorção UV-Vis das bicamadas de $(\text{PDAC}/2\text{H-MoS}_2)_n$. O gráfico inserido mostra a curva de número de bicamadas vs. a absorbância no comprimento de 670 nm.

Os espectros de cada bicamada são praticamente idênticos e, também, idênticos aqueles registrados para a suspensão de 2H-MoS₂ (vide Figura 16). Portanto, admite-se que as atribuições das transições eletrônicas sejam as mesmas e não repetidas aqui. Nota-se ainda que, a absorbância em 670 nm, escolhida por ser a mais bem definida, aumenta gradativamente com o número de bicamadas depositadas. Com o melhor ajuste dos pontos notou-se crescimento com tendência linear. Essa tendência de crescimento pode estar relacionada com a presença de interações eletrostáticas com uma contribuição do processo de difusão. No início do crescimento do filme, ou seja, nas primeiras camadas, o crescimento ocorrerá por meio das interações eletrostática. Na qual, o mecanismo de adsorção das bicamadas por meio das interações é baseado na compensação de cargas entre o polieletrólito catiônico e o aniônico, em que adsorção de material a cada imersão se encerra quando a carga superficial do filme é revertida^{91,92}. À medida que o número de bicamadas aumenta, poderá ocorrer uma contribuição do processo de difusão. Nesse processo, o polieletrólito catiônico se difunde no interior do filme expulsando moléculas de água a cada imersão. Durante o enxágue o fluxo é revertido, em que

a água expulsa partes do polieletrólito para fora. No final desse processo, existirá polieletrólito remanentes no interior do filme, na qual permitirá a adsorção sequencial do polieletrólito aniônico. Como resultado ao processo, pode ser explicado como sendo autorregulado⁹³⁻⁹⁵.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias dos filmes (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au são mostradas na Figura 21, enquanto os espectros de EDS são mostrados na Figura 22.

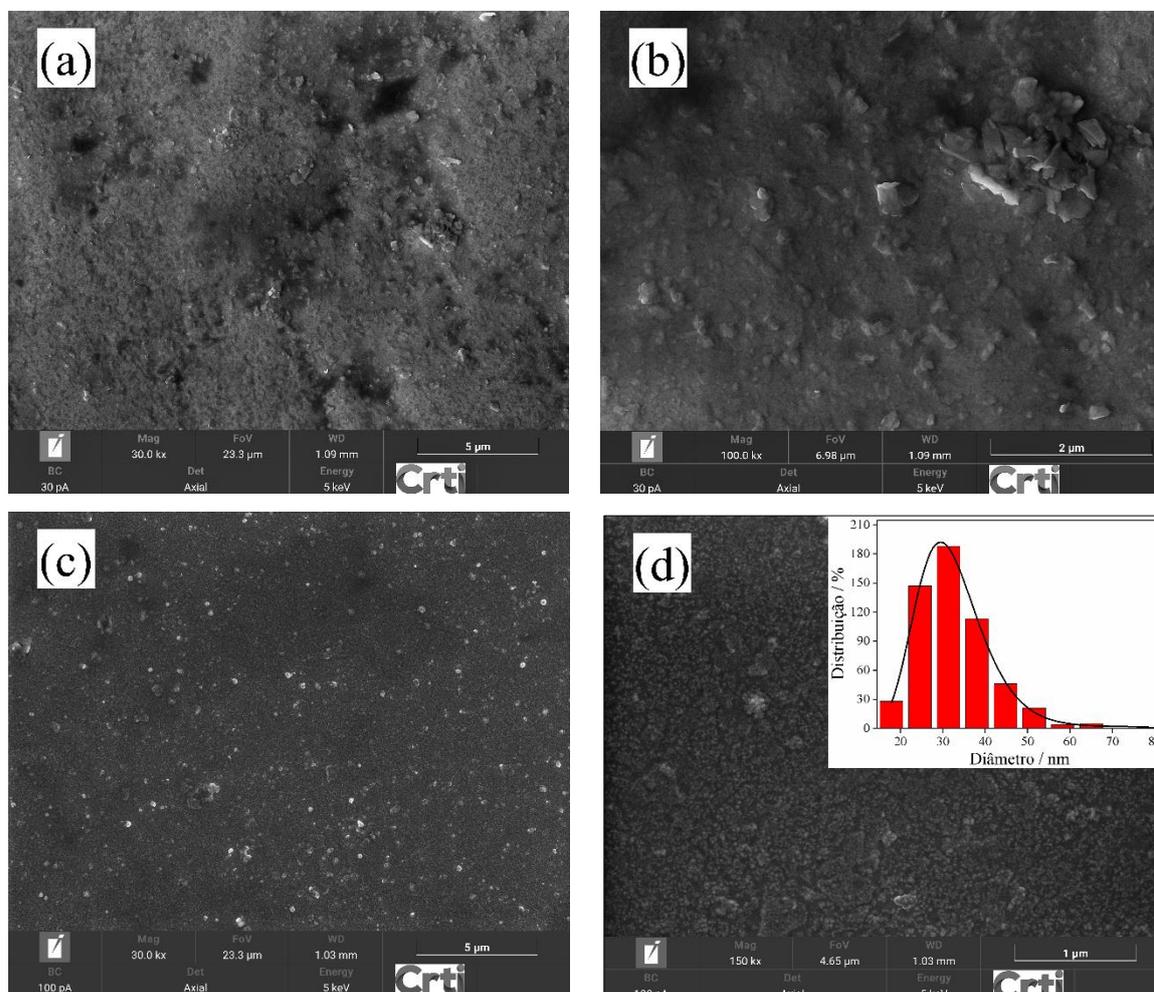


Figura 21 – (a) e (b) Micrografia eletrônica de varredura do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅, (c) e (d) filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au com histograma de tamanho das partículas inserido

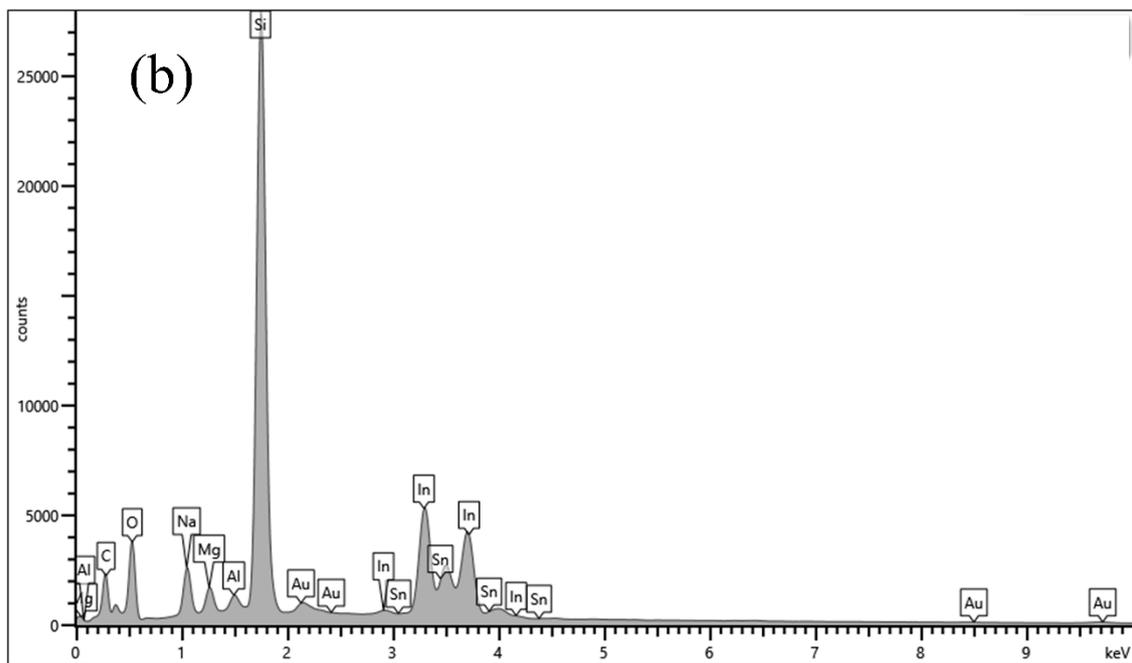
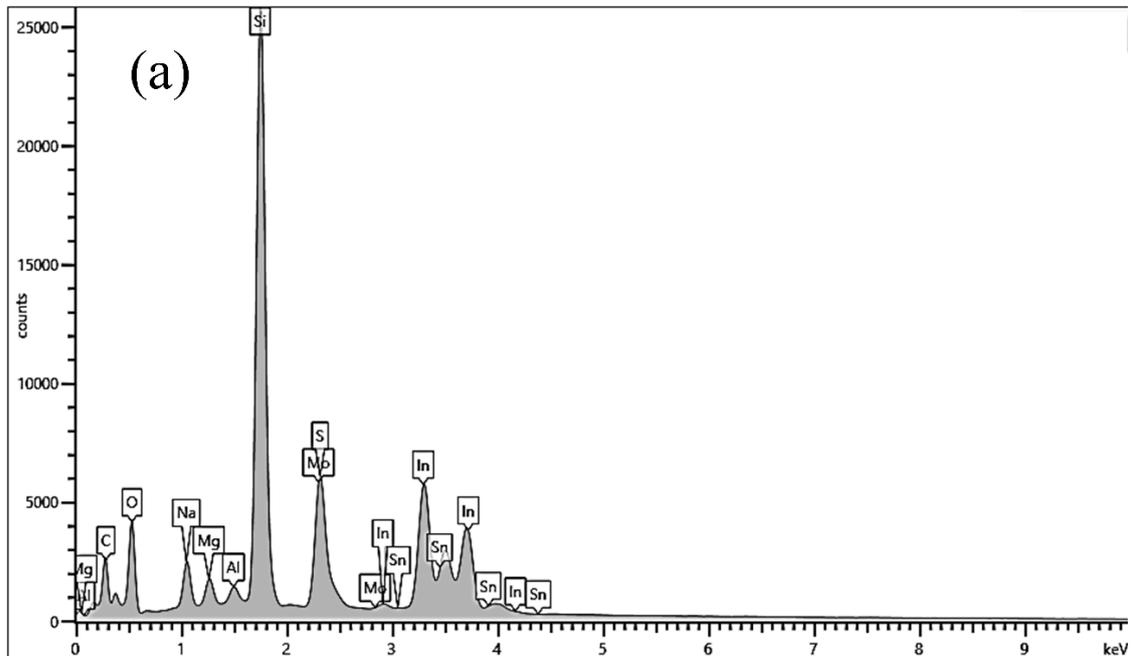


Figura 22 – (a) Espectro de EDS do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e (b)(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au

As micrografias dos filmes (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ revelam uma superfície rugosa, onde é possível identificar nanofolhas de MoS₂ de tamanhos variados, como é mostrado na Figura 21b. O espectro de EDS exibido na Figura 22 indica a presença de Mo e S, devido ao MoS₂, assim

como Sn, O, In e Si, que advém do ITO e C, este oriundo do polícatión PDAC e eventual contaminação. Foram encontrados elementos adicionais como o sódio, alumínio e magnésio, oriundos do substrato de vidro onde é depositado o ITO.

As micrografias do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au, Figura 21c e d, mostram a presença de nanopartículas aproximadamente esféricas, distribuídas uniformemente por toda a superfície do filme. O histograma de tamanho foi ajustado por uma função log-normal, resultando um tamanho médio de 31,0 ± 1,4 nm. O espectro de EDS apresentado na Figura 22b confirma a presença de ouro, sugerindo a eficácia da eletrodeposição.

5.3.3 Espectroscopia Raman

A Figura 23 apresenta o espectro Raman dos filmes (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ no substrato de alumínio e (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au no substrato de ITO na região de 100 a 900 cm⁻¹.

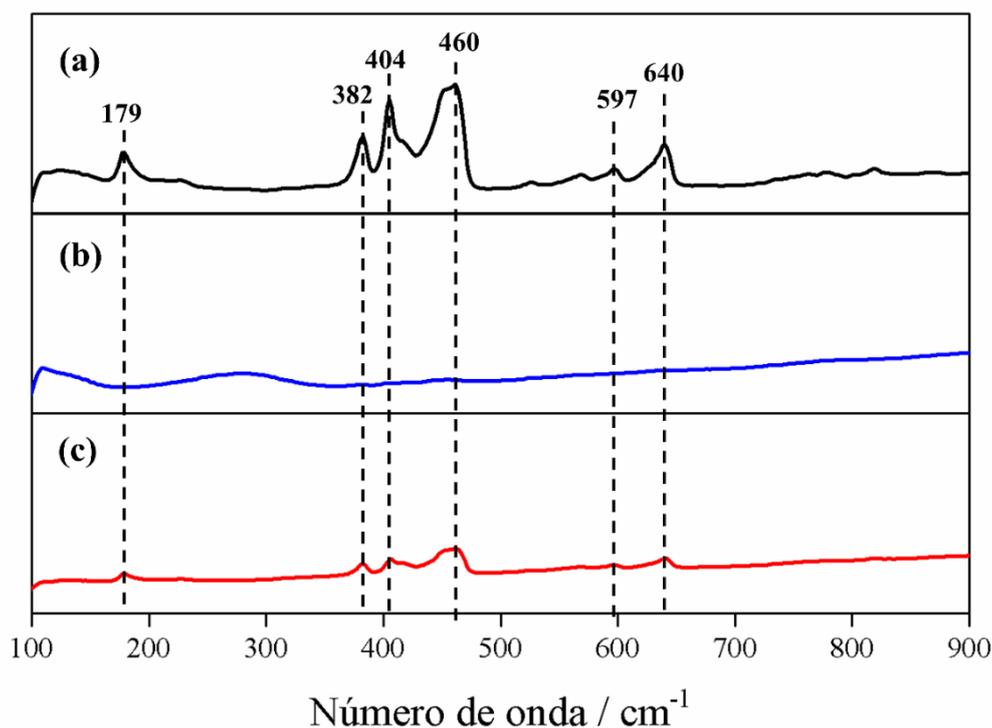


Figura 23 – Espectros Raman dos filmes: (a) (PDAC/MoS₂)₁₅ no substrato de alumínio, (b) (PDAC/MoS₂)₁₅ e (c) (PDAC/MoS₂)₁₅/4Au no substrato ITO. Excitação: 632,8 nm.

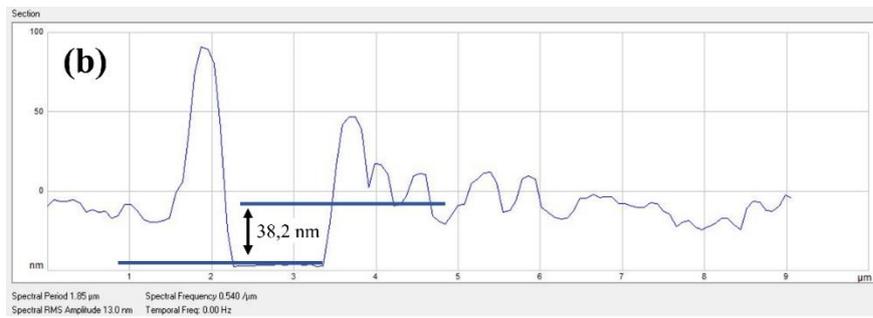
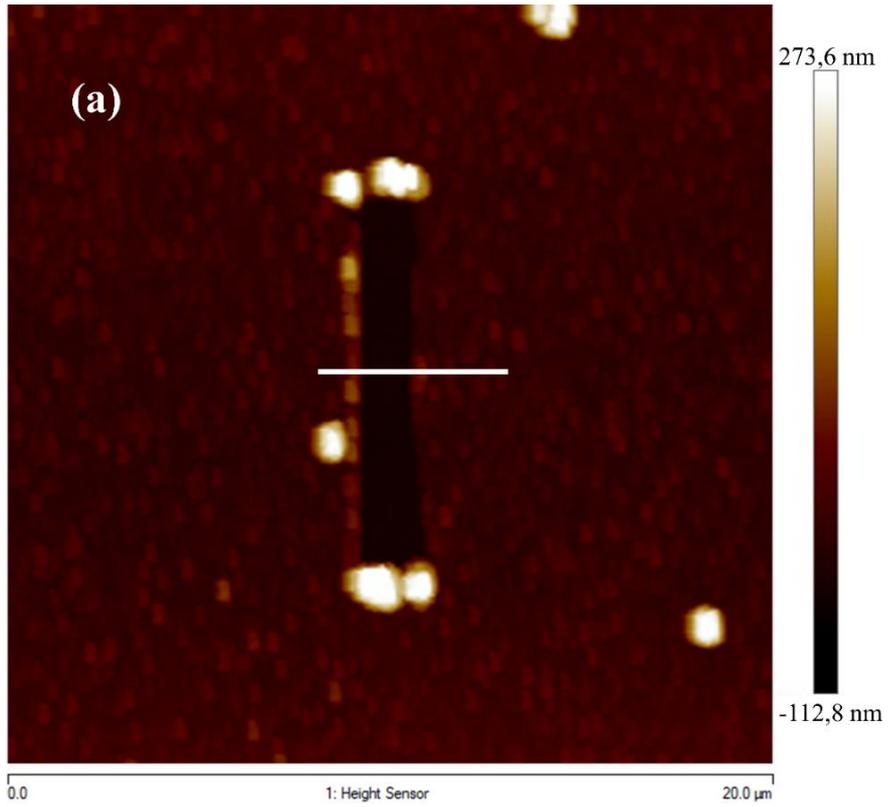
A Figura 23a mostra o espectro do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ com as bandas de primeira ordem em 382 cm⁻¹ e 404 cm⁻¹, típicas do 2H-MoS₂, como já previamente discutido. As demais bandas em 179 cm⁻¹, 460 cm⁻¹, 597 cm⁻¹ e 640 cm⁻¹ também são atribuídas ao 2H-MoS₂.

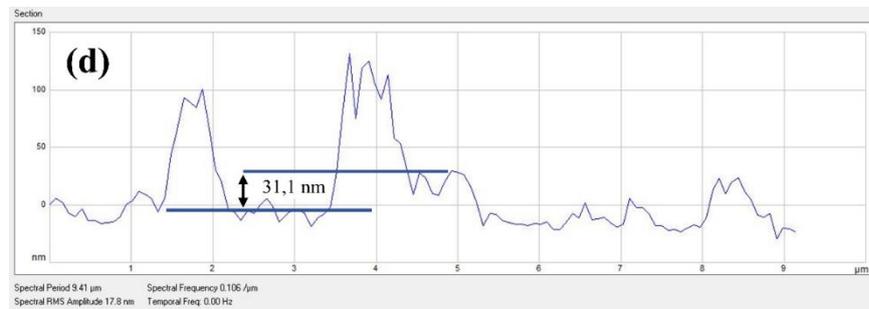
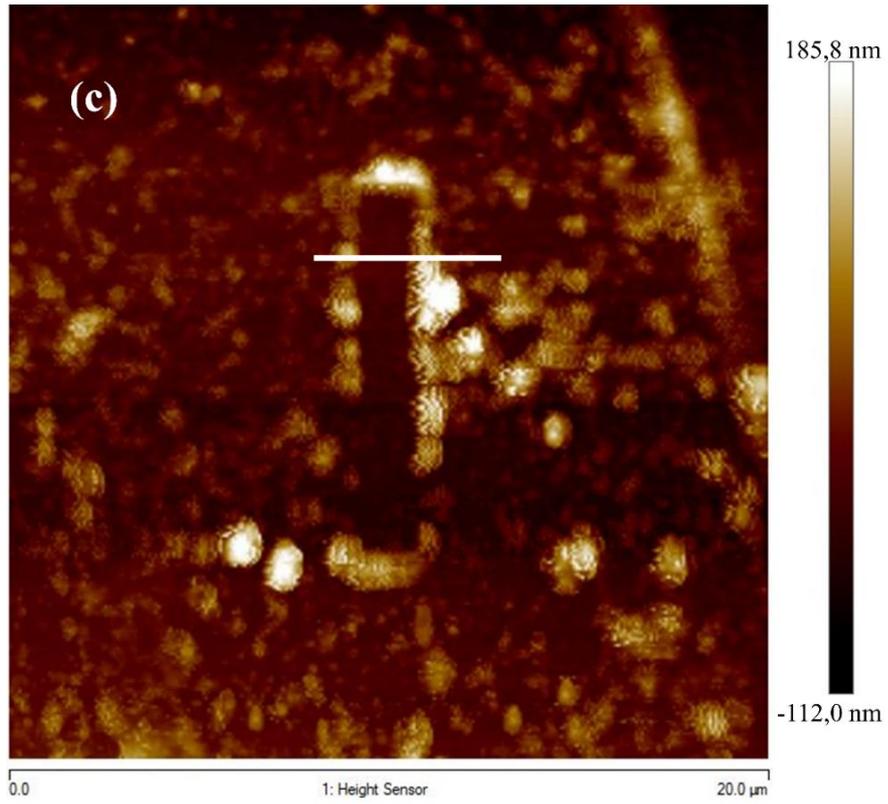
Destaca-se a presença da banda em 460 cm^{-1} , presente no espectro da amostra esfoliada e atribuída aos modos Raman e infravermelho combinados⁸⁴.

Os sinais dos modos de vibração no filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ no ITO foram fracos como mostra a Figura 23b, uma vez que o filme é muito fino e o substrato de ITO é transparente. No entanto, com a eletrodeposição de ouro no filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au, os modos vibracionais da fase 2H-MoS₂ são observáveis. Isso se deve ao efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) provocado pelas partículas de ouro depositada na superfície do filme e pelo aumento de sua rugosidade, como é mostrado na microscopia eletrônica de varredura dos filmes⁹⁶. Além disso, a diferença de energia entre as bandas 382 e 404 cm^{-1} dos filmes nos substratos alumínio e ITO foi de 22 cm^{-1} , sugerindo a presença de quatro (4) ou mais camadas⁸⁵. Após a eletrodeposição de ouro, a diferença entre as bandas aumentou para 25 cm^{-1} , indicando empacotamento adicional das folhas de 2H-MoS₂. A espessura dos filmes foi determinada por microscopia de força atômica, a ser mostrada adiante.

5.3.4 Microscopia de força atômica

As imagens de AFM 2D das amostras ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au e seus respectivos perfis de altura são mostrados na Figura 24. Para determinar a espessura do filme, foi utilizada uma ponteira para criar uma fenda no filme e desta forma medir diretamente a espessura do filme depositado. A Figura 25 mostra a rugosidade superficial dos filmes ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au em relação às áreas de $25\text{ }\mu\text{m}^2$ e $1\text{ }\mu\text{m}^2$.





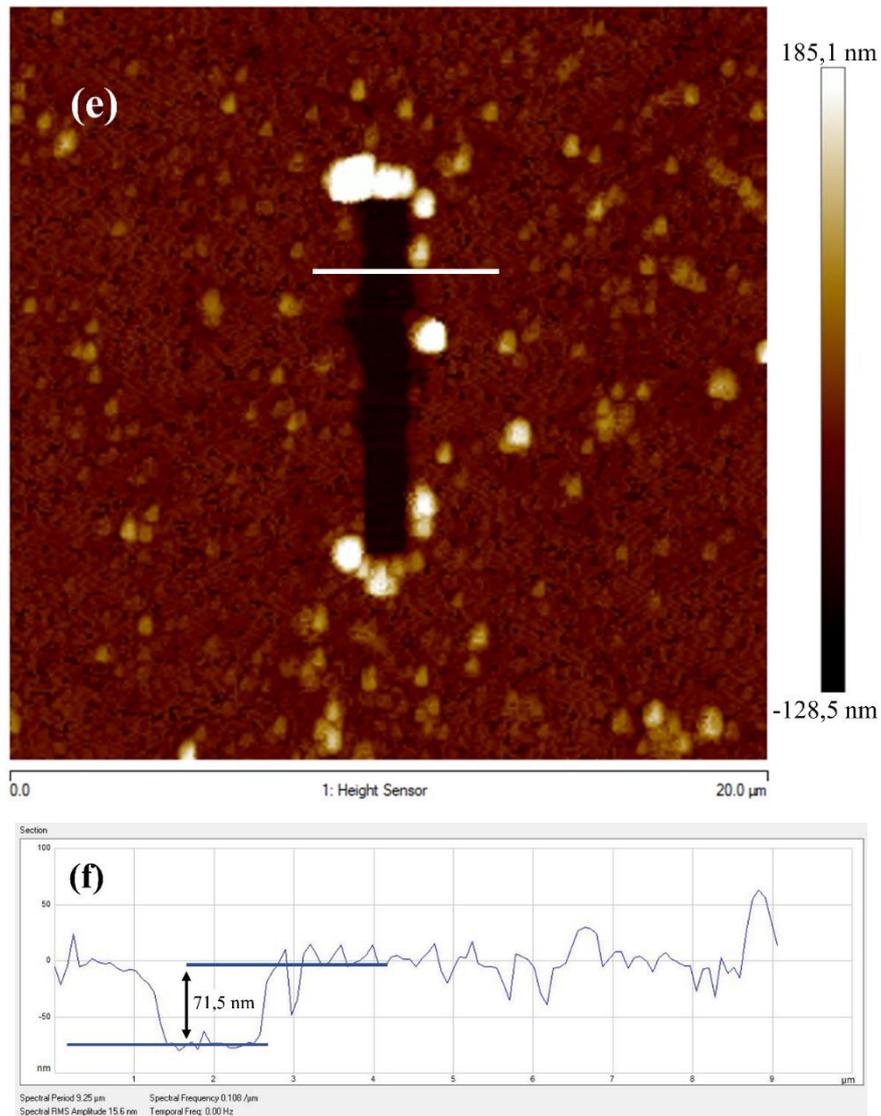


Figura 24 – Imagens de AFM 2D das amostras (a) ITO/4Au (c) ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e (e) ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au e as imagens (b), (d) e (f) mostra os perfis selecionadas nas amostras respectivamente.

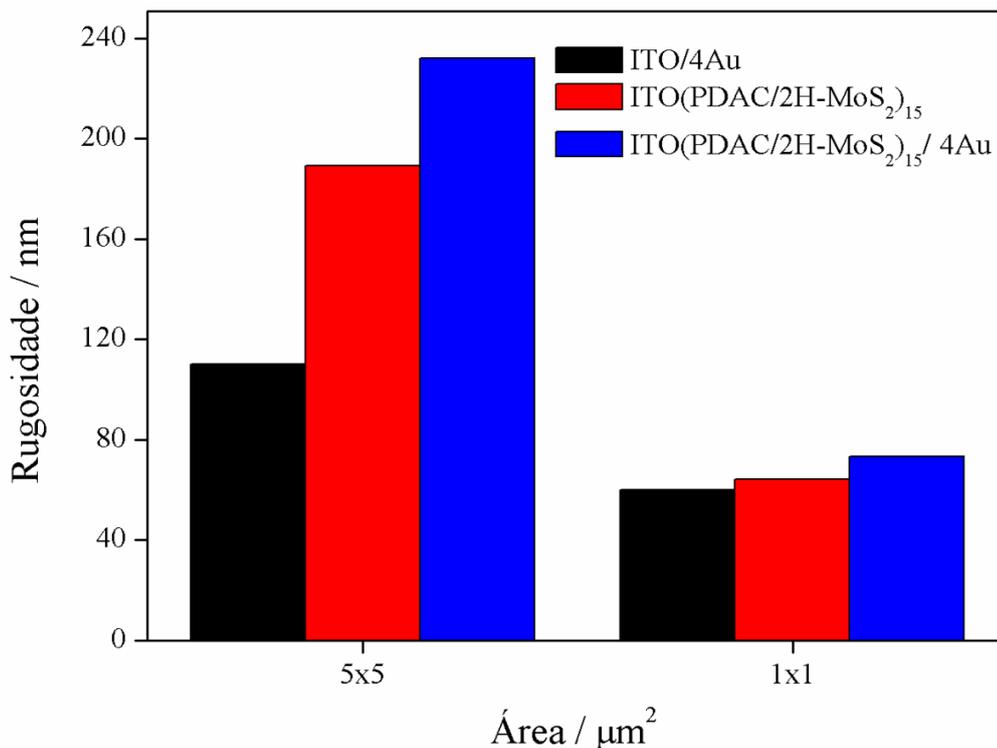
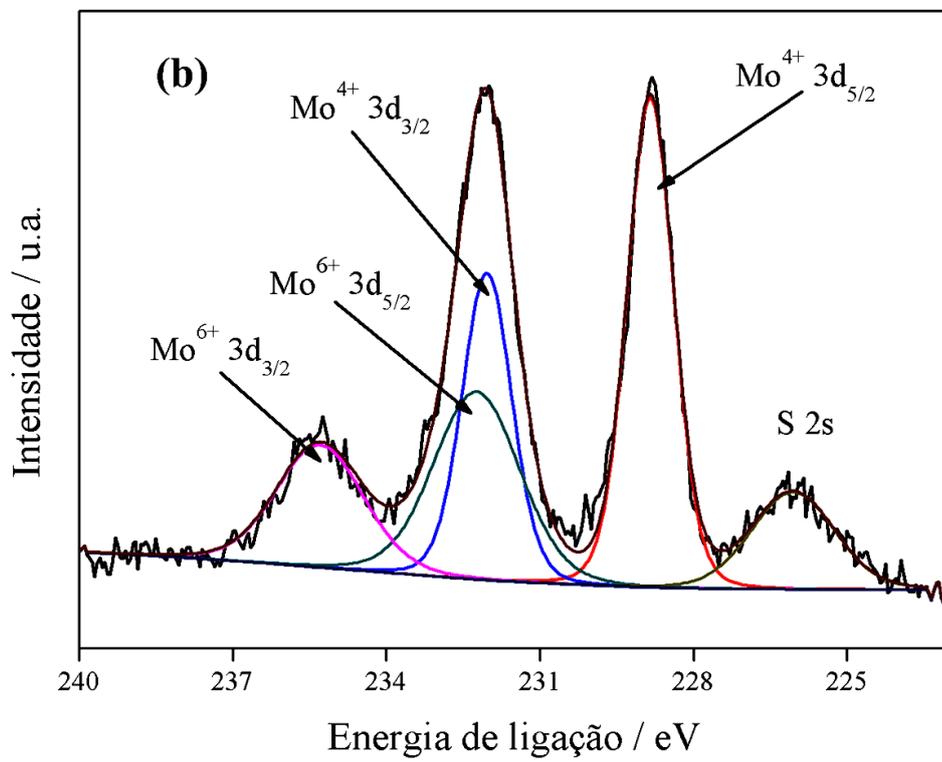
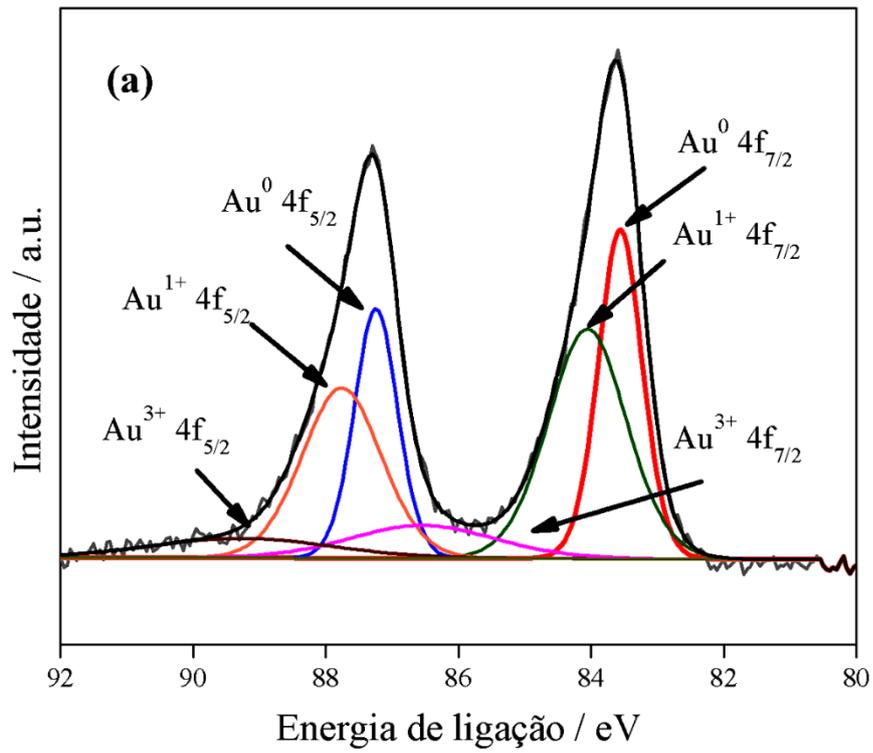


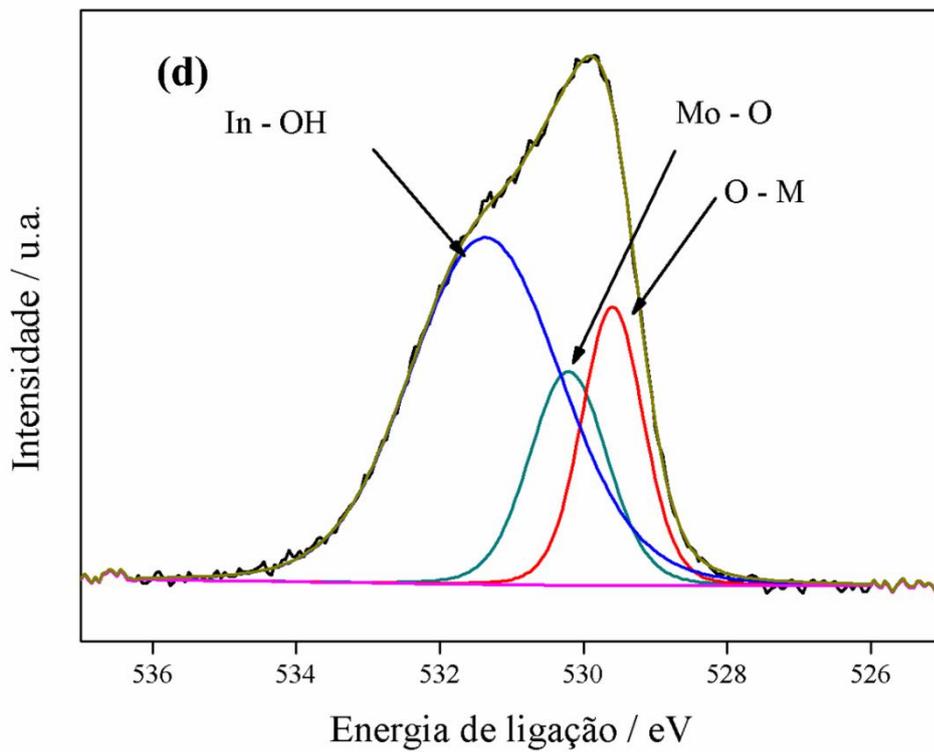
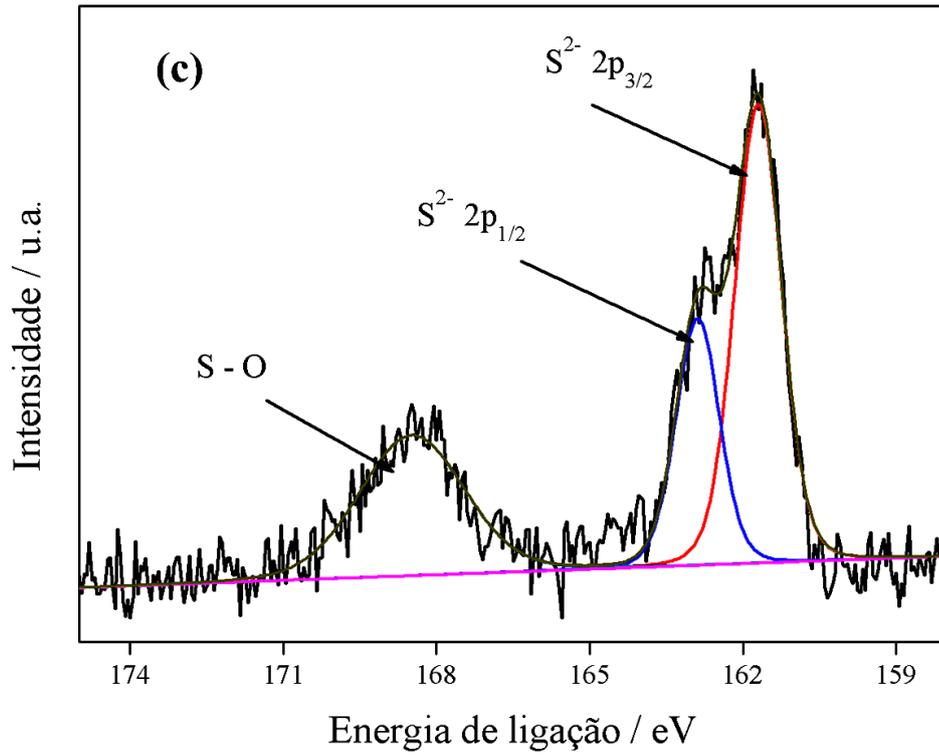
Figura 25 – Gráfico da Rugosidade superficial dos filmes ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au

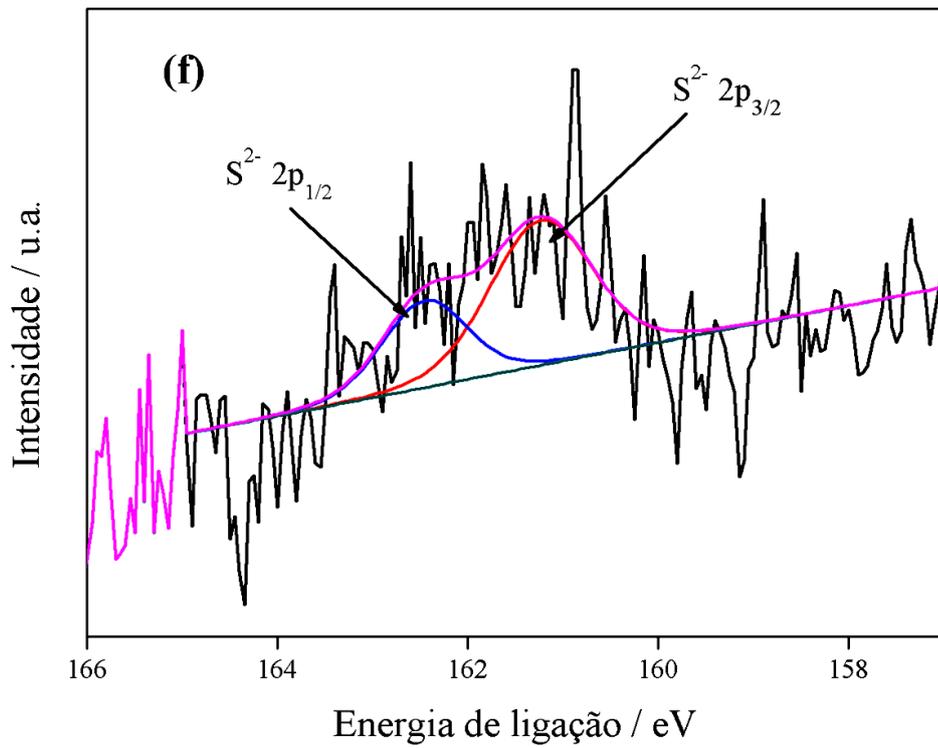
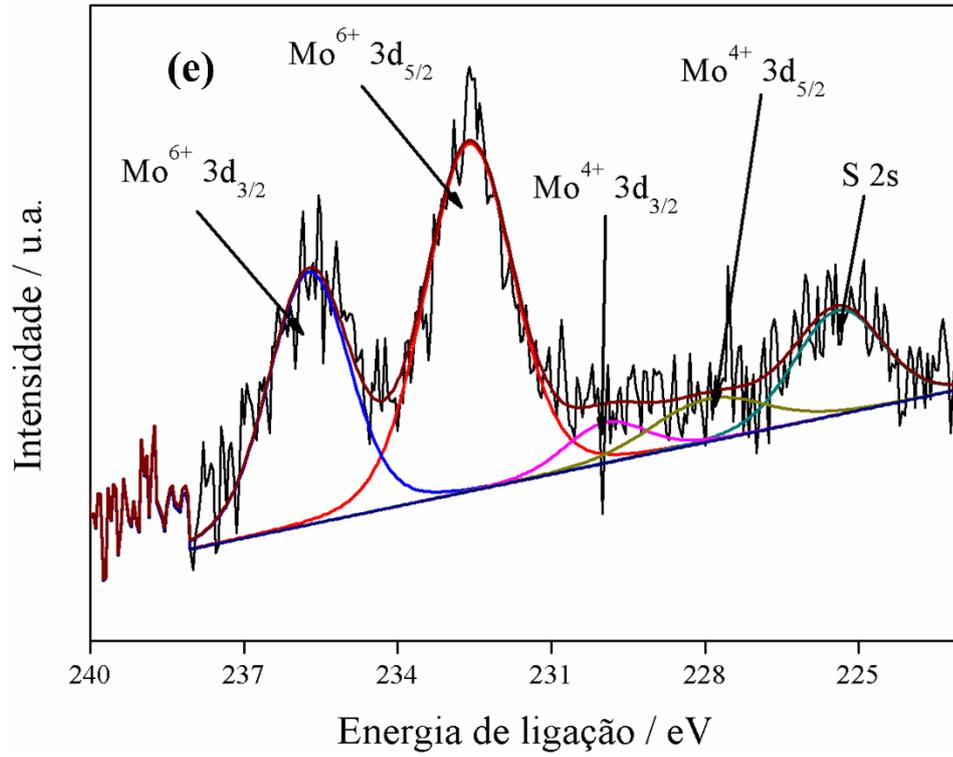
As imagens de AFM 2D e dos perfis de altura demonstraram que existe uma diferença significativa em suas morfologias. O filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au apresentou uma espessura média de $71,5 \pm 0,35$ nm. Essa espessura é quase o dobro em relação ao filme de ouro que foi de $\sim 38,2$ nm e do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ que foi de $\sim 31,1$ nm. Além disso, foi possível observar que o aumento da espessura média e da rugosidade teve contribuição do filme depositado e também das nanopartículas de ouro eletrodepositadas na superfície do filme. Dessa forma, o aumento da rugosidade corrobora com o aumento da área eletroativa observada durante a caracterização eletroquímica dos eletrodos, a ser mostrado adiante.

5.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X

A Figura 26 apresenta os espectros XPS de alta resolução deconvoluídos com suas respectivas componentes para as amostras ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au. A Tabela 3 mostra as energias de ligação e os percentuais atômicos de cada componente, obtidos a partir dos espectros XPS de alta resolução de cada amostra.







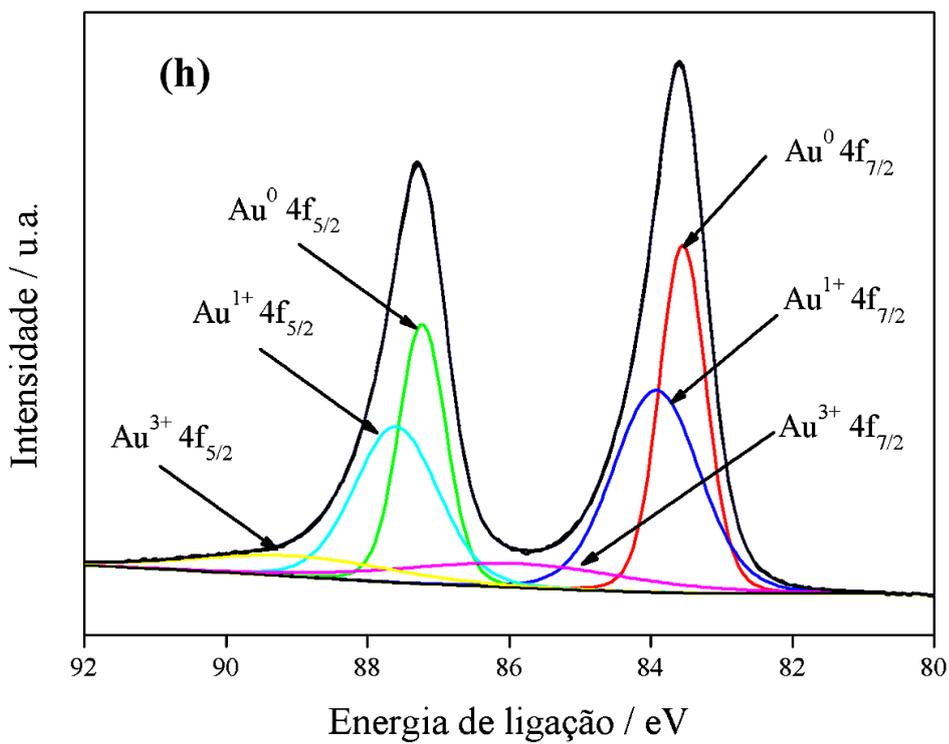
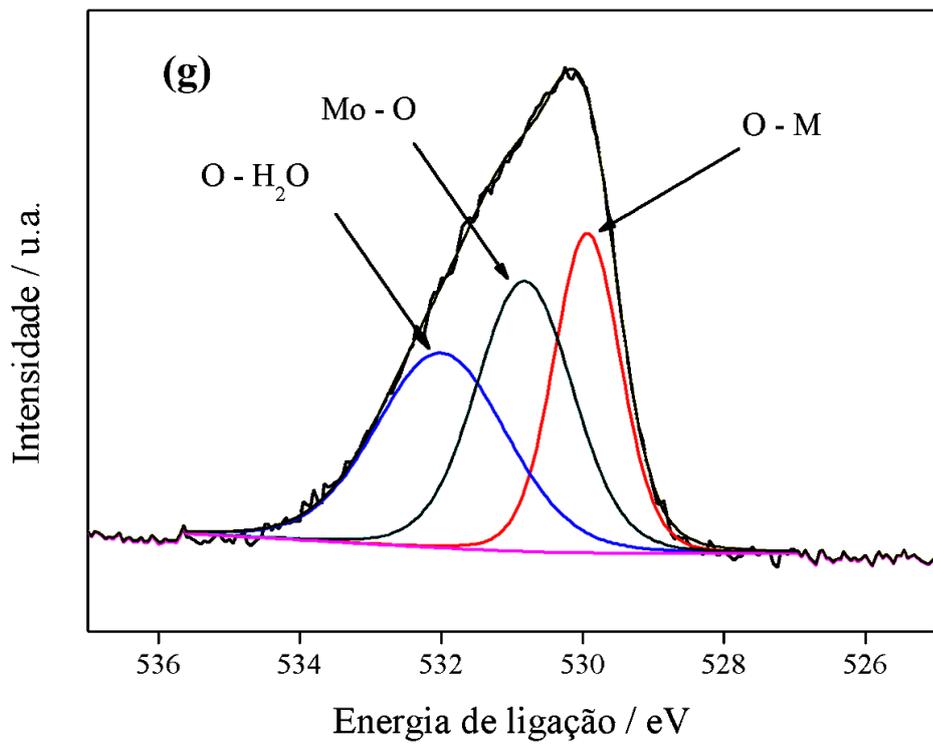


Figura 26 – Espectros de XPS de alta resolução das amostras ITO / 4Au (a) Au 4f; ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ (b) Mo 3d, (c) S 2p, (d) O 1s; ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ / 4Au (e) Mo 3d, (f) S 2p, (g) O 1s e (h) Au 4f

Tabela 3 – Energias de ligação e percentuais atômicos obtidos experimentalmente a partir dos espectros de XPS de alta resolução das amostras ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au.

Componentes	Amostras					
	ITO/4Au		ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅		ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	
	E.L (eV)	% atm.	E.L (eV)	% atm.	E.L (eV)	% atm.
Au ⁰ 4f _{5/2}	~87,25	16,63	-	-	~87,25	17,83
Au ⁰ 4f _{7/2}	~83,55	22,17	-	-	~83,55	23,78
Au ¹⁺ 4f _{5/2}	~87,75	20,75	-	-	~87,60	19,08
Au ¹⁺ 4f _{7/2}	~84,05	27,67	-	-	~83,90	25,43
Au ³⁺ 4f _{5/2}	~89,30	5,48	-	-	~89,40	5,95
Au ³⁺ 4f _{7/2}	~86,55	7,31	-	-	~83,90	7,93
Mo ⁴⁺ 3d _{5/2}	-	-	~228,85	35,19	~227,80	5,51
Mo ⁴⁺ 3d _{3/2}	-	-	~232,05	23,46	~229,80	8,27
Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	-	-	~232,25	24,81	~232,60	51,73
Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	-	-	~235,30	16,54	~235,70	34,49
S ²⁻ 2s	-	-	~226,50	68,61	-	-
S ²⁻ 2p _{1/2}	-	-	~162,80	22,87	~162,40	33,33
S ²⁻ 2p _{3/2}	-	-	~161,70	45,74	~161,20	66,67
S–O	-	-	~168,50	31,40	-	-
O 1s (O–M)	~529,93	31,11	~529,59	19,95	~529,93	29,31
O 1s (O–Mo)	-	-	~530,21	19,27	~530,82	35,78
O 1s (O–In)	~531,08	36,31	~531,36	60,78	-	-
OH, H ₂ O	~532,36	32,58	-	-	~532,00	34,91

Para minimizar o efeito de carga das amostras, as energias de ligação foram calibradas referenciando o pico C 1s (284,6 eV) para todas as amostras. A Figura 26a mostra o espectro de alta resolução do Au 4f da amostra ITO/4Au, no qual foram observados picos característicos nas regiões ~87,25 e ~83,55 eV que correspondem ao Au⁰ 4f_{5/2} e Au⁰ 4f_{7/2}, respectivamente. Além disso, foram observados picos referentes a espécies iônicas de ouro, mais especificamente, Au⁺ 4f_{5/2}, Au⁺ 4f_{7/2}, Au⁺³ 4f_{5/2} e Au⁺³ 4f_{7/2}. Os percentuais atômicos de cada espécie foram estimados a partir das áreas relativas de cada pico, no qual apresentou 38,8% para Au⁰, 48,4% para Au⁺ e 12,8% para o Au⁺³, conforme apresentado na Tabela 3. A presença do Au⁺ e Au⁰ a partir do Au⁺³ será discutido mais adiante no voltamograma da eletrodeposição, indicando que a redução do precursor de ouro, [AuCl₄]⁻ não é completa.

As Figura 26b, 25c e 25d exibem os espectros de alta resolução do Mo 3d, S 2p e O 1s da amostra ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅. A Figura 26b mostra os espectros do Mo, no qual os dois picos ~228,85 eV e ~232,05 eV correspondem ao Mo⁺⁴ 3d_{5/2} e Mo⁺⁴ 3d_{3/2}, respectivamente do MoS₂. Os picos em ~232,25 eV e ~235,30 eV foram atribuídos ao Mo⁺⁶ 3d_{5/2} e Mo⁺⁶ 3d_{3/2}, respectivamente do MoO₃. Também foi possível observar o pico em ~226,5 eV atribuído ao S²⁻ 2s. Esses resultados indicam a presença de MoO₃, a qual pode ser atribuída à oxidação de uma parte do MoS₂ durante o processo de esfoliação. Os percentuais atômicos de cada componente são indicados na Tabela 3, no qual o Mo⁴⁺ apresentou 58,6% e 41,3% para o Mo⁺⁶.

A Figura 26c mostra os picos de S²⁻ 2p_{3/2} e S²⁻ 2p_{1/2} em ~161,7 eV e ~162,9 eV, respectivamente⁹⁷. Além disso, observa-se a presença de um pico com energia de ligação em 168,45 eV, que corresponde à presença de uma ligação S–O, indicando a oxidação parcial das bordas de S do MoS₂^{70,98}. A Figura 26d mostra o pico de energia de ligação em 529,59 eV, o qual pode estar relacionado ao oxigênio ligado ao elemento estanho presente no substrato ITO⁹⁹. O pico de energia de ligação em ~530,21 eV aponta a presença da ligação Mo–O¹⁰⁰. O pico em ~531,36 eV indica o oxigênio adsorvido na superfície que pode estar relacionado com presença de interações In–OH e também pode indicar a presença de água superficial e/ou ânion hidroxila^{101,102}. Desta forma, os átomos de oxigênio não apenas substituem o S formando a ligação Mo–O, mas também se ligam ao S, formando ligações S–O⁹⁸.

As Figura 26e, 25f, 25g e 25h mostram o espectro de alta resolução do Mo 3d, S 2p, O 1s e Au 3d da amostra ITO(PDAC/MoS₂)₁₅/4Au e a Tabela 3 mostra as energia de ligação e os percentuais atômicos de cada componente. A Figura 26e apresenta o espectro de Mo, com os picos em ~229,8 eV e ~227,8 eV correspondendo ao Mo⁺⁴ 3d_{3/2} e Mo⁺⁴ 3d_{5/2}, enquanto que

os picos $\sim 232,6$ eV e $\sim 235,7$ eV se referem ao $\text{Mo}^{+6} 3d_{5/2}$ e $\text{Mo}^{+6} 3d_{3/2}$, respectivamente. Além disso, com os espectros de alta resolução foi possível determinar o percentual atômico do Mo^{+4} e Mo^{+6} , os quais foram de 86,22% e 13,78%, respectivamente. Com os ajustes das curvas, observou-se que a porcentagem de superfície de Mo^{+4} aumentou para 86,22 %, quando comparado ao eletrodo antes da eletrodeposição de AuNPs, que foi de 41,35%. A porcentagem de Mo^{+6} diminuiu para 13,78% quando comparado a 58,65% antes da eletrodeposição. Esse resultado será discutido à frente no voltamograma da eletrodeposição.

A Figura 26f mostra dois picos ajustados e característicos do S da fase 2H-MoS₂, com energia de ligação em 161,2 eV e 162,4 eV que são atribuídos ao $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ e $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ ¹⁰³. Além disso, foi possível observar que os átomos de enxofre são removidos após a eletrodeposição. A razão atômica de S para Mo diminuiu de 1,89% para 0,79%, após a eletrodeposição, como mostrada na Tabela 1A.

A Figura 26g mostra o espectro de alta resolução do O 1s, no qual mostra os picos em $\sim 529,93$ eV e em $\sim 530,82$ eV que correspondem à ligação O – Sn do ITO e à presença da ligação Mo–O no filme, respectivamente¹⁰⁰. O pico em $\sim 532,0$ eV pode ser atribuído ao oxigênio na forma de água adsorvida e/ou grupos OH na superfície do filme¹⁰⁴.

O espectro de alta resolução do Au 4f, mostrado na Figura 26h, pode ser caracterizado por três pares de picos devido ao acoplamento spin-órbita do Au $4f_{5/2}$ e Au $4f_{7/2}$. Os primeiros picos são dos pares mais importantes, apresentam energia de ligação em $\sim 87,25$ eV e $\sim 83,55$ eV que correspondem ao Au⁰ $4f_{5/2}$ e Au⁰ $4f_{7/2}$, respectivamente. Os outros pares de picos estão relacionados a dois únicos estados de oxidação do ouro. Os picos em $\sim 87,6$ eV e $\sim 83,9$ eV são atribuídos ao Au⁺ $4f_{5/2}$, Au⁺ $4f_{7/2}$ e os picos em $\sim 89,4$ eV e $\sim 85,9$ eV referem-se ao Au⁺³ $4f_{5/2}$ e Au⁺³ $4f_{7/2}$, respectivamente¹⁰⁵. Com base nas áreas relativas dos picos, as porcentagens atômicas foram estimadas em 41,61% para Au⁰, 44,51% para Au⁺ e 13,88% para o Au⁺³. Notou-se que as AuNPs foram incorporadas ao filme e sua porcentagem foi maior no eletrodo ITO(PDAC/MoS₂)₁₅/4Au do que no ITO/4Au. Além disso, foi observado que os eletrodos continham quantidades equivalentes de Au⁰ e Au⁺¹, e que suas razões relativas foram semelhantes, com valores de 0,80 para ITO/4Au e 0,94 para ITO (PDAC/MoS₂)₁₅/4Au. A presença de Au⁺³ remanescentes em todos os eletrodos se deve ao H₂AuCl₄ não ser completamente reduzido.

5.4 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de ITO sem filme, ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au buscou avaliar o eletrodo que apresentasse o melhor desempenho para a detecção do BPA. A VC e a EIE foram utilizadas para a realização desse estudo. A solução padrão RB 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0 foi utilizada como eletrólito de suporte nas análises, devido seus resultados na VPD, que será discutido posteriormente na otimização do eletrodo.

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi dividida em duas etapas. Na primeira, foi avaliado o comportamento dos eletrodos em par redox. Na segunda etapa, foi avaliado seu comportamento em BPA com concentração conhecida de 50 μmol L⁻¹. Os voltamogramas obtidos foram apresentados na forma de densidade de corrente (J, em μA cm⁻²), obtida pela divisão da corrente (I, em μA) pela área geométrica (em cm²) vs. potencial aplicado (em V).

5.4.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos em [Fe(CN)₆]^{-3/-4}

A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos para [Fe(CN)₆]^{-3/-4} obtidos com o eletrodo de ITO sem filme, assim como ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au.

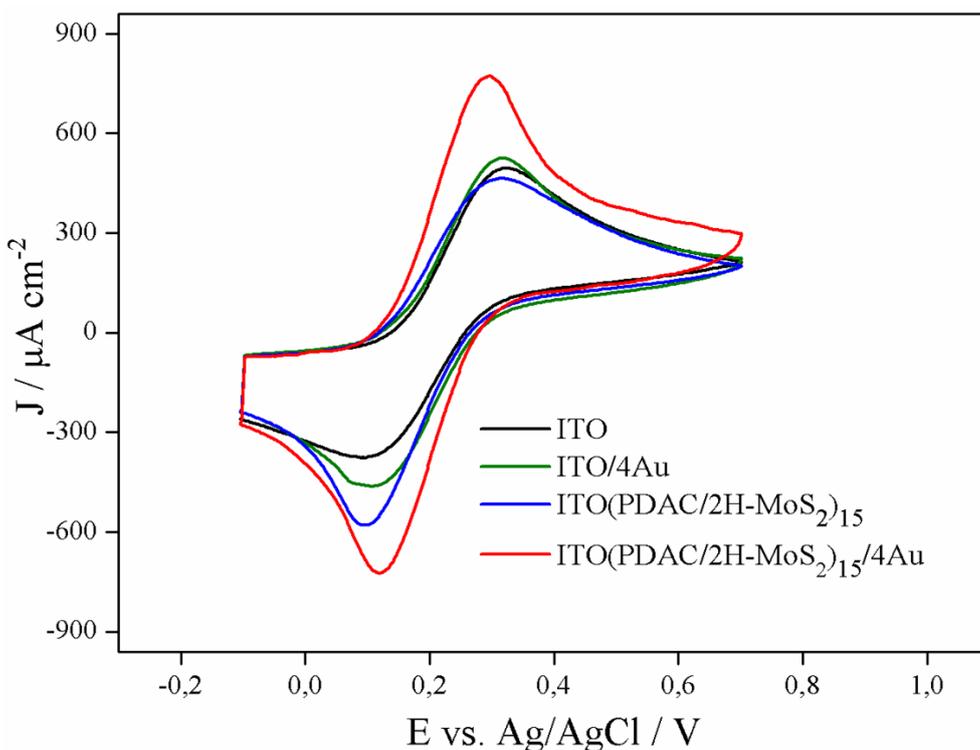


Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para [Fe(CN)₆]^{-3/-4} 1 mmol L⁻¹ registrados a 300 mV s⁻¹ empregando diferentes eletrodos, conforme indicado.

A Figura 28 mostra a variação das densidades de corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) enquanto a Figura 29 mostra a diferença de potencial para o pico anódico e catódico (ΔE_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) empregando os mesmos eletrodos. .

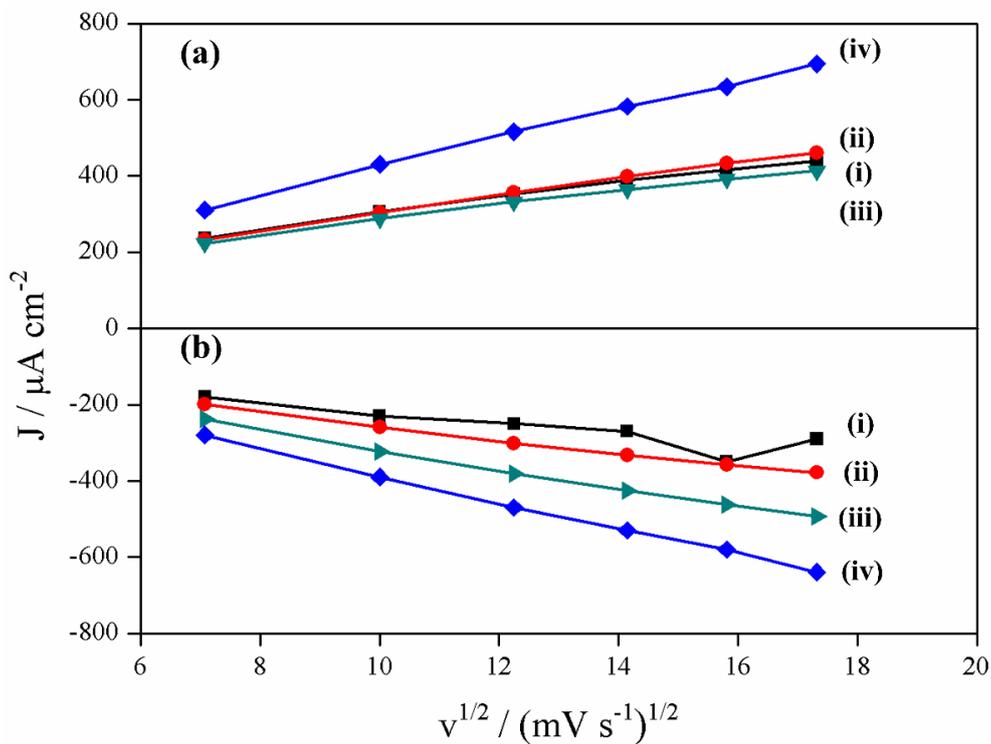


Figura 28 – (a) J_{pa} e (b) J_{pc} em função de $v^{1/2}$ dos eletrodos para os eletrodos (i) ITO sem filme, (ii) ITO/4Au, (iii) ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅, (iv) ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au.

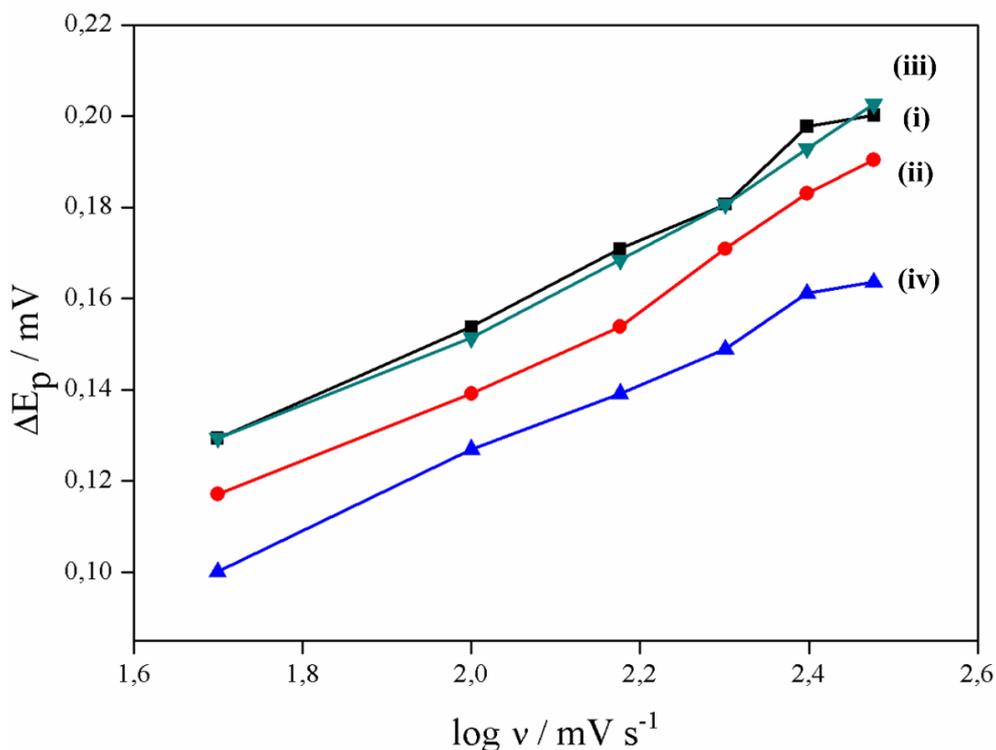
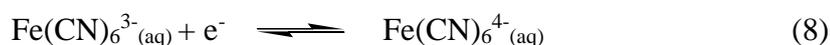


Figura 29 – ΔE_p em função de $\log v$ para os eletrodos (i) ITO sem filme, (ii) ITO/4Au, (iii) ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅, (iv) ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au.

A presença do par redox foi observada com todos os eletrodos na Figura 27, por conta dos picos de redução e oxidação correspondentes a reação abaixo:



Contudo, notou-se que os eletrodos ITO/(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO/4Au apresentaram desempenho eletroquímico superior ao do ITO sem filme. Por outro lado, o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au é aquele que apresentou o melhor desempenho, tanto em termos de densidade de corrente quanto em separação entre os picos de oxidação e redução (ΔE_p). Observou-se ainda uma relação linear entre a densidade de corrente e a raiz quadrada da taxa de varredura do potencial (Figura 28), o que indica, portanto, que a reação do par redox é controlada por difusão em todos os eletrodos. Por fim, um aumento da taxa de varredura do potencial leva a um aumento de ΔE_p , sugerindo que a interconversão ferri-ferro vai se tornando irreversível, como mostra a Figura 29. Isso ocorreu para todos os eletrodos testados, embora o valor absoluto de ΔE_p , foi menor no eletrodo ITO(PDAC/MoS₂)₁₅/4Au, sugerindo que esse eletrodo é o mais promissor para a detecção de BPA.

A área de superfície eletroativa dos eletrodos foi estimada a partir da equação de Randles-Sevcik, equação (5), a partir dos dados apresentados na Figura 28. Para a estimativa, admitiu-se que a concentração das espécies redox na solução é 1 mmol L⁻¹ e o coeficiente de difusão do K₄[Fe(CN)₆]/K₃(CN)₆] (1:1 – 1 mmol L⁻¹), em solução RB 0,1 mol L⁻¹, igual a 7,6 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹, conforme descrito na literatura¹⁰⁶.

A Tabela 4 mostra os valores da área eletroativa calculada (A_{ele}), área geométrica (A_{geo}) e a razão entre a área eletroativa e a geométrica. É importante destacar que nem toda área geométrica dos eletrodos é eletroquimicamente ativa.

Tabela 4 – Características dos eletrodos ITO, ITO/4Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au: área eletroativa relacionada à área geométrica da voltametria cíclicas na faixa de varredura 50 – 300 mV s⁻¹ (1x10⁻³ mol L⁻¹ K₄[Fe(CN)₆]/K₃(CN)₆], 0,1 mol L⁻¹ RB.

Eletrodo	A _{ele} (cm ²)	A _{geo} (cm ²)	Razão A _{ele} /A _{geo}	k ⁰ (cm s ⁻¹)
ITO	0,2994	0,3536	0,85	7,80 x 10 ⁻²
ITO/4Au	0,3375	0,3536	0,95	1,04 x 10 ⁻¹
ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅	0,2794	0,3539	0,79	7,81 x 10 ⁻²
ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	0,5575	0,3539	1,58	1,59 x 10 ⁻¹

Pode ser notado que a presença do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au fez com que a área eletroativa aumentasse em 1,58 vezes em relação ao ITO sem filme, em consequência da sinergia entre o filme de 2H-MoS₂ e as AuNPs. Além disso, observa-se que a presença apenas do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ reduziu a área eletroativa em relação ao ITO sem filme, devido a seu caráter não condutor^{107,108}.

A constante heterogênea da taxa de transferência de elétrons (k⁰) informa a facilidade de transferência de carga entre uma espécie eletroativa em solução e a superfície de um eletrodo^{109,110}. O método de Nicholson é o mais utilizado para a determinação do parâmetro k⁰ a partir dos dados de VC¹¹⁰. Para estimar os valores de k⁰ segundo esse método foram utilizadas as equações (9) e (10).

$$\Psi = k^0 [\pi D n F v / RT]^{-1/2} \quad (9)$$

$$\Psi = (-0,6288 + 0,0021 X) / (1 - 0,017X) \quad (10)$$

O parâmetro adimensional (ψ) foi calculado utilizando a equação (10), em que X representa a separação entre os picos anódicos e catódicos em mV (ΔE_p) nas velocidades de varredura 50 a 300 mV s⁻¹ dos eletrodos.

Os valores de k^0 para cada eletrodo foram determinados pela equação (9), onde: ψ é a inclinação da reta do gráfico de ψ vs. $v^{-1/2}$, D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($7,6 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹), n é o número de elétrons transferidos na reação (n = 1), F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), R é a constante universal dos gases (8,314 J. K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (298 K). Os valores de k^0 são listados na Tabela 4. Observa-se que k^0 duplicou quando o eletrodo de ITO foi modificado com o filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au, corroborando com os resultados apresentados anteriormente. Novamente, sugere-se haver uma sinergia entre o filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e as AuNPs, possivelmente por uma combinação de aumento da área superficial e da condutividade elétrica⁶⁵. Já no eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ seu k^0 foi semelhante do ITO sem filme, mostrando que apenas o filme (PDAC/2H-MoS₂) não contribui para transferência de elétrons por conta da sua condutividade elétrica baixa.

O estudo de impedância eletroquímica foi realizado para avaliar o efeito da modificação do eletrodo na resistência de transferência de carga (R_{CT}). O valor R_{CT} corresponde ao diâmetro do semicírculo no gráfico de Nyquist que está relacionado à cinética de transferência de elétrons da reação redox na superfície do eletrodo. Esse estudo foi realizado nas mesmas condições e com os mesmos eletrodos empregados no estudo de VC.

A Figura 30 mostra os gráficos de Nyquist obtidos para todos os eletrodos, além de um modelo de circuito de Randles, que foi empregado para ajustar os dados experimentais e extrair os valores de R_{CT} , bem como dos demais elementos de circuito.

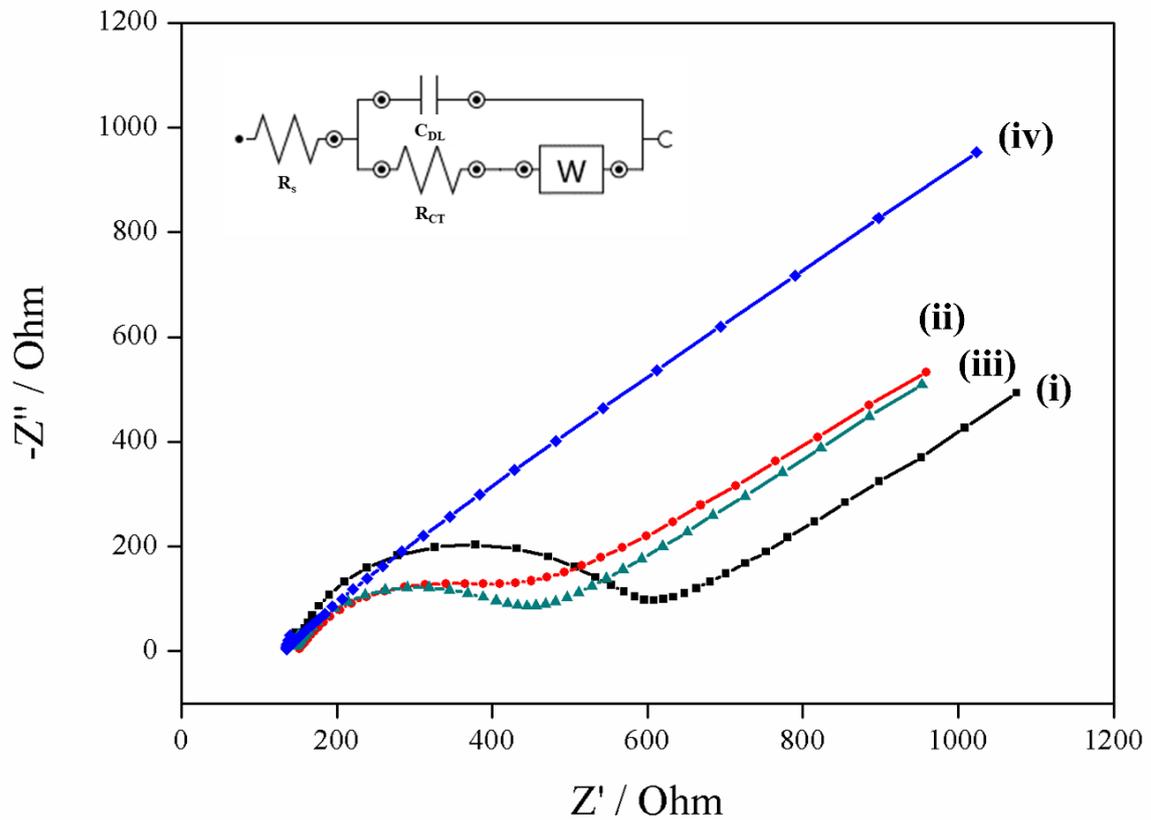


Figura 30 – Gráficos de Nyquist para os eletrodos **(i)** ITO sem filme, **(ii)** ITO/4Au, **(iii)** ITO[(PDAC/2H-MoS₂)₁₅] e **(iv)** ITO[(PDAC/2H-MoS₂)₁₅]/4Au. Circuito de Randles inserido no gráfico de Nyquist

A partir dos valores de R_{CT} e da área eletroativa (A), esse estimado por VC, foi possível determinar a constante de taxa de transferência eletrônica (k^0) utilizando a equação (11).

$$R_{CT} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^0 C} \quad (11)$$

Na equação (11), as constantes R , T , F , n e C assumem os mesmos valores previamente definidos na equação (9).

Os parâmetros ajustados para a resposta de impedância e os valores de k^0 dos diferentes eletrodos testados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos ITO sem filme (i), ITO/4Au (ii), ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ (iii) e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ /4Au (iv).

Eletrodo	R_s (Ohm)	R_{CT} (Ohm)	k⁰ (cm s⁻¹)	C_{DL} (μF)	W (mMho)	chi²
ITO sem filme	148,2	405,22	2,82 x 10 ⁻³	3,62	1,74	0,16
ITO/4Au	156,36	223,61	3,53 x 10 ⁻³	17,22	1,54	0,14
ITO (PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅	150,95	251,44	3,79 x 10 ⁻³	4,27	1,62	0,17
ITO (PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	135,48	17,18	2,78 x 10 ⁻²	12,49	2,01	0,10

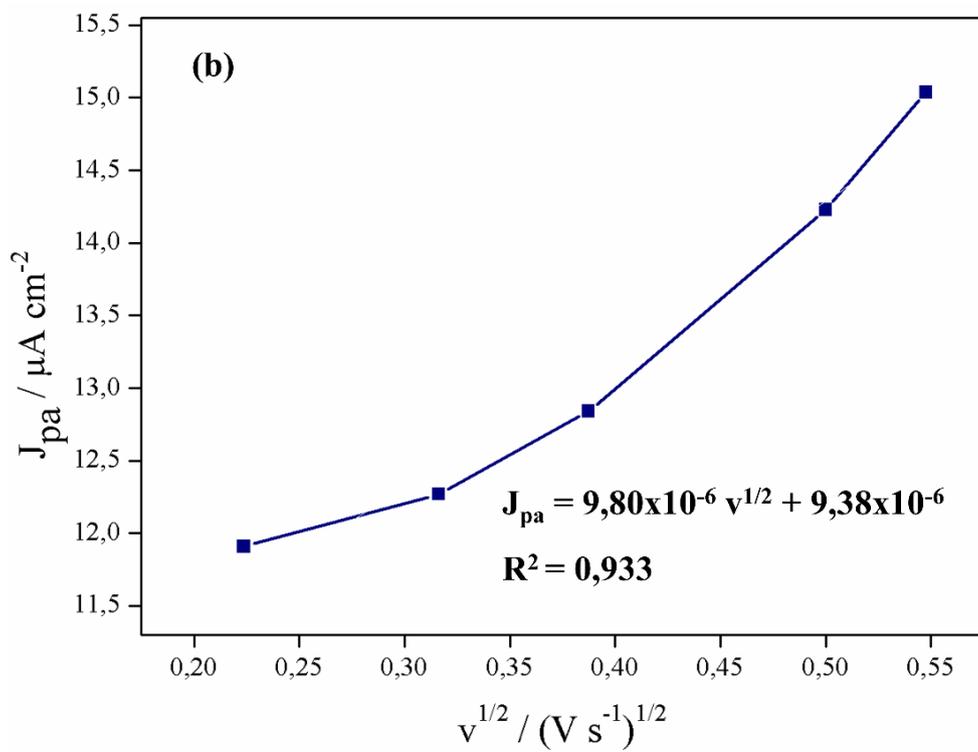
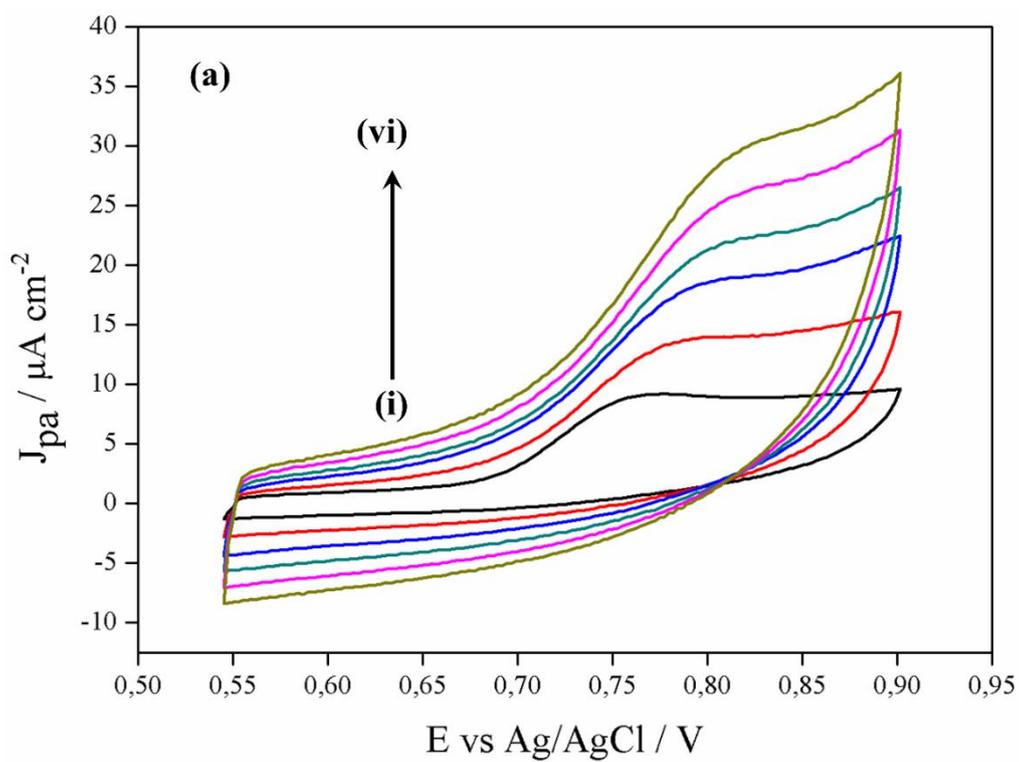
O valor de R_{CT} do eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au é consideravelmente menor em comparação com os demais eletrodos, corroborando que a presença do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ com AuNPs melhorou a cinética de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução.

Pode ser observado ainda que o valor de k⁰ para o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au foi maior em relação aos outros eletrodos investigados em, pelo menos, uma ordem de grandeza. Além disso, foi possível notar que somente a presença do AuNPs ou somente a presença do filme no ITO não contribui para a rápida transferência de elétrons. Entretanto, a combinação do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅ com as AuNPs favoreceu a transferência de elétrons, aumentando em pelo uma ordem de grandeza.

Os valores de C_{DL} aumentaram com a presença de AuNPs. Esse efeito pode estar relacionado com o aumento da interface condutor isolante e também com a menor distância entre a superfície carregada do eletrodo e o plano de íons da solução¹¹¹.

5.4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos em BPA

Os parâmetros cinéticos da oxidação do BPA na superfície do eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au também foram determinados por VC. A Figura 31 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de trabalho ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au em solução tampão RB (0,1 mol L⁻¹, pH 4,0) contendo 50 μmol L⁻¹ de BPA, com taxas de varredura variando de 50 a 300 mV s⁻¹. Também é mostrado na Figura 31 o gráfico da densidade de pico anódico (J_{pa}) em função da raiz quadrada da taxa de velocidade de varredura (v^{1/2}) e J_{pa} vs. taxa de velocidade de varredura.



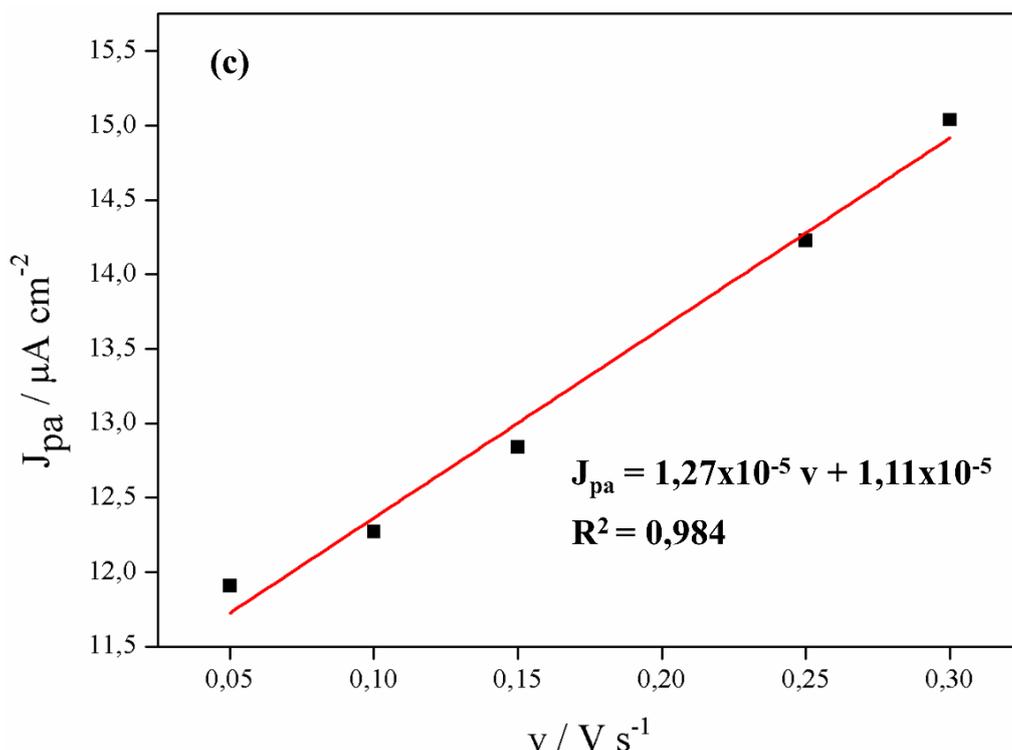


Figura 31 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au nas velocidades de varredura de (i) 50, (ii) 100, (iii) 150, (iv) 200, (v) 250, (vi) 300 mV s⁻¹. (b) J_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v^{1/2}). (c) Relação da J_{pa} e a velocidade de varredura (v).

Os voltamogramas mostram um pico de oxidação do BPA entre +0,76 V e +0,80 V e a ausência de pico reverso (sentido catódico), revelando que o processo de oxidação do BPA na superfície do eletrodo é irreversível. Além disso, nota-se que a corrente de oxidação aumenta com o aumento da taxa de varredura. Entretanto, a Figura 31b mostra que não há uma relação linear entre J_{pa} e a raiz quadrada da taxa de varredura do potencial, portanto descartando a hipótese de o processo ser controlado por difusão^{6,112}. Para a confirmação do processo de oxidação do BPA foi construído o gráfico J_{pa} com a taxa de varredura, como mostrado na Figura 31c. A equação linear pode ser expressa da seguinte forma: $J_{pa} = 1,27 \times 10^{-5} v + 1,11 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0,984$), sugerindo que a oxidação de BPA em ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au foi um processo controlado por adsorção¹¹³.

Para estimar o número de elétrons e o mecanismo envolvido na oxidação do BPA sobre o eletrodo desenvolvido, realizou-se o cálculo do coeficiente de transferência de carga (α) por meio do gráfico de Tafel¹¹⁴, Figura 32a. Neste gráfico, o sobre potencial (E_a) é plotado em

função do $\log v$ para a região referente ao início da curva de oxidação do pico em 0,79 V na velocidade de 150 mV s^{-1} .

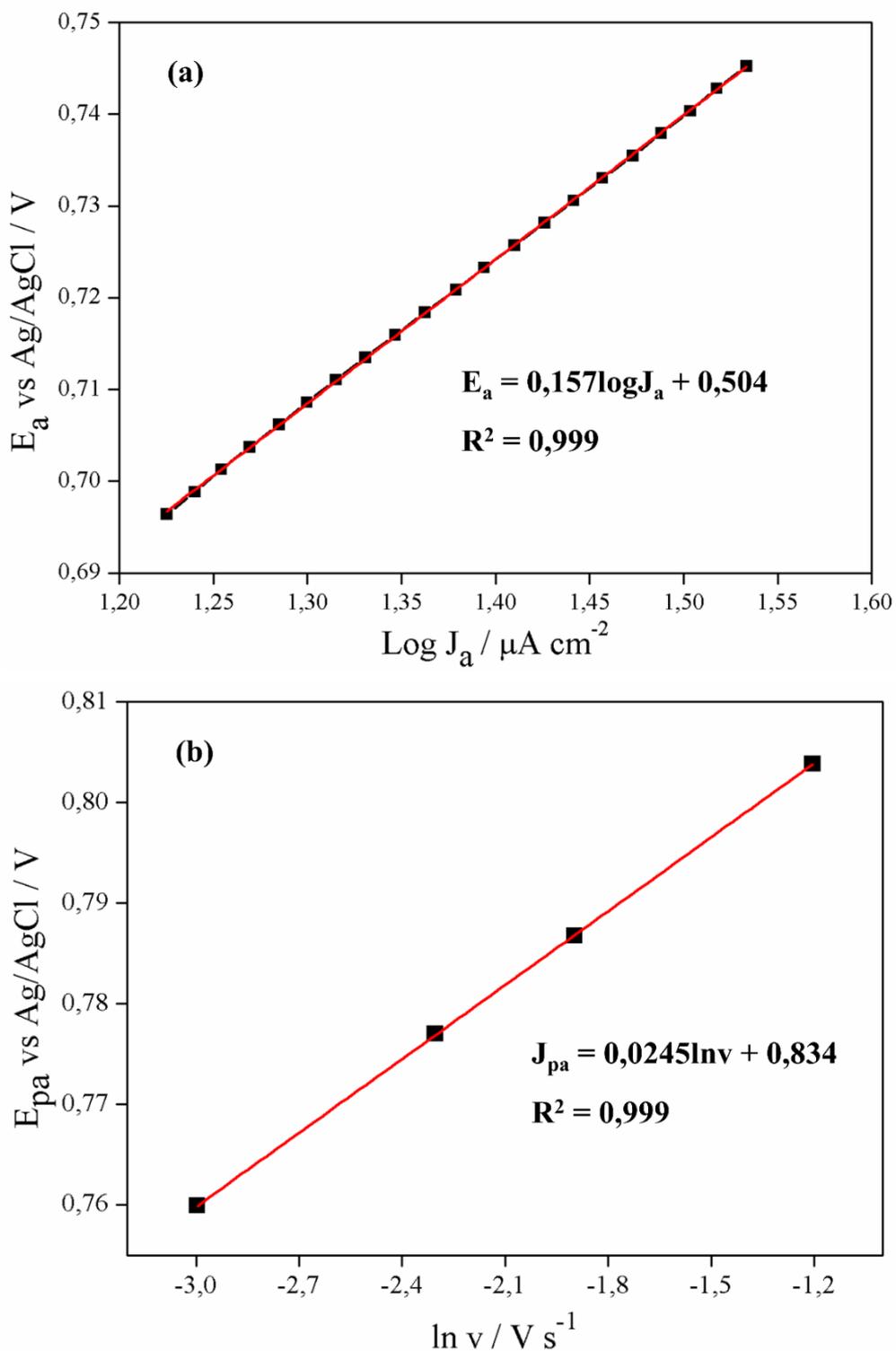


Figura 32 – (a) Gráfico de Tafel para o eletrodo de trabalho ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au para a taxa de varredura de 150 mV s^{-1} . (b) Relação linear entre potencial de pico anódico (E_{pa}) e $\ln v$.

O valor de α foi calculado utilizando a equação (12):

$$b = \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)F} \quad (12)$$

Na equação (12) o valor de b é obtido da inclinação da curva E_a em função do $\log J_{pa}$ e apresentou o valor de 0,1, enquanto F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (298 K). O valor de α encontrado foi de 0,62, indicando que a geometria do estado de transição assemelha-se mais a da espécie oxidada (quinona).

O gráfico de Laviron, Figura 32b, mostra a dependência do pico anódico (E_{pa}) em relação ao $\ln v$. O valor do coeficiente global de transferência de elétrons para a reação pode ser obtido a partir da equação de Laviron, equação (13)^{115,116}.

$$E_{pa} = \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln v + \text{const} \quad (13)$$

Na equação, E_{pa} é a inclinação da reta do gráfico de E_{pa} vs. $\ln v$ (inclinação = $RT/\alpha nF$), n é o número de elétrons transferidos na velocidade de 150 mV s^{-1} e α apresenta o valor de 0,62. A regressão linear da curva forneceu a seguinte equação: $E_{pa} = 0,0245 \ln v + 0,834$, $R^2 = 0,999$. O valor de n foi de 1,69 (≈ 2)¹¹⁷. Portanto, pode-se concluir que a oxidação do BPA em ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au é um processo irreversível controlado por adsorção envolvendo a participação de dois elétrons e dois prótons, o que está de acordo com os estudos da literatura^{112,118}. Um possível mecanismo de oxidação do BPA é proposto na Figura 33 com formação de quinona, por meio de um intermediário instável.

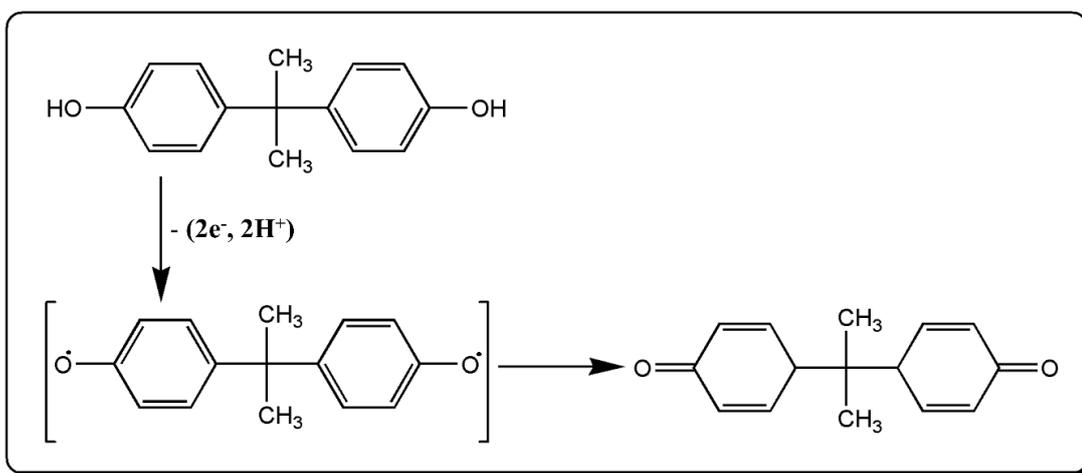


Figura 33 – Mecanismo de reação de oxidação do BPA. Adaptado da ref¹¹⁹.

A Figura 34 apresenta o diagrama de Nyquist registrado em solução tampão RB pH 4,0 contendo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de BPA com os diferentes eletrodos. Está inserido na mesma figura o circuito que apresentou convergência e melhores ajustes para eletroquímica do sistema. No circuito equivalente foi acrescentado um resistor auxiliar (R_{Aux}) no circuito de Randles, que pode estar relacionado com a resistência da interface estabelecida entre as AuNPs e filme PDAC/2H-MoS₂. O elemento W, presente no circuito de Randles foi substituído por uma associação em paralelo do elemento de fase constante (Q), o qual corresponde a um capacitor não ideal, e um resistor para contabilizar a transferência de carga R_{CT} . O elemento Q é representado pela expressão matemática: $Q = 1/Y_0(j\omega)^N$, onde N pode variar de $0 < N < 1,0$ e $j = \sqrt{-1}$. Quando $N = 1,0$ apresenta característica de um capacitor puro, $N = 0$ de um resistor puro e quando $N = 0,5$ apresenta comportamento característico de impedância de Warburg. Além disso, acredita-se que a origem de Q pode estar relacionada com a distribuição de corrente e potencial sobre a superfície de um material não-homogêneo. As características como a rugosidade, adsorção de espécies na superfície do eletrodo, geometria do eletrodo entre outros, têm sido utilizadas para atribuir o comportamento de Q nos sistemas eletroquímicos⁶⁴.

Os parâmetros de ajuste dos diferentes eletrodos são apresentados na Tabela 6 e o valor de k^0 foi calculado usando a equação (11). Os valores do R_s na oxidação do BPA foram próximos aos valores na presença do par redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. No entanto, deve ser considerado a contribuição da R_{aux} do ITO sem filme na resistência da interface solução/ITO (R_s). Foi possível observar que os valores de R_{CT} com ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au foi menor do que no ITO sem filme, indicando que o filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au favoreceu a transferência de carga. Além disso, o valor do Q no ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au é superior em relação ao ITO sem filme, sugerindo que o elemento de fase constante seja um capacitor não ideal formado no interior do filme, devido à separação de carga entre o filme isolante e o ouro.

Vale destacar que há divergência nos valores de k^0 do método de Nicholson e o valores k^0 na EIE. Isso se deve ao tempo de duração do experimento ser mais longo no EIE do que a VC, o que pode passivar o eletrodo e, conseqüentemente, influenciar a estimativa do k^0 . Além disso, o aumento do valor de k^0 na presença de BPA pode estar relacionado com redução da área exposta do eletrodo, provocada pela presença de subprodutos da oxidação do BPA^{109,120}. Essa condição do eletrodo será mostrada nos capítulos mais adiante.

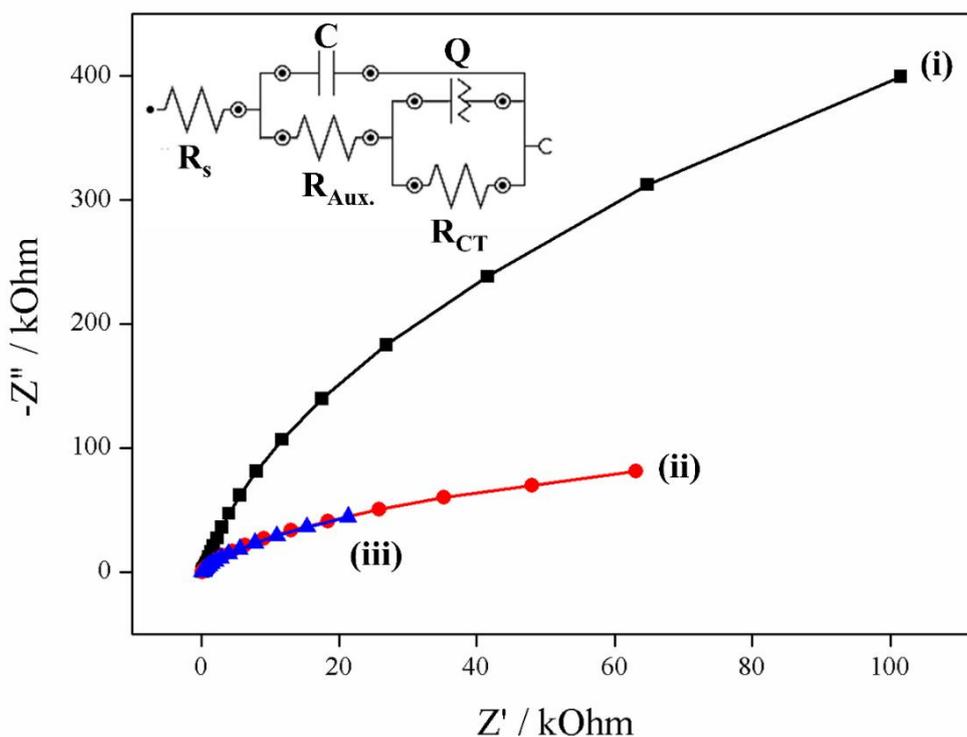


Figura 34 – Gráfico de Nyquist para os eletrodos ITO sem filme (i), ITO/4Au (ii), ITO(PDAC/MoS₂)₁₅/4Au (iii). Circuito equivalente do sistema eletroquímico inserido.

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste de impedância do eletrodo ITO sem filme (i), ITO/4Au (ii), ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au (iii) em resposta a oxidação do BPA.

Eletrodo	R _s (Ohm)	R _{aux} (Ohm)	R _{CT} (kOhm)	k ⁰ (cm s ⁻¹)	C _{DL} (μF)	Q (μMho)	chi ²
i	56,0	103,8	2774,3	1,6 x 10 ⁻⁵	5,22 x 10 ⁻³	3,84 N = 0,95	0,05
ii	153,6	51,4	183,7	2,15 x 10 ⁻⁴	2,55	8,84 N = 0,88	0,11
iii	148,7	40,4	153,0	1,56 x 10 ⁻⁴	4,20	23,7 N = 0,89	0,11

5.5 Otimização das condições experimentais para a determinação do BPA

A técnica VPD foi aplicada para as medidas eletroquímicas, pois apresenta enfoque analítico, é mais sensível, rápido e os voltamogramas apresentam picos melhores definidos do que em as outras voltametrias⁵⁶.

Inicialmente, foram estabelecidos um conjunto de condições e de variáveis que influenciam na detecção do BPA. As variáveis foram otimizadas separadamente, buscando uma maior densidade de corrente e também uma maior sensibilidade ao analito. As condições selecionadas foram: solução tampão salino (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au como arquitetura do eletrodo de trabalho, faixa de potencial de 0,00 V a 1,00 V, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 50 ms. As variáveis foram investigadas na seguinte sequência: natureza do eletrólito de suporte, pH, ciclos de eletrodeposição do ouro, arquitetura do eletrodo, número de bicamadas, parâmetros pulso, potencial inicial. Os melhores valores encontrados para cada variável, foram utilizados nas análises posteriores. A concentração do BPA foi de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para todos os estudos. Os voltamogramas de pulso diferencial foram plotados destacando a região em torno do potencial em que ocorre a oxidação do BPA.

5.5.1 Seleção da arquitetura do eletrodo

Para a escolha da arquitetura do eletrodo de trabalho que apresentasse um melhor desempenho para a detecção do BPA foram testadas as seguintes arquiteturas: ITO sem filme, ITO/3Au, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au, ITO(PDAC/PSS)₁₀, ITO(PDAC/PSS)₁₀/3Au.

A Figura 35 apresenta a densidade da corrente do pico anódico em função das diferentes arquiteturas de eletrodo. Pode ser observado no gráfico que o teste com o eletrodo ITO sem filme não apresentou pico, mostrando que, para haver a oxidação do BPA de modo satisfatório, é necessário a modificação da sua superfície. Os eletrodos ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀, ITO(PDAC/PSS)₁₀ e ITO(PDAC/PSS)₁₀/3Au não apresentaram resposta para BPA, o que é atribuído à natureza isolante elétrica desses filmes. Para que ocorra a detecção do BPA e de qualquer outro analito é necessário que o filme apresente condutividade elétrica. Em contrapartida, os eletrodos ITO/3Au e ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au foram capazes de oxidar o BPA. Pode ser notado que o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au apresentou o melhor desempenho, devido ao aumento da condutividade da superfície do eletrodo pela presença das AuNPs⁶⁵. Com os resultados obtidos, o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au foi escolhido para os estudos posteriores.

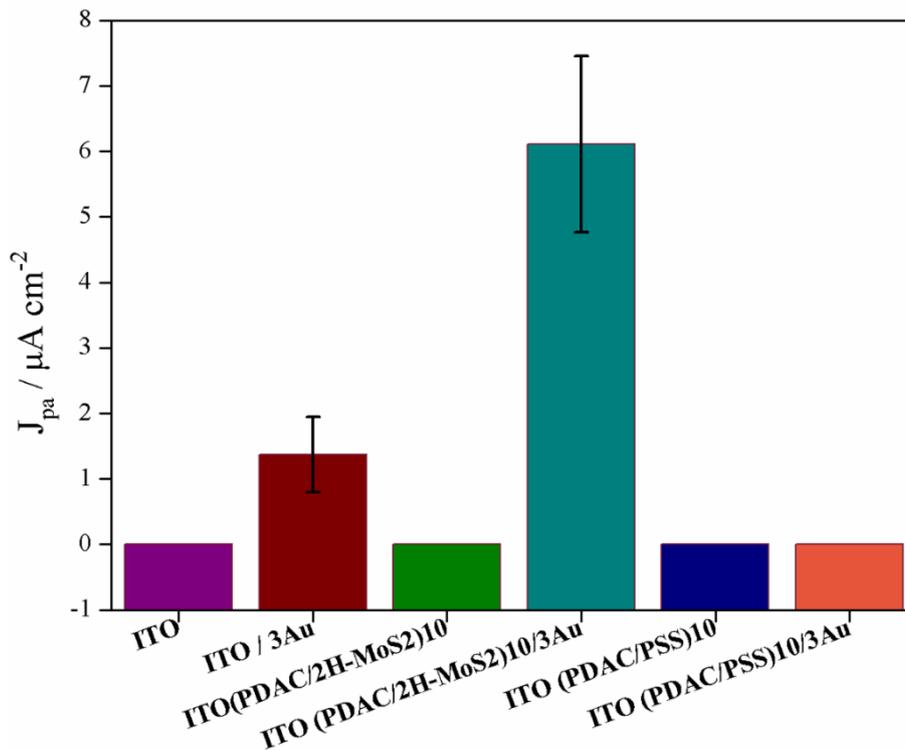


Figura 35 – J_{pa} em função da arquitetura do eletrodo.

5.5.2 Influência da natureza do eletrólito de suporte

Para selecionar o eletrólito de suporte que apresentasse maior J_{pa} de pico para o BPA, foram testados os seguintes eletrólitos: (i) tampão fosfato salino (PBS) 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0; (ii) e tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (HAc/Ac) pH 6,0 e; (iii) tampão Britton-Robinson (RB) 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0. O eletrodo selecionado na etapa anterior (ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au) foi utilizado para dar sequência ao estudo.

A Figura 36 apresenta a densidade da corrente de pico anódica para a oxidação do BPA em função do eletrólito de suporte.

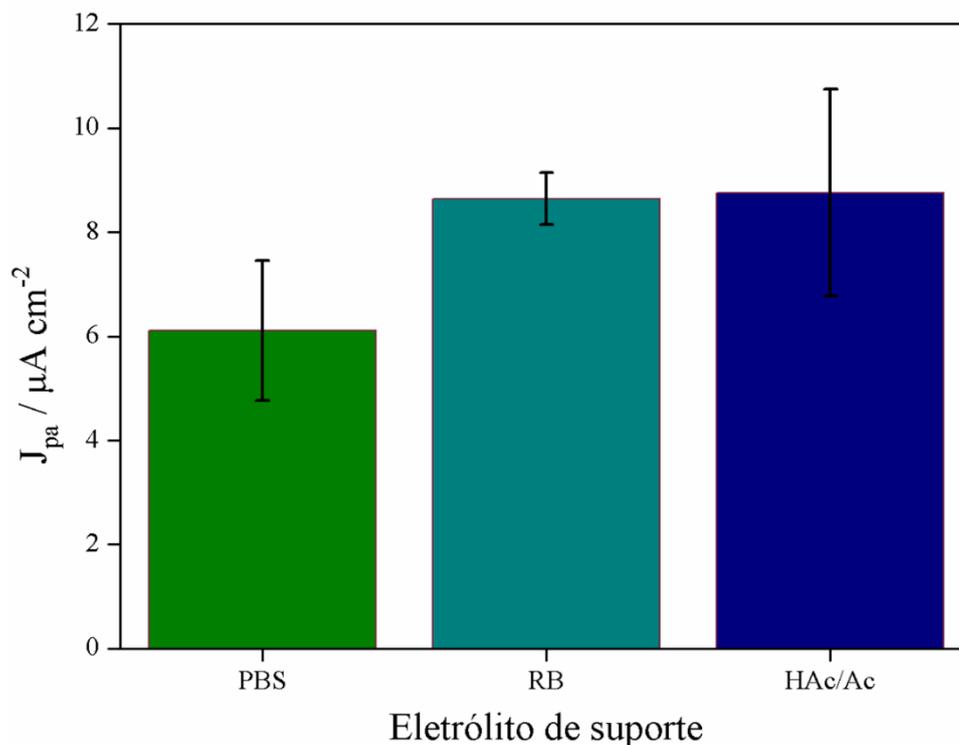


Figura 36 – J_{pa} para o BPA em função da natureza do eletrólito obtida com o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/3Au. Tampão fosfato salino (PBS), tampão Britton-Robinson (RB) e tampão acetato (HAc/Ac).

A VPD com os diferentes eletrólitos de suporte mostrou que a solução tampão RB apresentou uma maior J_{pa} e menor desvio padrão em relação aos outros tampões investigados e, por isso, foi o eletrólito escolhido.

5.5.3 Influência do pH

Foi investigada a influência do pH da solução tampão RB da faixa de 3 a 7 em resposta da corrente. A Figura 37a apresenta a densidade da corrente de pico anódico para a oxidação do BPA em função do pH. Foi possível observar que tanto os potenciais de pico quanto as densidades de corrente dependem fortemente dos valores de pH, demonstrando que o próton participa do processo de reação eletroquímica. Pode ser notado que o valor de J_{pa} aumentou na faixa de pH de 3,0 a 4,0 e em seguida diminuiu com pH mais alto. Isso pode ser causado pelo aumento da concentração do ânion hidroxila, o qual pode substituir competitivamente a molécula de BPA nos sítios de adsorção da superfície do eletrodo⁶². Desta maneira, o pH 4 foi selecionado para dar sequência nas otimizações. A Figura 37b apresenta a variação do potencial do pico anódico em função do pH. Foi observado que o valor do E_{pa} diminuiu linearmente com o aumento do pH. O valor obtido da inclinação da reta foi de - 48 mV por unidade de pH; esse

valor é relativamente próximo ao valor teórico de 59 mV. Além disso, esse resultado é uma indicação que a oxidação do BPA envolve número igual de prótons e elétrons^{118,119}.

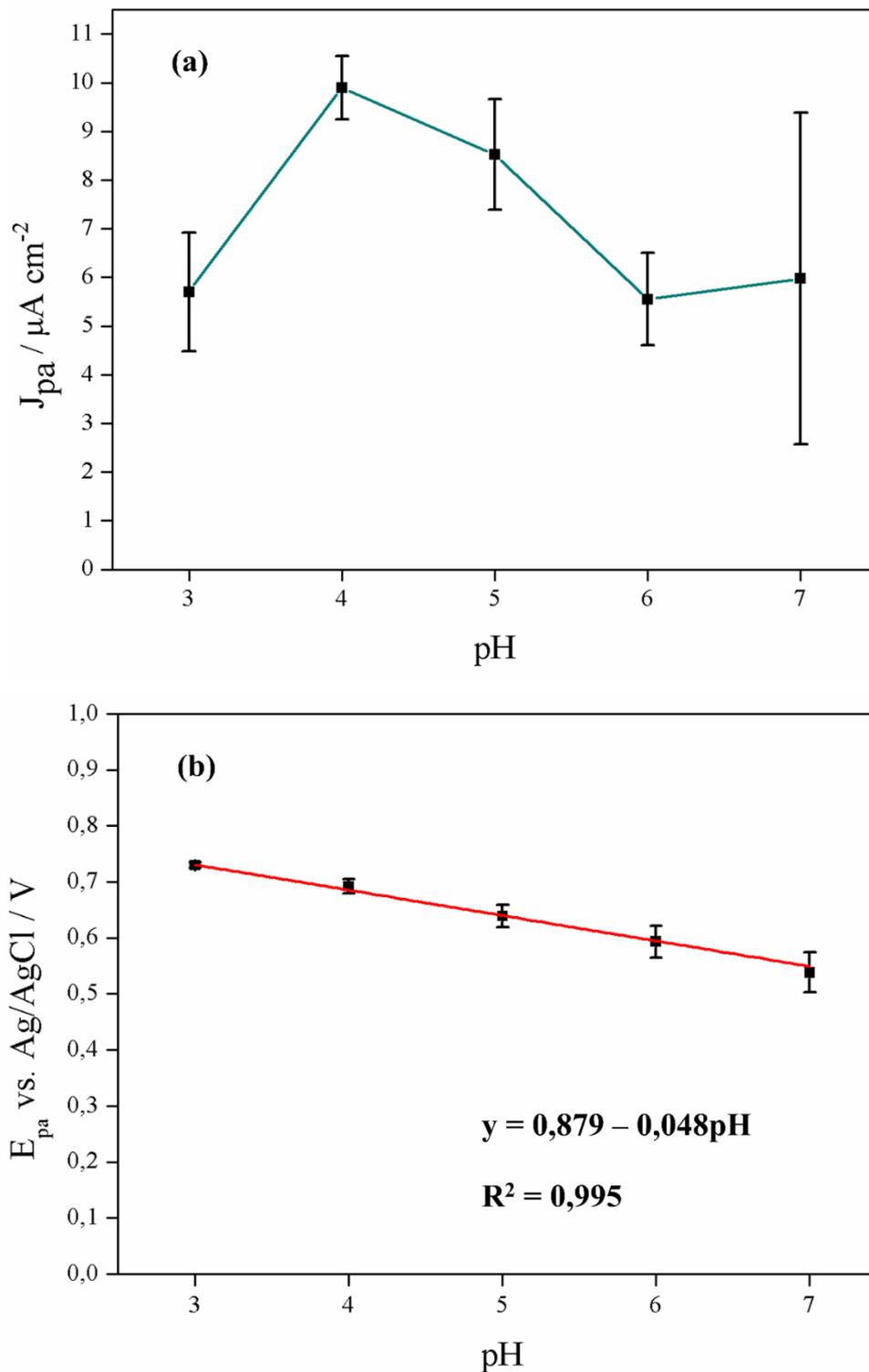


Figura 37 – (a) Variação do J_{pa} vs. pH e (b) E_{pa} do BPA em função do pH.

5.5.4 Ciclos de eletrodeposição de ouro

Tendo em vista que o número de ciclos de eletrodeposição de ouro poderia afetar o desempenho do eletrodo, avaliou-se o efeito do número de ciclos de eletrodeposição das AuNPs na detecção de BPA.

Dependendo do número de ciclos de eletrodeposição no ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀/mAu a sua coloração pode variar de vermelho a azul. Isso ocorre devido a agregação de nanopartículas de ouro na superfície do filme¹²¹. Após a eletrodeposição do ouro sobre a superfície do filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₀, foi avaliada a influência do ouro eletrodepositado na detecção do BPA. Foram preparados eletrodos com 3, 4, 5, 6 e 7 ciclos consecutivos de eletrodeposição.

A Figura 38 mostra a densidade da corrente em função do número de ciclos de eletrodeposição de ouro.

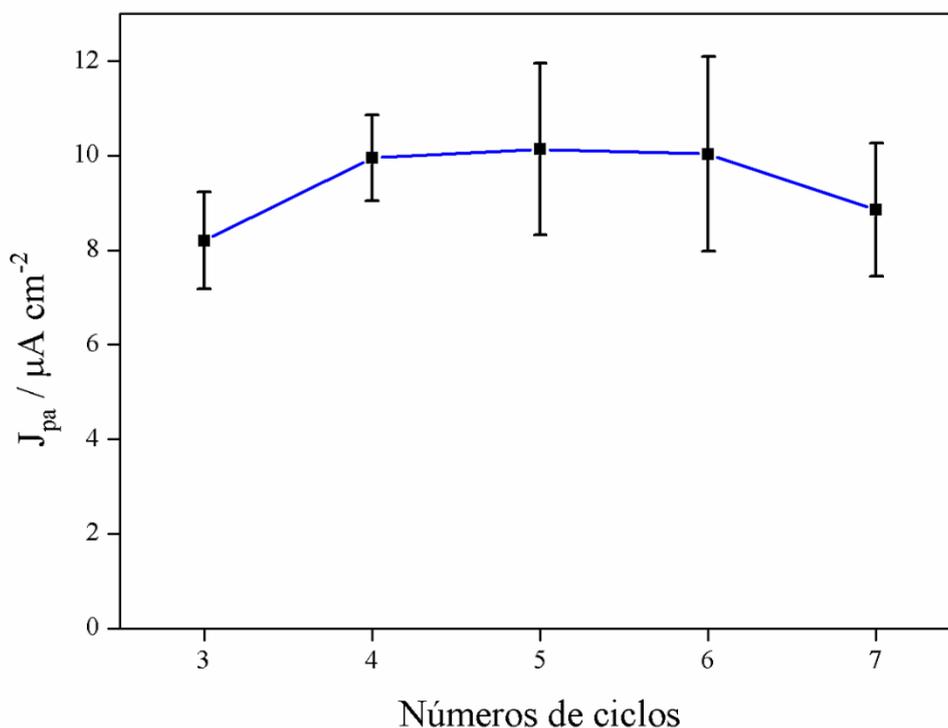


Figura 38 – J_{pa} de oxidação do BPA em função do número de ciclos de eletrodeposição de Au.

Pode se verificar que a detecção do BPA foi potencializada com o número de ciclos de eletrodeposição. Foi possível observar que houve um aumento do J_{pa} nos ciclos 3 para 4, no entanto, não ocorreu grandes variações entre os ciclos 4 e 6, devido a saturação de partículas de ouro no eletrodo. Já no eletrodo com 7 ciclos de eletrodeposição ocorreu uma diminuição da densidade da corrente, isso pode estar relacionado com a formação de filme metálico contínuo sobre a superfície do ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₀^{121,122}.

De acordo com os diferentes estudos, as AuNPs apresentaram eficiência eletrocatalítica maior que o Au metálico, especialmente em reações de oxidação. Isso se deve à sua maior relação superfície-volume e também são propensos a sofrer oxidação superficial, seja espontaneamente ou sob métodos controlados, o que simultaneamente diminui a inércia do Au e fornece locais de adsorção de substrato de interesse^{123,124}. Esses recursos foram aproveitados na detecção eletroquímica de BPA, conforme relatados na literatura^{118,119}.

Com os dados obtidos, o filme com 4 ciclos de eletrodeposição de ouro foi escolhido para dar sequência a otimização, pois apresentou o menor consumo de ouro, menor tempo de eletrodeposição e com maior J_{pa} para o BPA.

5.5.5 Influência do número de bicamadas

Após a escolha da arquitetura do filme e o número de ciclos de eletrodeposição de ouro, o número de bicamadas PDAC/2H-MoS₂ foi investigado. Os eletrodos ITO(PDAC/2H-MoS₂)_n/4Au com número de bicamadas n variando de 1 a 20 foram testados para avaliar a quantidade de material depositado no substrato em resposta a corrente. A Figura 39 mostra a fotografia dos filmes sobre o substrato ITO. Foi possível perceber que à medida que o número de bicamadas aumenta, o filme torna-se cada vez mais escuro.

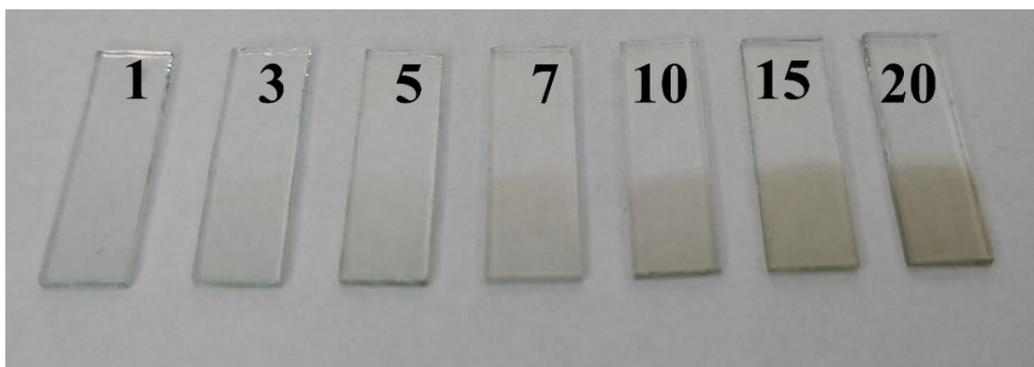


Figura 39 – Fotografia dos filmes (PDAC/2H-MoS₂)_n ($n = 1$ a 20) bicamadas depositadas sobre o substrato ITO.

A Figura 40 apresenta o gráfico da densidade da corrente em função do número de bicamadas depositadas no eletrodo de trabalho.

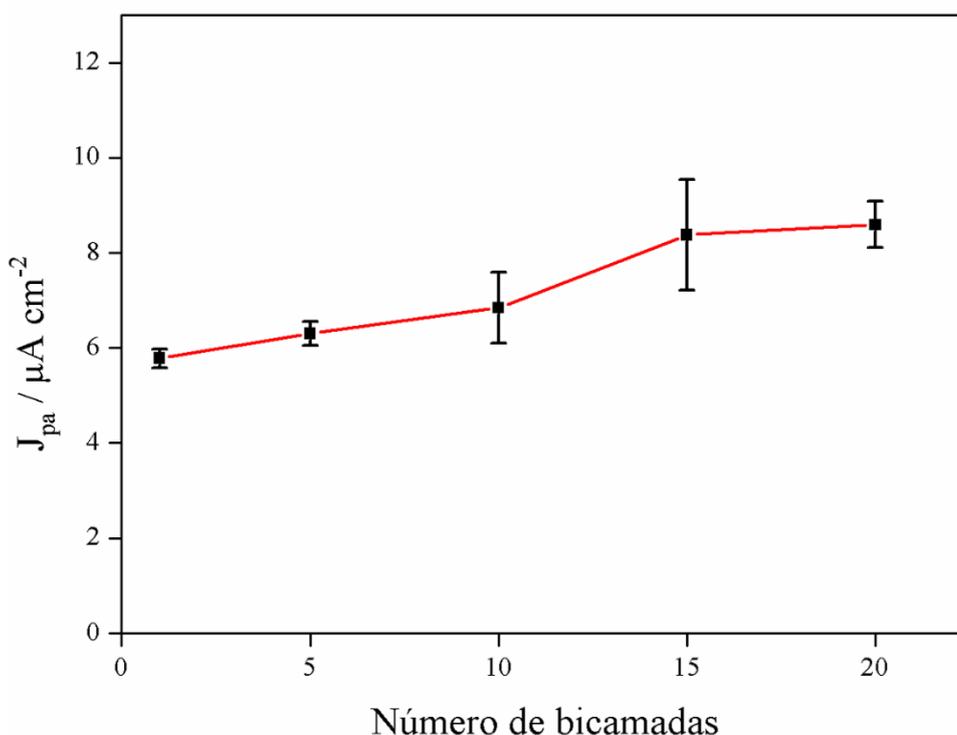


Figura 40 – J_{pa} vs. número de bicamadas

Foi possível observar que o valores do J_{pa} aumentam gradativamente com n até atingirem um patamar de estabilização em $n = 15$. Esse número de bicamadas contribui positivamente para a sensibilidade eletroanalítica, favorecendo a transferência eletrônica. O eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au foi escolhido para a sequência no estudo, pois apresentou a densidade superior em relação aos outros eletrodos testados e a variação do J_{pa} entre o eletrodo com 15 bicamadas para as 20 bicamadas não foi muito expressiva.

Com o número de bicamadas e o número de ciclos de eletrodeposição de ouro definidos, iniciou-se a investigação para a compreensão dos fenômenos que ocorreram durante a eletrodeposição de ouro nas superfícies dos eletrodos. Para esse estudo foram selecionados o eletrodo ITO, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/PSS)₁₅.

A Figura 41 mostra os voltamogramas obtidos no primeiro ciclo de eletrodeposição em eletrodos ITO, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/PSS)₁₅. Em todos os casos, foram observados dois picos catódicos, sendo o primeiro em aproximadamente +0,80 V, que corresponde à redução de Au⁺³ para Au⁰, e o segundo, em torno de -0,1 V, que é atribuído à evolução de H₂. Considerando como referência a corrente catódica para a reação de redução do Au⁺³ para Au⁰, a eficiência da eletrodeposição segue a ordem crescente: ITO(PDAC/PSS)₁₅ < ITO < ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅.

A modificação do substrato de ITO se mostrou favorável para a eletrodeposição de AuNPs, particularmente quando o conjunto LbL incorpora o 2H-MoS₂. Por um lado, tanto os filmes (PDAC/PSS)₁₅ quanto os (PDAC/2H-MoS₂)₁₅, são igualmente maus condutores elétricos, apesar do comportamento semicondutor PDAC/2H-MoS₂. Portanto, a condutividade elétrica por si só não explica por que a eletrodeposição é mais eficiente no filme (PDAC/2H-MoS₂)₁₅.

Para investigar esse efeito, foram registrados voltamogramas em meio H₂SO₄, pH 3,0 (na ausência de HAuCl₄) e em HAuCl₄, pH 3,0. Os resultados são apresentados na Figura 42. A voltametria revelou que durante a eletrodeposição, o Mo⁺⁴ oxida para Mo⁺⁶ a + 1,01 V. Esse processo de oxidação se mostrou irreversível, pois permaneceu indetectável em ciclos seguintes, independentemente da presença de HAuCl₄. Além disso, durante o ciclo inicial ele pôde sinergizar com a redução de Au⁺³ a Au⁰, que ocorre em +0,80 V, facilitando assim a eletrodeposição de AuNPs.

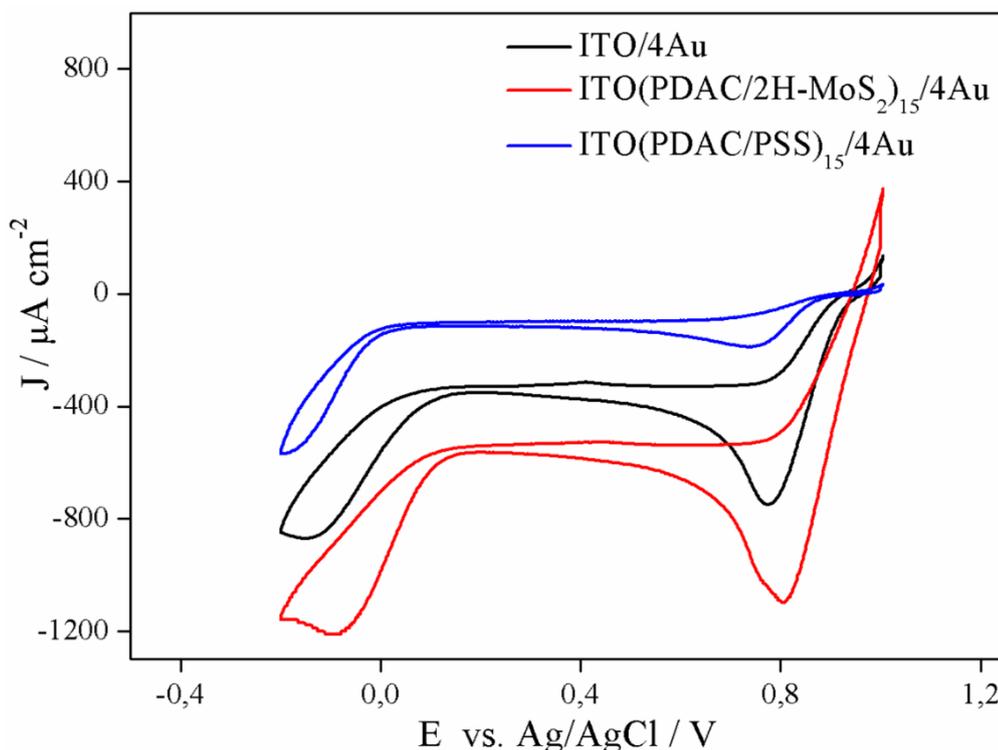


Figura 41 – Curvas de voltametria cíclica registradas durante o primeiro ciclo de eletrodeposição de ouro em eletrodos ITO, ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ e ITO(PDAC/PSS)₁₅.

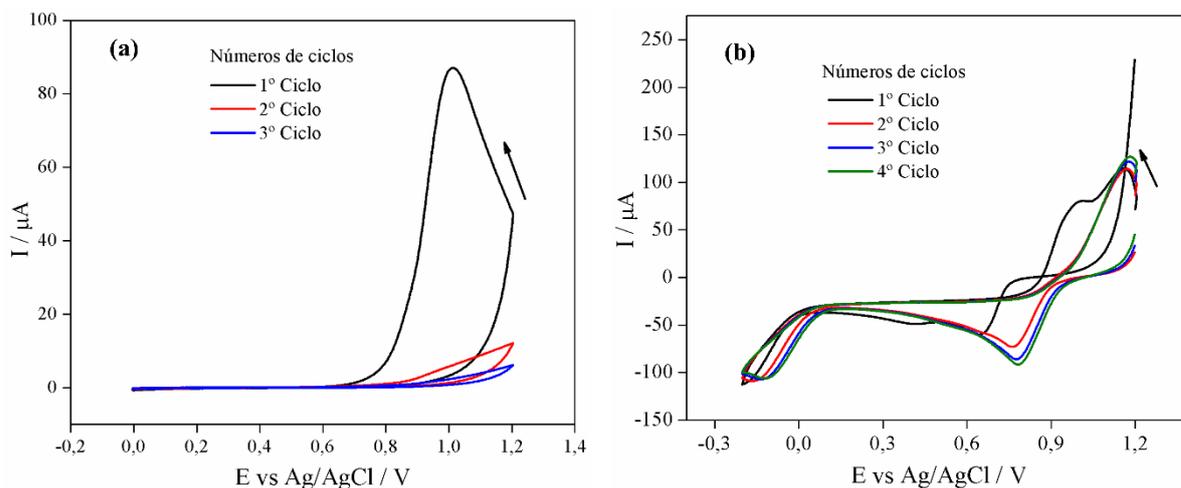


Figura 42 – Curvas de voltametria cíclicas do ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅ em meio (a) H₂SO₄ 50 mmol L⁻¹, pH 3,0 (b) HAuCl₄ 0,5 mmol L⁻¹, pH 3,0.

A Figura 43 mostra as curvas de voltametria cíclica durante quatro ciclos de eletrodeposição.

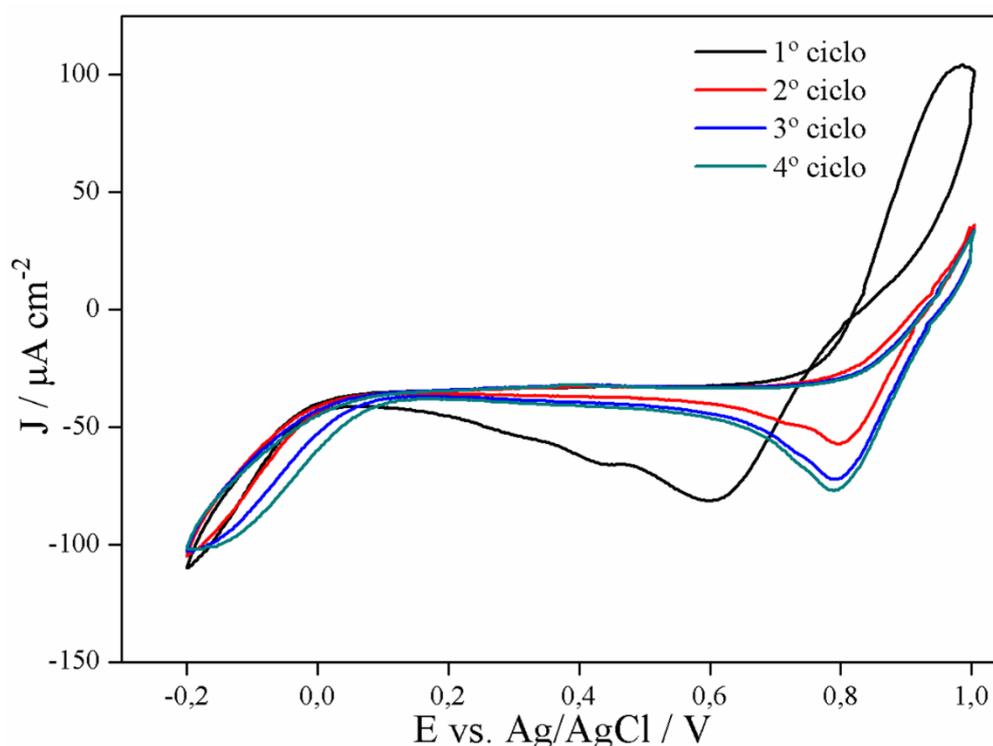


Figura 43 – Curvas de voltametria cíclica registrada durante quatro ciclos de eletrodeposição de nanopartículas de Au sob 10,0 mV s⁻¹ em HAuCl₄ 0,5 mol l⁻¹.

Também foram observados nos quatro ciclos, dois picos catódicos em +0,80 V e -0,1 V que correspondem à redução de Au⁺³ para Au⁰ e a evolução de H₂, respectivamente. O papel desempenhado por 2H-MoS₂ na eletrodeposição de AuNPs tem sido múltiplo. Em termos de

características estruturais, $[\text{AuCl}_4]^-$ apresenta um potencial de redução em +0,8 V que se acopla com a oxidação do Mo^{+4} para Mo^{+6} ocorrendo em $\sim +1,0$ V, conforme discutido anteriormente. Essa condição torna possível a transferência de carga entre 2H-MoS₂ e $[\text{AuCl}_4]^-$, favorecendo assim a formação de AuNPs. Além disso, tem sido discutido amplamente, a dependência da reatividade de 2H-MoS₂ com o seu número de sítios de defeitos, que aumenta à medida que o tamanho das folhas diminui de tamanho¹²⁵.

No trabalho de Lobo et al, foi relatado que a cobertura superficial de 2H-MoS₂ por AuNPs aumentou à medida que o tamanho lateral das folhas diminuiu de 290 ± 95 nm para 137 ± 31 nm¹²⁵. Em nosso estudo, as folhas de 2H-MoS₂ apresentaram um tamanho médio de $167,0 \pm 1,0$ nm, e portanto, espera-se que contenham um grande número de locais de defeitos, onde as espécies de Au^{+3} são reduzidas, principalmente por causa de uma redução na função de trabalho de 2H-MoS₂⁷⁰. Além disso, a eliminação de átomos de S no decorrer da eletrodeposição podem criar locais de defeitos adicionais, que aumentam a atividade eletrocatalítica do 2H-MoS₂ melhorando a deposição de AuNPs^{126,127}.

Foi possível notar que o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au contém quantidade significativa de espécies catiônicas de Au^+ e Au^{+3} , além de Mo^{+6} , conforme mostrado na Tabela 3, que também participa da oxidação eletroquímica do BPA, melhorando sua detecção.

5.5.6 Influência das condições de pulso

Os parâmetros aplicados na VPD podem influenciar a corrente de pico anódico, largura de pico e resolução. A amplitude de pulso, tempo de aplicação do pulso, velocidade de varredura e o potencial inicial foram otimizados para avaliar a resposta voltamétrica na determinação do BPA.

A Figura 44 mostra a variação da J_{pa} em função da ΔE (curva preta). A curva vermelha mostra a variação da largura a meia altura ($W_{1/2}$) em função de ΔE . Pode ser observado que J_{pa} aumenta com o aumento da amplitude, enquanto a $W_{1/2}$ apresentou pequenas variações. Para a escolha do melhor valor para a amplitude, foi considerado o maior J_{pa} e menor valor de $W_{1/2}$, pois a detecção do BPA é favorecida quando apresenta picos mais estreitos, devido à facilidade de separação dos picos de possíveis interferentes nas amostras. Desse modo, o valor de ΔE mais adequado para as próximas etapas foi o de 60 mV.

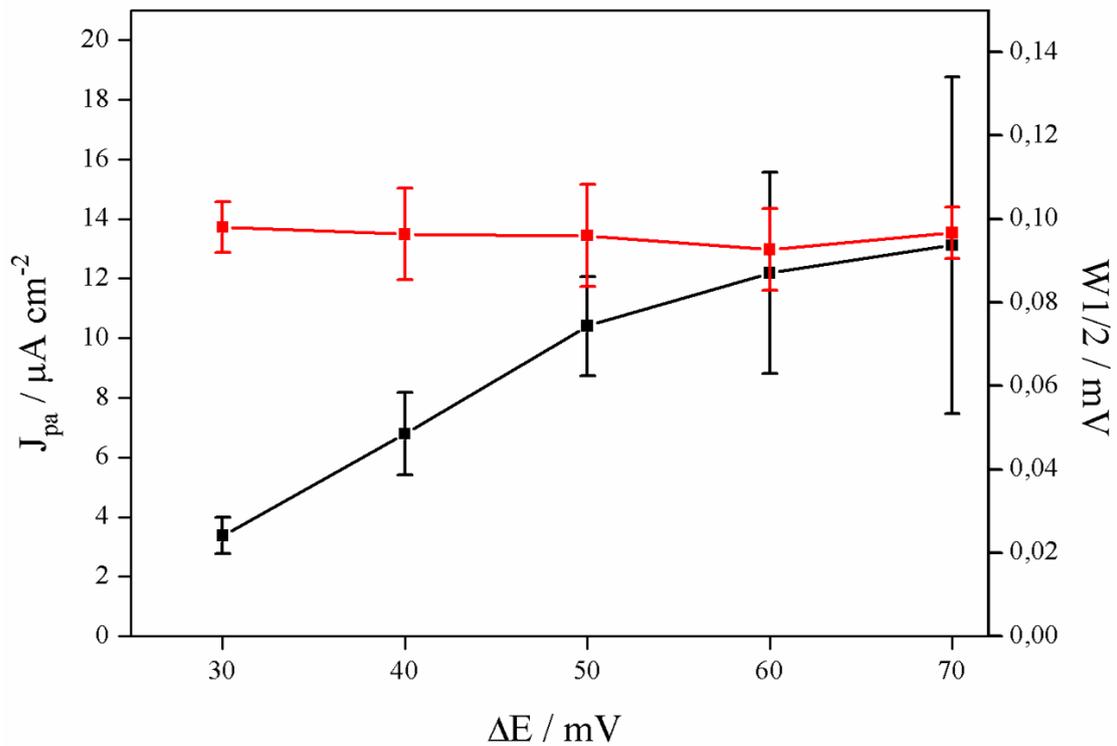


Figura 44 – J_{pa} e $W_{1/2}$ para o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au em função do ΔE .

A Figura 45 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial em diferentes tempos de pulso (Δt) para a oxidação do BPA. São mostrados a variação de J_{pa} em função do tempo. O tempo de pulso de 40 ms apresentou o melhor desempenho em termos de corrente, logo foi o selecionado para dar sequência aos estudos.

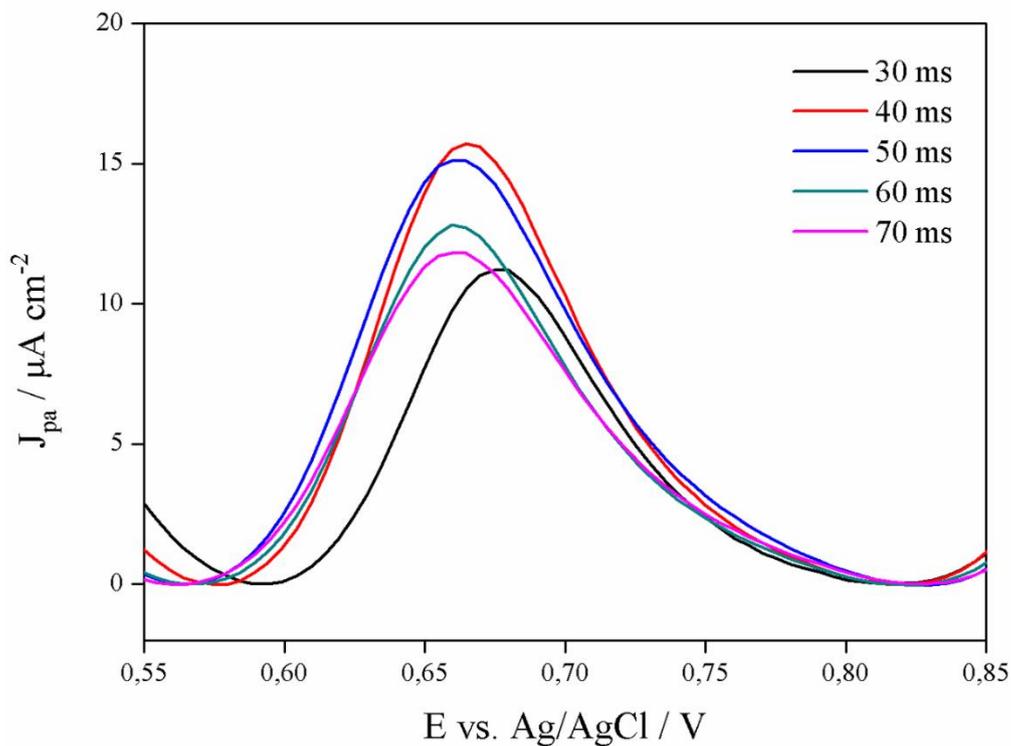


Figura 45 – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au com tempo de pulso variando de 30 ms a 70 ms.

A Figura 46 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial em diferentes velocidades de varredura. Pode ser observado que a variação do J_{pa} na oxidação do BPA não sofreu grandes variações com esse parâmetro. No entanto, o valor da velocidade de varredura escolhido foi de 10 mV s^{-1} , pois apresentou maior J_{pa} .

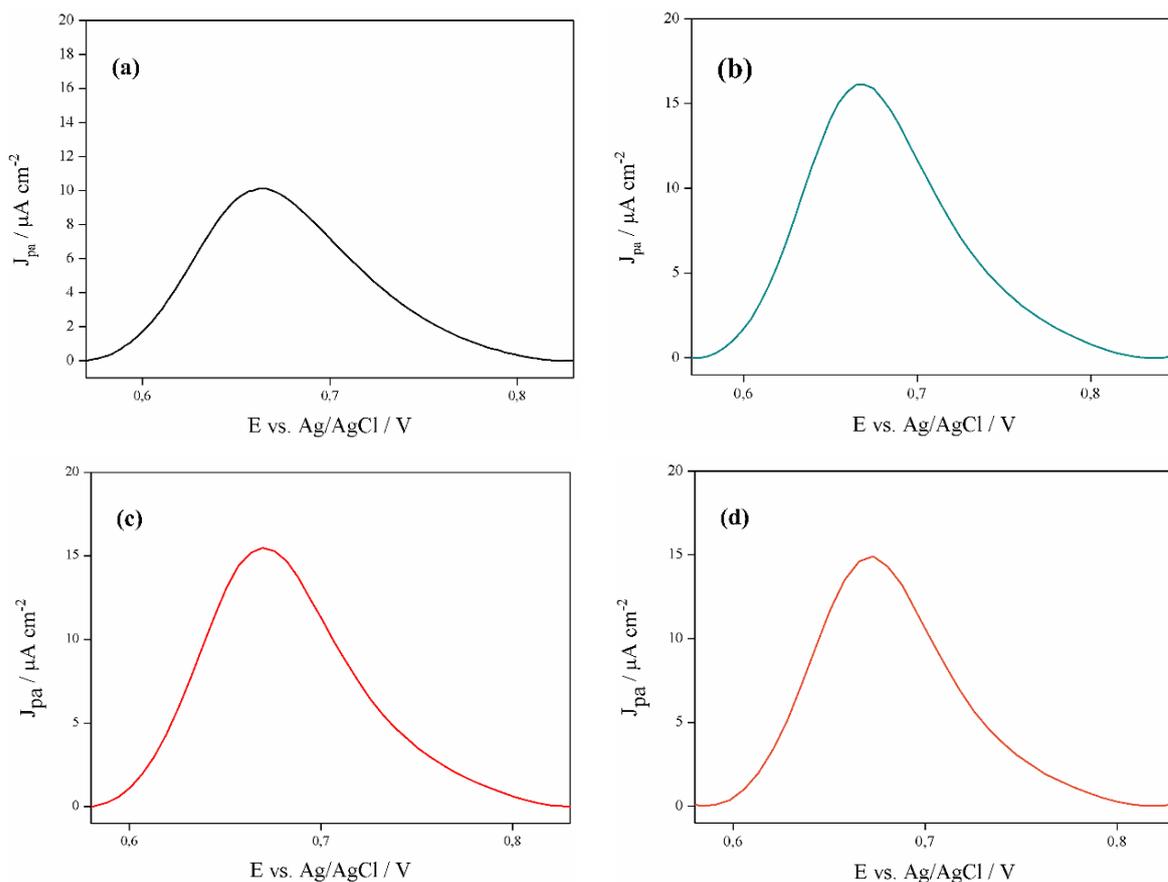


Figura 46 – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au utilizando as velocidades de varredura **(a)** 5, **(b)** 10, **(c)** 12,5 e **(d)** 15 mV s^{-1}

A Figura 47 mostra os voltamogramas de pulso diferencial com diferentes potenciais iniciais de varredura e o gráfico da J_{pa} vs. potencial inicial. Foi possível observar que o potencial inicial em 0,55 V apresentou menor J_{pa} , no entanto apresentou menor variação nas densidades de corrente entre as varreduras. Desta maneira, o potencial em 0,55 V foi escolhido para iniciar as varreduras para a detecção do BPA. A Tabela 7 exhibe as condições experimentais otimizadas para a detecção de BPA.

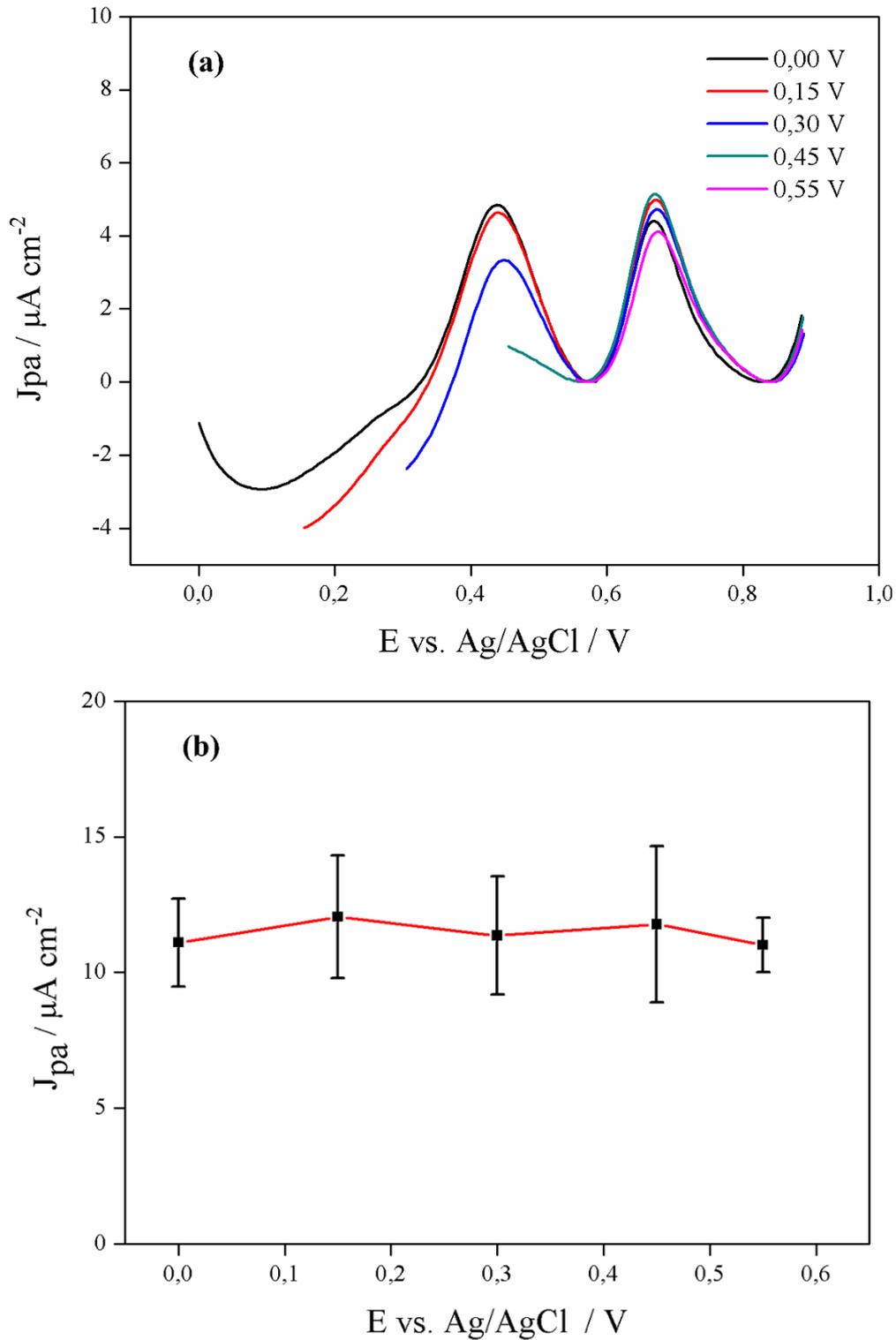


Figura 47 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au e (b) Gráfico da J_{pa} vs. potencial inicial em 0,00 V, 0,15 V, 0,30 V, 0,45 V e 0,55 V.

Tabela 7 – Parâmetros experimentais de voltametria de pulso diferencial.

Parâmetros	Condições experimentais
Eletrólito de suporte	RB
pH	4
Arquitetura do eletrodo	(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅
Ciclos de eletrodeposição de ouro	4
Amplitude de pulso	60 mV
Tempo de pulso	40 ms
Velocidade de varredura	10 mV s ⁻¹
Potencial inicial	0,55 V
Etapas de condicionamento	Potencial de -1 V, mantida agitação magnética em solução alcoólica 10%, por 60 s
Potencial de acumulação	0,1 V
Tempo de acumulação	60 s

5.6 Validação do sensor

Para a validação do sensor, foram determinados os seguintes parâmetros: repetibilidade, reprodutibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa linear de trabalho e seletividade, conforme as orientações do INMETRO sobre validação de métodos analíticos¹²⁸. Para a validação da aplicação prática do sensor proposto foi realizada a determinação da concentração de BPA em amostras de compósito da caixa d'água e água do Lago Serra da Mesa.

5.6.1 Repetibilidade e reprodutibilidade

Na avaliação da repetibilidade do sensor proposto, foram realizadas medidas VPD sucessivas com condicionamento do eletrodo entre as medidas. O desvio padrão relativo (RSD), também chamado de coeficiente de variação foi calculado com o auxílio da Equação (14)

$$RSD = \frac{DP}{\bar{J}_{pa}} \quad (14)$$

Onde \bar{J}_{pa} é o valor médio de J_{pa} ao longo das medidas e DP é o seu desvio padrão. A Figura 48 mostra a retenção de J_{pa} para 2 eletrodos preparados em lotes diferentes com 13 medições.

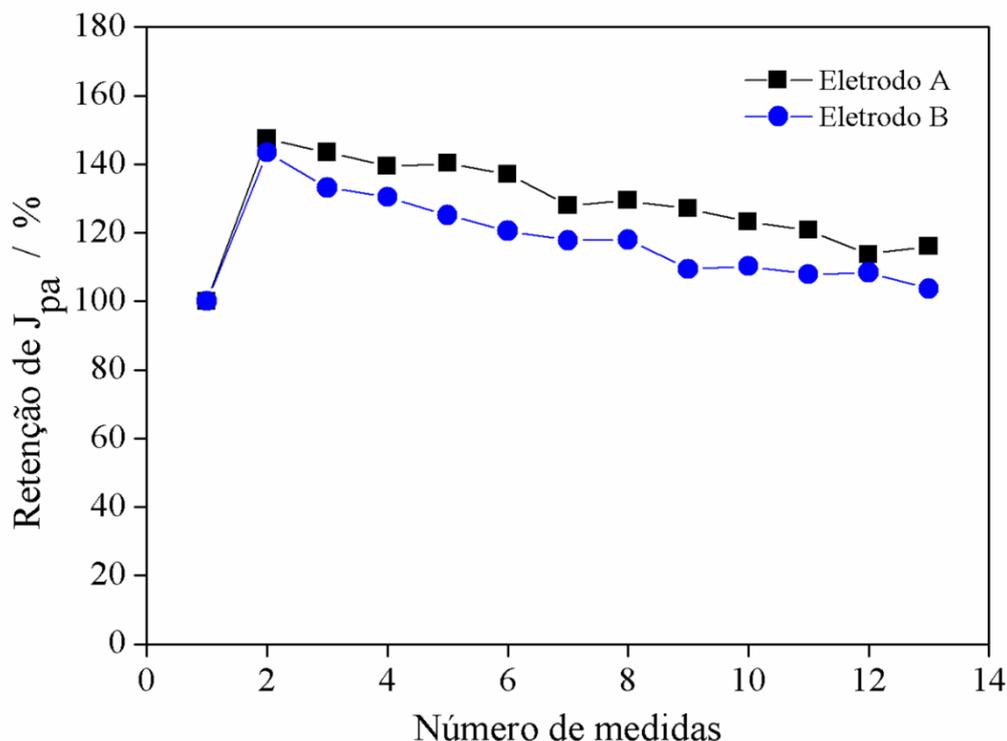


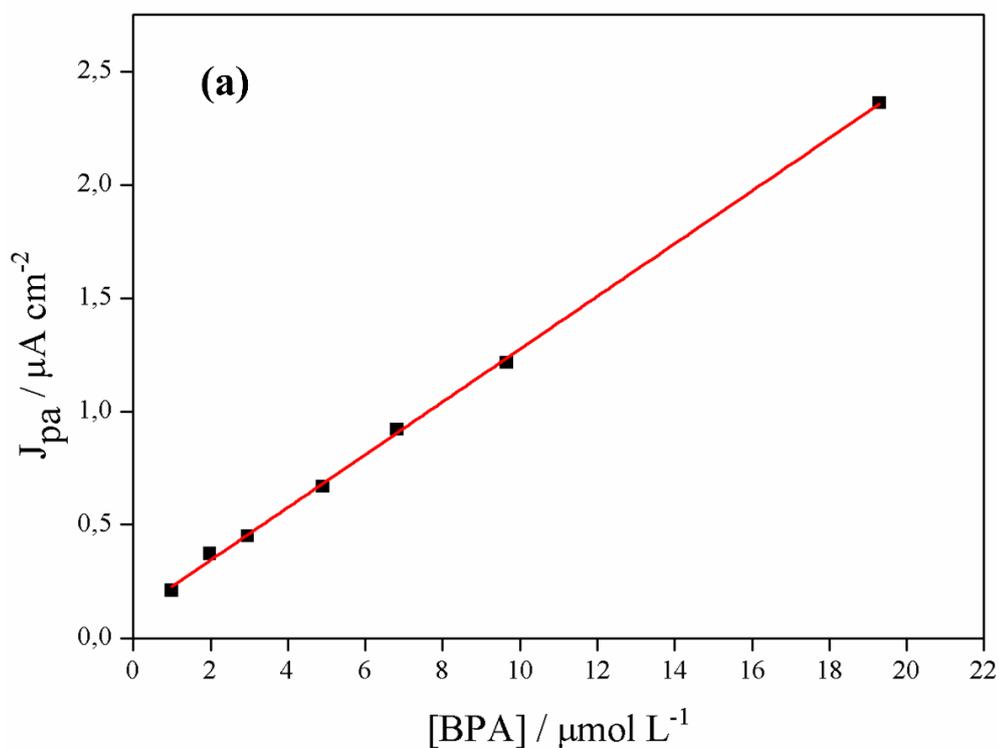
Figura 48 – Retenção do J_{pa} em função do número de medidas.

Na realização do experimento de repetibilidade foram utilizados 2 eletrodos de lotes diferentes e concentração de 2,2 ppm ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) de BPA, no qual apresentaram os valores de retenção de J_{pa} de $128,11 \pm 13,53 \%$ para o eletrodo A e $117,54 \pm 12,7 \%$ para o eletrodo B. Os valores RSD dos eletrodos A e B foram de 10,53% e 10,82%, respectivamente. Segundo a AOAC (sigla do inglês *Association of Official Analytical Chemists*), estabelece que o valor máximo de RSD é de 11% para a concentração do analito a 1 ppm¹²⁹. Esse resultado indica que o eletrodo poderá ser utilizado em 13 medições consecutivas sem reduzir significativamente a sua sensibilidade. Para a reprodutibilidade, foi avaliada a diferença entre a J_{pa} nos eletrodos de lotes diferentes. Os valores de J_{pa} foram de $5,54 \pm 1,11 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o eletrodo A e $5,73 \pm 0,47 \mu\text{A cm}^{-2}$. O RSD foi de 2,4%, que está dentro dos valores aceitáveis, segundo a AOAC que determina o valor máximo de 16% para a concentração de 1 ppm do analito^{128,129}. Os resultados da repetibilidade e da reprodutibilidade estão dentro do critério de aceitação, desta forma, indica que a técnica LbL seguida de eletrodeposição para a preparação dos eletrodos é reprodutível.

5.6.2 Faixa linear de trabalho

A faixa linear de trabalho foi investigada utilizando a VPD e o eletrodo ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au com faixa de concentração de BPA entre 0,09 e 99,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sob condições experimentais otimizadas e com condicionamento a cada leitura.

A Figura 49 apresenta a curva analítica da J_{pa} vs. a concentração crescente de BPA e os voltamogramas de pulso diferencial em diferentes concentrações.



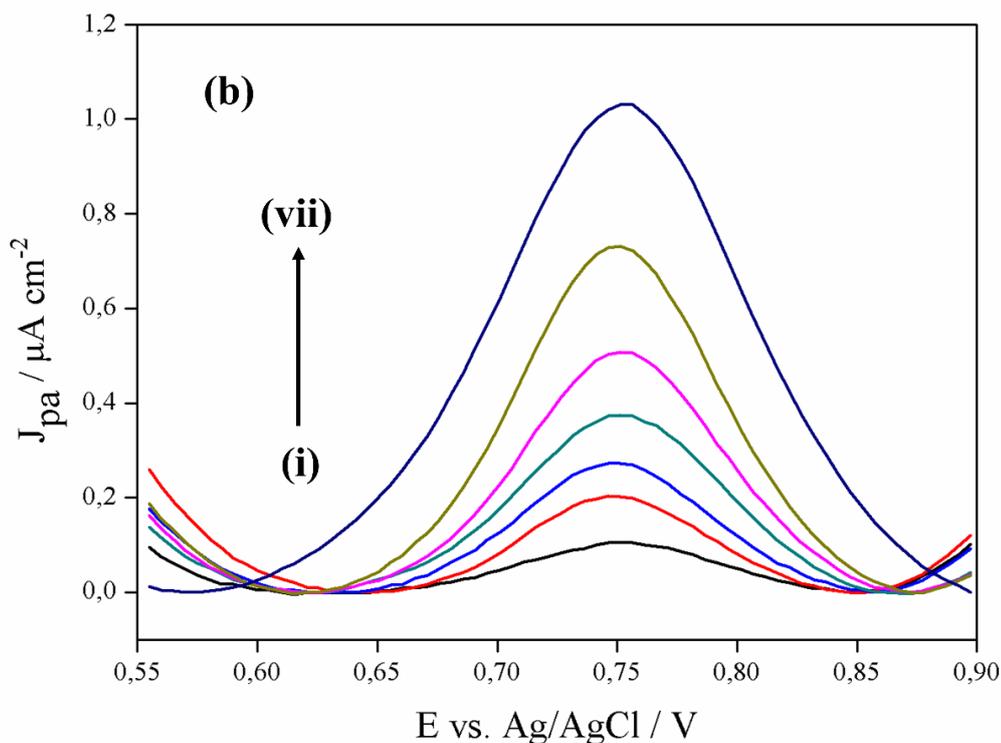


Figura 49 – (a) Curva analítica da J_{pa} vs. concentração de BPA e (b) Voltamograma de pulso diferencial nas concentrações de BPA de (i) 0,99; (ii) 1,98; (iii) 2,96; (iv) 4,91; (v) 6,82; (vi) 9,65; (vii) 19,29 μmol^{-1}

A resposta analítica do sensor proposto mostrada no gráfico Figura 49a foi linear na faixa de concentração entre 0,99 e 19,29 μmol^{-1} com equação de regressão linear $J_{pa} = 0,111 + 0,116 [BPA (\mu mol^{-1})]$ e $r^2 = 0,999$. Os voltamogramas da Figura 49b são referentes as concentrações de BPA da região linear.

Um novo eletrodo ITO(PADAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au foi utilizado para avaliar o comportamento na faixa de concentração entre 30 e 100 $\mu mol L^{-1}$ como mostrado na Figura 50. Foi possível observar que a saturação do eletrodo teve início na concentração de 30 $\mu mol L^{-1}$, no qual o pico da corrente diminui à medida que a concentração do BPA aumenta. Essa redução gradativa no valor de J_{pa} pode ser atribuída ao acúmulo de BPA durante o processo de oxidação na superfície do eletrodo. Além disso, a presença de subprodutos da oxidação do BPA na superfície do eletrodo diminui a área eletroativa impedindo a oxidação do BPA, causando assim a diminuição da sensibilidade do eletrodo⁵⁰.

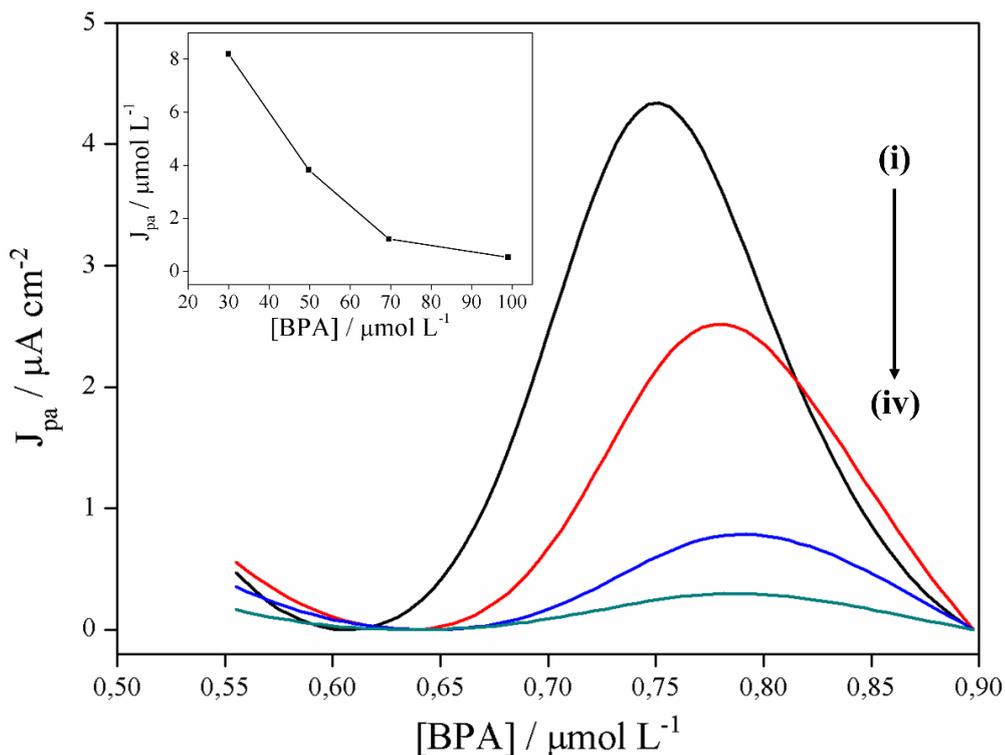


Figura 50 – Voltamograma de pulso diferencial nas concentrações (i) 30; (ii) 50; (iii) 70 e (iv) 100 μmol L⁻¹. Curva da J_{pa} vs. concentração de BPA inserido no voltamograma.

5.6.3 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram obtidos a partir das equações 15 e 16, respectivamente.

$$LD = \frac{3S_{y/x}}{b} \quad (15)$$

$$LQ = \frac{10 S_{y/x}}{b} \quad (16)$$

Onde $S_{y/x}$ corresponde ao desvio padrão residual, calculado pela equação 17 e b é a sensibilidade (inclinação ou coeficiente angular da curva analítica).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (17)$$

Na equação 17, y_i corresponde ao valor individual da resposta instrumental, \hat{y}_i corresponde ao valor de resposta calculada pela curva analítica e n é o número de medições. Os valores encontrados de LD e LQ foram de 23 nmol L⁻¹ e 78 nmol L⁻¹, respectivamente. A Tabela

8 mostra os valores das figuras de mérito encontrado na literatura para detecção do BPA com diferentes eletrodos e métodos.

Tabela 8 – Figuras de mérito encontrados na literatura para a detecção do BPA com diferentes eletrodos e métodos

Materiais	Método	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD (nmol L^{-1})	Referências
AuNPs/MoS ₂ -NFs/IL – grafeno/GCE	VPD	0,05 – 0,8/ 0,8 – 4,0	28	6
ITO/(PDAC/ION-RGO)	VPD	0,09 – 1,17/1,17 – 3,81/3,81 – 8,20	15	40
AuNC-cMWCNT/GCE	LSV	0,5 – 2000	12	130
Ag@Fe ₃ O ₄ – rGo/GCE	VPD	0,1 – 10	28	131
I-RGO/GCE	VPD	0,04 – 4,5	20	62
NiO/ZnO/RGO/PtE	VPD	0,07 – 30	4,0	132
MWCNTs/CuFe ₂ O ₄ /GCE	VPD	0,01-120	3,2	133
Mo ₂ Ti ₂ AlC ₃ /MWCNT/GCE	VPD	0,01 – 8,5	2,7	134
TETA – MWCNTs/GCE	SWV	1,0 – 30	350	135
AuNDs/CTAB/GCE	VPD	0,025 – 10	22	136
ITO(PDAC/2H-MoS ₂) ₁₅ /4Au	VPD	0,9 – 19,3	23	Este trabalho

As respostas do sensor proposto foram comparadas com outros sensores eletroquímicos para BPA em termos de método utilizado, faixa linear de trabalho e limite de detecção, como mostrado na Tabela 8. Com o resultado foi possível notar que o sensor deste trabalho apresentou faixa linear de trabalho satisfatório e melhor limite de detecção em comparação com outros sensores preparados com materiais semelhantes. Além disso, foi possível observar que os sensores que apresentaram valores de LD para o BPA inferiores a 15 nmol L⁻¹, são sensores que a preparação envolveu várias etapas complexas, maior tempo de preparo e, ocasionalmente, podem levar a resultados não reprodutíveis.

5.6.4 Seletividade

A seletividade foi avaliada na presença de possíveis interferentes, tais como: íons inorgânicos, metabólito da purina, poluentes emergentes, antioxidante e compostos fenólicos com concentração 50 vezes superior à do BPA. Para esse propósito, foram obtidos valores de

J_{pa} para a amostra contendo BPA com concentração de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ antes e após a adição dos interferentes. Além disso, foi calculada a diferença entre os valores percentuais de J_{pa} e o RSD. A Tabela 9 apresenta os interferentes utilizados e o resultado da variação percentual de J_{pa} e de RSD.

Tabela 9 – Efeitos de interferência na detecção de BPA $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em RB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0

Interferentes	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Varição de J_{pa} (%)	RSD (%)
Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ Zn^{2+}	500	+15,1	9,9
Cu^{2+}	500	-2,8	2,0
Br^- , CO_3^{2-} , F^- , Cl^-	500	-1,5	1,1
SO_4^{2-}	500	-2,8	2,0
I^-	500	-1,9	1,4
Acetaminofeno	500	+282,2	-
Ácido Úrico	500	-8,2	6,1
Ácido Ascórbico	500	-2,71	1,9
Bisfenol S	500	-13,7	9,9
Dopamina	500	+364,3	-
Glicose	500	-5,9	4,3
Nitrito	500	-1,11	8,3
L-Tirosina	500	+0,8	0,6

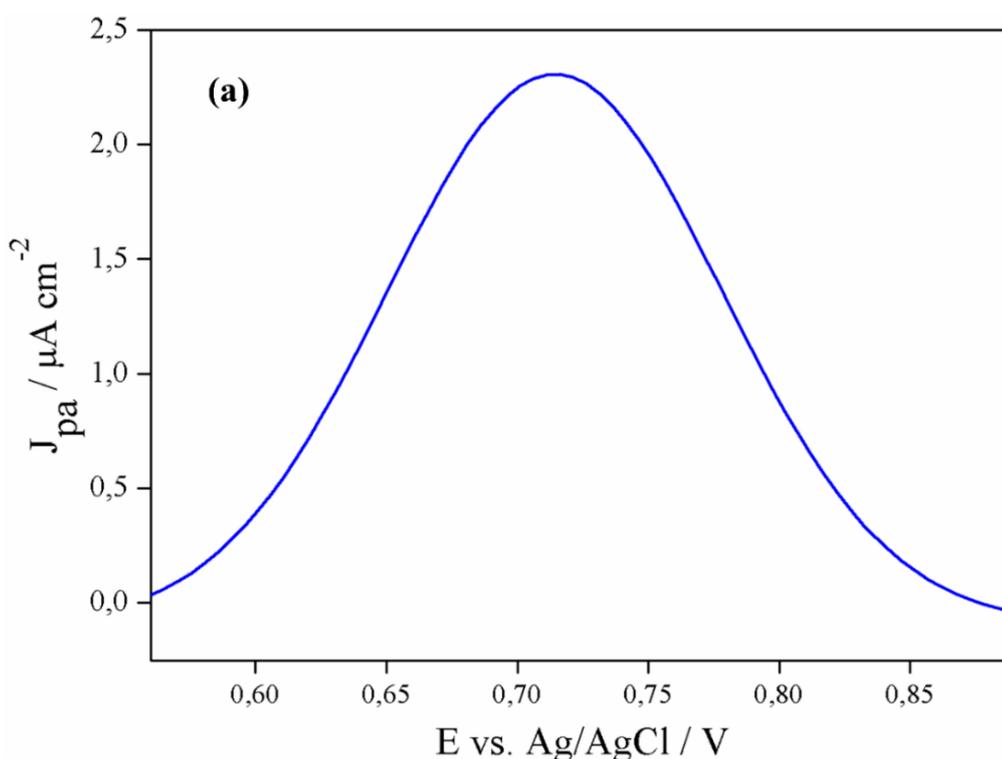
Pode se observar que as variações foram menores que 10 % na utilização de concentrações cinquenta vezes maior ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$) de Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Br^- , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , I^- , ácido úrico, ácido ascórbico, bisfenol S, glicose, nitrito e L-tirosina. O acetaminofeno e a dopamina interferiram significativamente na resposta para BPA. Foram

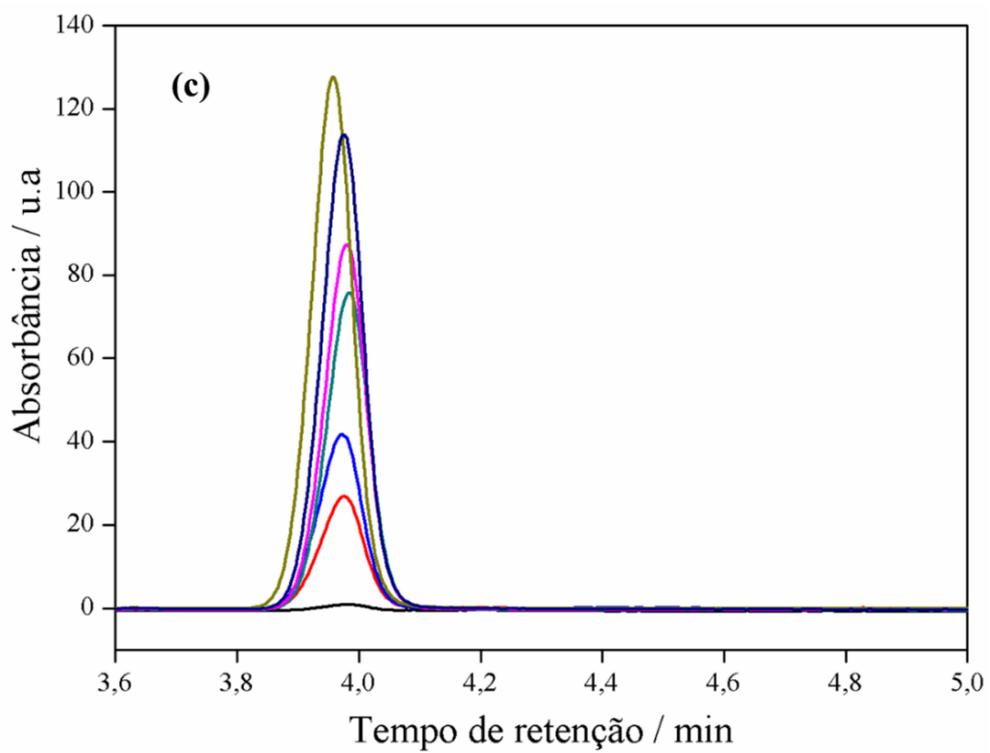
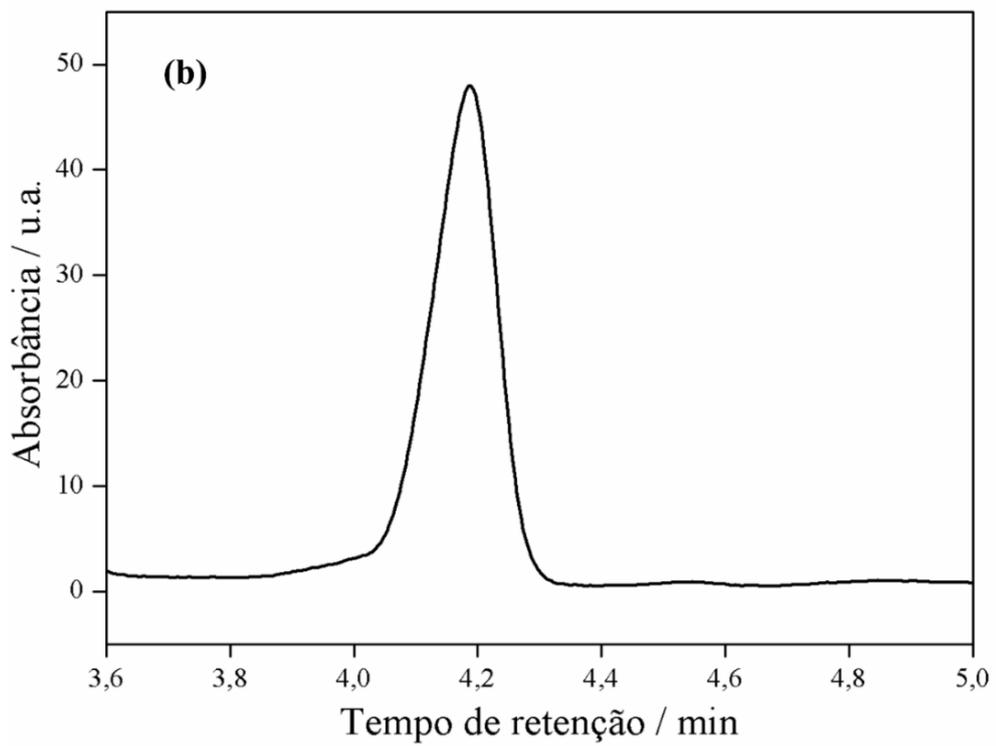
observados picos de oxidação em +0,7 V nos voltamogramas para acetaminofeno, dopamina e BPA, o que impossibilitou a separação dos picos. Estes resultados demonstraram que o sensor proposto possui seletividade aceitável para a detecção de BPA.

5.6.5 Aplicação prática do sensor

A concentração de BPA na amostra de resina de caixa d'água foi determinada pelo sensor escolhido com adição de 15 μL do extrato da resina à célula eletroquímica contendo 25 mL da solução RB 0,1 mol L^{-1} pH 4,0; diluição (1:1667). Na sequência, foram obtidos os voltamogramas de pulso diferencial em triplicata. Além disso, a mesma amostra foi investigada utilizando o HPLC/UV como método de referência. Para permanecer dentro da faixa linear de detecção, uma fração da solução extraída foi diluída 1:100 com a fase móvel.

A Figura 51 mostra o voltamograma de pulso diferencial adquirido com o eletrodo de ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au, o cromatograma HPLC do extrato da resina e a curva analítica da área do pico nas concentrações de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 450 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de BPA.





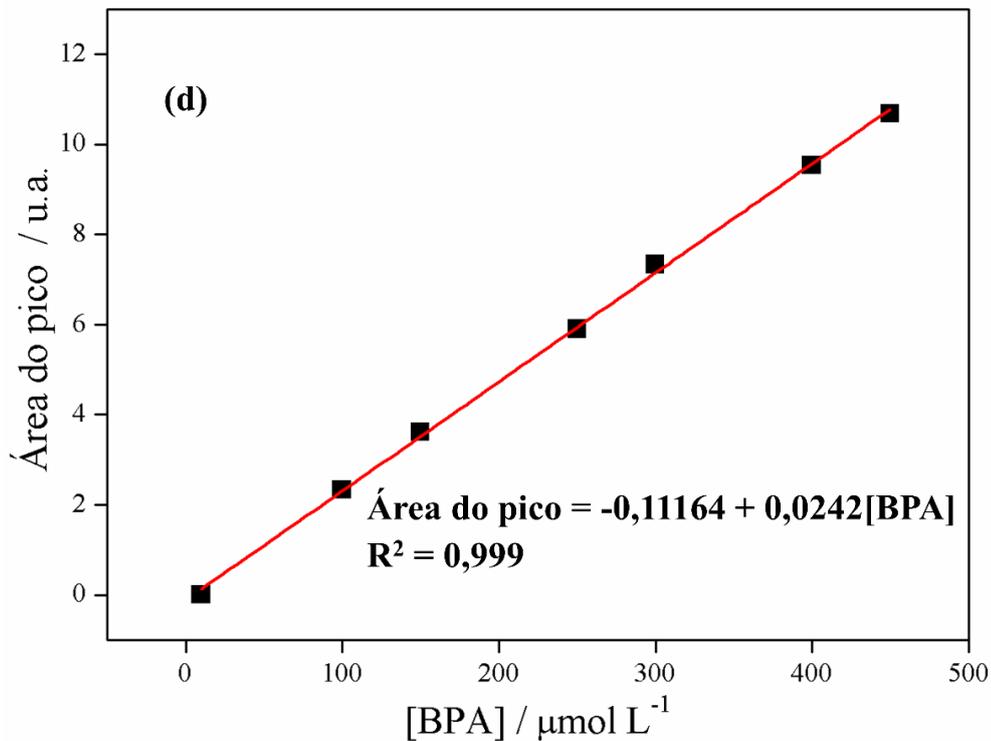


Figura 51 – (a) Voltamograma de pulso diferencial adquirido com o eletrodo de ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au com adição de 15 μL de extrato da resina a célula eletroquímica contendo 25 mL do tampão RB 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0. (b) Cromatograma HPLC do extrato da resina diluído 100 vezes com acetonitrila/água (60:40). (c) Curva analítica da área do pico vs. concentração de BPA.

O teste estatístico t (*Student*) foi utilizado para avaliar a existência de concordância entre os valores encontrados com o sensor e o método de referência. A equação 18 foi utilizada para calcular o t .

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (18)$$

Onde \bar{x}_1 e \bar{x}_2 são os valores médios das concentrações de BPA na amostra de resina encontrados com o sensor e com HPLC. N_1 e N_2 corresponde ao número de repetições de cada teste e s_1^2 e s_2^2 são as variâncias. O valor de t foi 2,162 na qual o valor de t tabelado é de 2,776 com 4 graus de liberdade e um nível de confiança de 95%. Com o resultado obtido, foi possível

verificar que a concentração de BPA determinada na amostra de resina pelo sensor preparado e por HPLC não apresentaram diferenças significativas.

Para o estudo da água do Lago Serra da Mesa, foi preparado 25 mL da solução RB 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0 utilizando a água do lago como solvente e foi transferido para a célula eletroquímica. Com a solução foram obtidos os voltamogramas de pulso diferencial com o sensor proposto. Foi observado que não há presença de BPA nesta amostra devido à ausência do pico na região de +0,7 V. A partir da mesma solução preparada anteriormente, foram realizados estudos de recuperação utilizando a técnica de adição de padrão. Foram adicionados três diferentes concentrações de BPA (5, 10 e 15 µmol L⁻¹). A recuperação foi calculada através da equação 19.

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (19)$$

Onde C_1 e C_2 são respectivamente as concentrações de BPA na amostra fortificada e não fortificada e C_3 é a concentração de BPA adicionada à amostra fortificada. A Tabela 10 mostra os resultados para a detecção de BPA em amostras de resina de caixa d'água e água do Lago Serra da Mesa.

Tabela 10 – Resultados para a detecção de BPA em amostras de resinas de caixa d'água e água do Lago Serra da Mesa.

Amostras	[BPA] mmol L ⁻¹		[BPA] adicionado (µmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
	Sensor proposto	HPLC/UV		
Resina	31,32±0,84	29,85±0,83	-	-
			5	110
			15	101
Água do lago	-	-	20	90

Os valores da recuperação ficaram entre 90% e 110%, na qual demonstrou estar de acordo com a AOAC, que estabelece como critério de aceitação para recuperação entre 80% e 110% para a faixa de concentração de 1 ppm¹²⁹. Com esses resultados foi possível demonstrar que o sensor proposto apresenta uma boa precisão e baixa interferência da matriz, tornando promissor para aplicações práticas.

6 Conclusão

O MoS₂ foi satisfatoriamente esfoliado e disperso em solução de hidróxido de amônio. A esfoliação foi possível devido à quebra das interações fracas de van der Waals e eventual quebra de ligações Mo-S. A policristalinidade característica do MoS₂ maciço, a presença e a estabilidade das bicamadas e poucas camadas e os tamanhos variados das folhas foram confirmadas pelas microscopias e as espectroscopias.

O filme PDAC/2H-MoS₂ foi satisfatoriamente adsorvido no substrato ITO, possivelmente por interação eletrostática entre os grupos funcionais de cada componente. A adsorção seguiu, aparentemente, um comportamento linear, sugerindo que há um aumento gradativo com tendência linear dos sítios de adsorção à medida que mais ciclos de deposição foram executados. As AuNPs foram eletrodepositadas com sucesso na superfície do filme usando a técnica de VC. Isso ocorreu, pois durante a eletrodeposição do Au, o Mo⁴⁺ superficial foi oxidado para Mo⁶⁺ e vacâncias de enxofre foram geradas. A rugosidade, o tamanho das folhas e as nanopartículas eletrodepositadas na superfície foram reveladas pelas imagens de MEV e AFM.

A otimização das condições utilizadas na técnica de VPD forneceu um conjunto de parâmetros que melhorou a sensibilidade do sensor proposto. O eletrodo que apresentou melhor desempenho para a oxidação do BPA em comparação aos eletrodos de diferentes arquiteturas investigados foi o ITO(PDAC/2H-MoS₂)₁₅/4Au. O aprimoramento do desempenho eletroquímico proposto pode ser atribuído com o aumento da área superficial e dos locais de defeitos do 2H-MoS₂, que desempenhou um papel fundamental durante a nucleação, crescimento e imobilização das nanopartículas de ouro. Além do mais, a presença de AuNPs na superfície do eletrodo contribuiu com a sua condutividade, permitindo a rápida transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. A cinética de transferência de elétrons foi melhorada na reação redox Fe(CN)₆^{-3/-4} como mostrado nos valores de R_{CT} e k⁰ medidos pela EIE.

Através dos testes eletroquímicos, o sensor proposto apresentou apenas uma faixa linear de trabalho, boa seletividade, reprodutibilidade e baixo limite de detecção. Além disso, foi utilizado com sucesso para a determinação de BPA em amostra de água do lago enriquecidas, no qual foram obtidas recuperações em torno de 100%. Finalmente, o sensor foi aplicado na detecção de BPA em amostra de resina de caixa d'água. De modo geral, o sensor desenvolvido apresentou um desempenho eletroquímico razoável para detecção de BPA e promissor para outros poluentes emergentes em diferentes matrizes.

7 Perspectivas

- i. Avaliar seu potencial de aplicação em sensores de outros poluentes emergentes (BPS, triclosan e etinilestradiol);
- ii. Avaliar o potencial do MoS₂ esfoliado combinado com nanopartículas magnéticas na aplicação de materiais adsorventes de corantes e antibióticos;
- iii. Avaliar a resposta eletroquímica do eletrodo melhorada por plasmons;
- iv. Comparar a resposta eletroquímica e o desempenho de detecção de poluentes emergentes com e sem uso de irradiação luminosa;
- v. Avaliar o comportamento eletroquímico de filmes LbL de MoS₂ em combinação com polianilina, óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de óxido de ferro e de cério visando o desenvolvimento de supercapacitores;

8 Referências

- (1) Parra-saldívar, R.; Alsanie, W. F.; Gonz, R. B. Nanohybrid Catalysts with Porous Structures for Environmental Remediation through Photocatalytic Degradation of Emerging Pollutants. **2022**, 214 (March). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113955>.
- (2) Tang, Y.; Li, Y.; Zhan, L.; Wu, D.; Zhang, S.; Pang, R.; Xie, B. Removal of Emerging Contaminants (Bisphenol A and Antibiotics) from Kitchen Wastewater by Alkali-Modified Biochar. *Sci. Total Environ.* **2022**, 805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150158>.
- (3) Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodré, F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R. A Preliminary Nationwide Survey of the Presence of Emerging Contaminants in Drinking and Source Waters in Brazil. *Sci. Total Environ.* **2016**, 572, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>.
- (4) Hou, S.; Yang, P. BPA Biodegradation Driven by Isolated Strain SQ-2 and Its Metabolism Mechanism Elucidation. *Biochem. Eng. J.* **2022**, 185 (July), 108540. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108540>.
- (5) http://file.abiplast.org.br/download/2017/Res-RDC-17_17marco2008.pdf, acessado em 31/08/2022.
- (6) Wang, Y.; Liang, Y.; Zhang, S.; Wang, T.; Zhuang, X.; Tian, C.; Luan, F.; Ni, S. Q.; Fu, X. Enhanced Electrochemical Sensor Based on Gold Nanoparticles and MoS₂ Nanoflowers Decorated Ionic Liquid-Functionalized Graphene for Sensitive Detection of Bisphenol A in Environmental Water. *Microchem. J.* **2021**, 161 (September 2020), 105769. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105769>.
- (7) WANG, R.; XIONG, C. Y.; XIE, Y.; HAN, M. J.; XU, Y. H.; BIAN, C.; XIA, S. H. Electrochemical Sensor Based on MoS₂ Nanosheets and DNA Hybridization for Trace Mercury Detection. *Chinese J. Anal. Chem.* **2022**, 50 (3), 100066. <https://doi.org/10.1016/j.cjac.2022.100066>.
- (8) Kumar, A.; Tyagi, S.; Kumar, R.; Sharma, S.; Sharma, M.; Adalati, R.; Kumar, Y.; Chandra, R. Catalyst-Free Grown Carbonaceous MoS₂ Nanoworm Electrodes for Symmetrical Supercapacitors. *Mater. Lett.* **2022**, 323 (March), 132576. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132576>.
- (9) Ul-Hamid, A.; Ikram, M.; Raza, A.; Haider, A.; Ali, S.; Alam, M. M.; Saeed, A.; Ahmad,

- I.; Ali, M.; Nabgan, W.; Asiri, A. M.; Rahman, M. M. Development of 4-Aminophenol Sensor Based on Co-MoS₂ Nanomaterials Decorated on Glassy Carbon Electrode Using Electrochemical Technique. *Mater. Sci. Eng. B* **2022**, 282 (May), 115778. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115778>.
- (10) Khan, M.; Kumar, S.; Mishra, A.; Sulania, I.; Nath Tripathi, M.; Tripathi, A. Study of Structural and Electronic Properties of Few-Layer MoS₂ Film. *Mater. Today Proc.* **2022**, 57, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.361>.
- (11) Grayfer, E. D.; Kozlova, M. N.; Fedorov, V. E. Colloidal 2D Nanosheets of MoS₂ and Other Transition Metal Dichalcogenides through Liquid-Phase Exfoliation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, 245, 40–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.014>.
- (12) Sajjad, M.; Amin, M.; Javed, M. S.; Imran, M.; Hu, W.; Mao, Z.; Lu, W. Recent Trends in Transition Metal Diselenides (XSe₂: X = Ni, Mn, Co) and Their Composites for High Energy Faradic Supercapacitors. *J. Energy Storage* **2021**, 43 (September), 103176. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103176>.
- (13) Zhou, W.; Jiang, Z.; Chen, M.; Li, Z.; Luo, X.; Guo, M.; Yang, Y.; Yu, T.; Yuan, C.; Wang, S. Directly Anchoring Non-Noble Metal Single Atoms on 1T-TMDs with Tip Structure for Efficient Hydrogen Evolution. *Chem. Eng. J.* **2022**, 428 (April 2021), 131210. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131210>.
- (14) Jiang, F.; Zhao, W. S.; Zhang, J. Mini-Review: Recent Progress in the Development of MoSe₂ Based Chemical Sensors and Biosensors. *Microelectron. Eng.* **2020**, 225, 111279. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111279>.
- (15) Meng, Y.; Sun, J.; He, J.; Yang, F. Metallographic Structure Improvement of Hot Rolled Strip Induced by High Temperature Diffusion of MoS₂ Nano-Lubricant. *J. Manuf. Process.* **2022**, 81 (June), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.06.052>.
- (16) Yue, C.; Zhang, C.; Long, J.; Wen, G.; Shi, Z.; Li, C. Surface Strain-Enhanced MoS₂ as a High-Performance Cathode Catalyst for Lithium – Sulfur Batteries. *eScience* **2022**, No. June. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.07.001>.
- (17) Fan, X.; Xu, P.; Zhou, D.; Sun, Y.; Li, Y. C.; Nguyen, M. A. T.; Terrones, M.; Mallouk, T. E. Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS₂ Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion. *Nano Lett.* **2015**, 15 (9), 5956–5960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02091>.
- (18) Song, I.; Park, C.; Choi, H. C. Synthesis and Properties of Molybdenum Disulphide: From Bulk to Atomic Layers. *RSC Adv.* **2015**, 5 (10), 7495–7514.

- <https://doi.org/10.1039/c4ra11852a>.
- (19) Wypych, F. Dissulfeto de Molibdênio, Um Material Multifuncional e Surpreendente: Doze Anos Depois. *Quim. Nova* **2014**, *37* (7), 1220–1226. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140150>.
- (20) McDonnell, S. J.; Wallace, R. M. Atomically-Thin Layered Films for Device Applications Based upon 2D TMDC Materials. *Thin Solid Films* **2016**, *616*, 482–501. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.068>.
- (21) Juvaaid, M. M.; Ramachandra Rao, M. S. Wafer Scale Growth of MoS₂ and WS₂ by Pulsed Laser Deposition. *Mater. Today Proc.* **2021**, *35*, 494–496. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.083>.
- (22) Ma, L.; Liu, Z.; Cheng, Z. L. Scalable Exfoliation and Friction Performance of Few-Layered WS₂ Nanosheets by Microwave-Assisted Liquid-Phase Sonication. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (3), 3786–3792. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.101>.
- (23) Wong, S. L.; Liu, H.; Chi, D. Recent Progress in Chemical Vapor Deposition Growth of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2016**, *62* (3), 9–28. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.06.002>.
- (24) Shi, M.; Dong, L.; Zheng, S.; Hou, P.; Cai, L.; Zhao, M.; Zhang, X.; Wang, Q.; Li, J.; Xu, K. “Bottom-up” Preparation of MoS₂ Quantum Dots for Tumor Imaging and Their in Vivo Behavior Study. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2019**, *516* (4), 1090–1096. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.06.162>.
- (25) Ma, H.; Shen, Z.; Ben, S. Understanding the Exfoliation and Dispersion of MoS₂ Nanosheets in Pure Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *517*, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.013>.
- (26) Shen, J.; He, Y.; Wu, J.; Gao, C.; Keyshar, K.; Zhang, X.; Yang, Y.; Ye, M.; Vajtai, R.; Lou, J.; Ajayan, P. M. Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5449–5454. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01842>.
- (27) Christinelli, W. A.; Shimizu, F. M.; Facure, M. H. M.; Cerri, R.; Oliveira, O. N.; Correa, D. S.; Mattoso, L. H. C. Two-Dimensional MoS₂-Based Impedimetric Electronic Tongue for the Discrimination of Endocrine Disrupting Chemicals Using Machine Learning. *Sensors Actuators, B Chem.* **2021**, *336* (October 2020), 129696. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129696>.
- (28) Adilbekova, B.; Lin, Y.; Yengel, E.; Faber, H.; Harrison, G.; Firdaus, Y.; El-Labban, A.;

- Anjum, D. H.; Tung, V.; Anthopoulos, T. D. Liquid Phase Exfoliation of MoS₂ and WS₂ in Aqueous Ammonia and Their Application in Highly Efficient Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (15), 5259–5264. <https://doi.org/10.1039/d0tc00659a>.
- (29) Shen, J.; Wu, J.; Wang, M.; Dong, P.; Xu, J.; Li, X.; Zhang, X.; Yuan, J.; Wang, X.; Ye, M.; Vajtai, R.; Lou, J.; Ajayan, P. M. Surface Tension Components Based Selection of Cosolvents for Efficient Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials. *Small* **2016**, *12* (20), 2741–2749. <https://doi.org/10.1002/smll.201503834>.
- (30) Rodriguez, C. L. C.; Muñoz, P. A. R.; Donato, K. Z.; Seixas, L.; Donato, R. K.; Fechine, G. J. M. Understanding the Unorthodox Stabilization of Liquid Phase Exfoliated Molybdenum Disulfide (MoS₂) in Water Medium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (3), 1457–1465. <https://doi.org/10.1039/c9cp06422b>.
- (31) Pozzati, M.; Boll, F.; Crisci, M.; Domenici, S.; Smarsly, B.; Gatti, T.; Wang, M. Systematic Investigation on the Surfactant-Assisted Liquid-Phase Exfoliation Absortividade. *Phys. Rapid Res. Ltrs* **2024**, *18* (1862–6254), 2400039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssr.202400039>.
- (32) Aksorngul, I.; Buawat, N.; Ngernsutivorakul, T.; Botta, R.; Yotprayoosak, P. Facile and Efficient Preparation of Hemicellulose-Assisted MoS₂ Nanosheets via Green Liquid-Phase Exfoliation Method. *Surfaces and Interfaces* **2024**, *45* (November 2023), 103835. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103835>.
- (33) Sokolov, M. R.; Tumbinskiy, K. A.; Zvyagina, A. I.; Senchikhin, I. N.; Averin, A. A.; Aleksandrov, A. E.; Tameev, A. R.; Ezhov, A. A.; Kalinina, M. A. A New 2-Methylimidazole-Assisted Liquid-Exfoliation Method for a Rapid Scalable Fabrication of Chemically Pure MoS₂ Nanosheets. *Colloids Interface Sci. Commun.* **2022**, *47* (October 2021), 100604. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100604>.
- (34) Liu, H.; Xu, L.; Liu, W.; Zhou, B.; Zhu, Y.; Zhu, L.; Jiang, X. Production of Mono- to Few-Layer MoS₂ Nanosheets in Isopropanol by a Salt-Assisted Direct Liquid-Phase Exfoliation Method. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *515*, 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.023>.
- (35) Geueke, B. Dossier – Bisphenol A. *Food Packag. Forum* **2014**, No. February 2013, 1–8. <https://doi.org/10.5281/zenodo.33495>.
- (36) Rahman, M. S.; Adegoke, E. O.; Pang, M. G. Drivers of Owning More BPA. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *417* (May), 126076. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126076>.
- (37) Bodur, S.; Erarpat, S.; Dalgıç Bozyiğit, G.; Selali Chormey, D.; Öz, E.; Özdoğan, N.;

- Bakırdere, S. A Sensitive Determination Method for Trace Bisphenol A in Bottled Water and Wastewater Samples: Binary Solvent Liquid Phase Microextraction-Quadrupole Isotope Dilution-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Microchem. J.* **2020**, *159* (September), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105532>.
- (38) Björnsdotter, M. K.; de Boer, J.; Ballesteros-Gómez, A. Bisphenol A and Replacements in Thermal Paper: A Review. *Chemosphere* **2017**, *182*, 691–706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.070>.
- (39) Rathee, M.; Malik, P.; Singh, J. Bisphenol A in Dental Sealants and Its Estrogen like Effect. *Indian J. Endocrinol. Metab.* **2012**, *16* (3), 339. <https://doi.org/10.4103/2230-8210.95660>.
- (40) Gross, M. A.; Moreira, S. G. C.; Pereira-da-Silva, M. A.; Sodr e, F. F.; Paterno, L. G. Multilayered Iron Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrode for Voltammetric Sensing of Bisphenol-A in Lake Water and Thermal Paper Samples. *Sci. Total Environ.* **2021**, *763*, 142985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142985>.
- (41) Matuszczak, E.; Komarowska, M. D.; Debek, W.; Hermanowicz, A. The Impact of Bisphenol A on Fertility, Reproductive System, and Development: A Review of the Literature. *Int. J. Endocrinol.* **2019**, *2019*, 6–8. <https://doi.org/10.1155/2019/4068717>.
- (42) Gao, X.; Wang, H. S. Impact of Bisphenol A on the Cardiovascular System - Epidemiological and Experimental Evidence and Molecular Mechanisms. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2014**, *11* (8), 8399–8413. <https://doi.org/10.3390/ijerph110808399>.
- (43) Caporossi, L.; Papaleo, B. Bisphenol A and Metabolic Diseases: Challenges for Occupational Medicine. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017**, *14* (9), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ijerph14090959>.
- (44) Santana, E. R.; de Lima, C. A.; Piovesan, J. V.; Spinelli, A. An Original Ferroferric Oxide and Gold Nanoparticles-Modified Glassy Carbon Electrode for the Determination of Bisphenol A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *240*, 487–496. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.003>.
- (45) Wang, X.; Nag, R.; Brunton, N. P.; Siddique, M. A. B.; Harrison, S. M.; Monahan, F. J.; Cummins, E. Human Health Risk Assessment of Bisphenol A (BPA) through Meat Products. *Environ. Res.* **2022**, *213* (June), 113734. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113734>.
- (46) Alam, A. U.; Deen, M. J. Bisphenol A Electrochemical Sensor Using Graphene Oxide

- and β -Cyclodextrin-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (7), 5532–5539. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00402>.
- (47) Silah, H.; Erkmen, C.; Demir, E.; Uslu, B. Modified Indium Tin Oxide Electrodes: Electrochemical Applications in Pharmaceutical, Biological, Environmental and Food Analysis. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2021**, *141*, 116289. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116289>.
- (48) El-Said, W. A.; Al-Bogami, A. S.; Alshitari, W. Synthesis of Gold Nanoparticles@reduced Porous Graphene-Modified ITO Electrode for Spectroelectrochemical Detection of SARS-CoV-2 Spike Protein. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *264*, 120237. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120237>.
- (49) Bohari, N. A.; Siddiquee, S.; Saallah, S.; Misson, M.; Arshad, S. E. Optimization and Analytical Behavior of Electrochemical Sensors Based on the Modification of Indium Tin Oxide (ITO) Using PANI/MWCNTs/AuNPs for Mercury Detection. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20* (22), 1–17. <https://doi.org/10.3390/s20226502>.
- (50) Verma, D.; Yadav, A. K.; Mukherjee, M. Das; Solanki, P. R. Fabrication of a Sensitive Electrochemical Sensor Platform Using Reduced Graphene Oxide-Molybdenum Trioxide Nanocomposite for BPA Detection: An Endocrine Disruptor. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (4), 105504. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105504>.
- (51) Ren, K. feng; Hu, M.; Zhang, H.; Li, B. chao; Lei, W. xi; Chen, J. yan; Chang, H.; Wang, L. mei; Ji, J. Layer-by-Layer Assembly as a Robust Method to Construct Extracellular Matrix Mimic Surfaces to Modulate Cell Behavior. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *92*, 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.004>.
- (52) Gross, M. A.; Paterno, L. G. Iron Oxide, Reduced Graphene Oxide, and Electrodeposited Gold Nanoparticle-Based Electrodes for Nanomolar Detection of Nitrite in Food. *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, *7* (8), 9542–9553. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c01016>.
- (53) Garcia-Hernandez, C.; Garcia-Cabezon, C.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Martin-Pedrosa, F. Effect of Nanoclays on the Electrochemical Performance of LbL Catechol Sensors. *Electrochim. Acta* **2024**, *476* (May 2023), 143717. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143717>.
- (54) Zhang, Y.; Yang, Y.; Takizawa, S.; Kuroda, K.; Jia, Z.; Liu, P.; Wei, H.; Graham, N. J. D. Development of a Composite MoS₂/PEI Nanofiltration Membrane for Radionuclides Efficient Removal from Aquatic Environments. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, *352* (April

- 2024). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128246>.
- (55) Matsushita, A. F. Y.; Nascimento, J. R. V.; Leite, J. M. A.; Pessoa, C. A.; Garcia, J. R. Incorporation of ZnO/Ag-ZnO Nanoparticles into a Cotton Fiber by the LbL Method for Self-Cleaning Applications. *J. Mol. Liq.* **2023**, *375*, 121336. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121336>.
- (56) Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; De Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltamétricas: Uma Breve Revisão Sobre Os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5* (4), 516–537. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>.
- (57) Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas | Chemkeys Português. *Chemkeys- Lib. para aprender* **2003**, No. Ii, 21.
- (58) Wang, J. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties. In *Analytical Electrochemistry*; 2006; pp 29–66.
- (59) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- (60) B. Jill Venton, D. J. D. Chapter 3 - Voltammetry. In *Electrochemistry for Bioanalysis*; Bhavik Patel, Ed.; Elsevier, 2020; pp 27–50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821203-5.00004-X>.
- (61) Vishwanath, M. S.; Swamy, B. E. K.; Vishnumurthy, K. A. Electrochemical Detection of Bisphenol A in Presence of Catechol and Hydroquinone at Copper Oxide Modified Carbon Paste Electrode. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *289* (June), 126443. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126443>.
- (62) Wang, K. P.; Hu, J. M.; Zhang, X. Sensitive Electrochemical Detection of Endocrine Disruptor Bisphenol A (BPA) in Milk Based on Iodine-Doped Graphene. *Microchem. J.* **2022**, *173* (November 2021), 107047. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107047>.
- (63) Rezaei, B.; Irannejad, N. Electrochemical Detection Techniques in Biosensor Applications. In *Electrochemical Biosensors*; Elsevier Inc., 2019; pp 11–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816491-4.00002-4>.
- (64) Ribeiro, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tool on the Electrochemical Investigations. *Rev. Virtual Quim.* **2020**, *12* (6), 1626–1641. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200123>.
- (65) Zakaria, N. D.; Omar, M. H.; Ahmad Kamal, N. N.; Abdul Razak, K.; Sönmez, T.; Balakrishnan, V.; Hamzah, H. H. Effect of Supporting Background Electrolytes on the Nanostructure Morphologies and Electrochemical Behaviors of Electrodeposited Gold Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode Surfaces. *ACS Omega* **2021**, *6* (38), 24419–

24431. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02670>.
- (66) Nissy, S. M.; Surendra, B.; Raju, K. D.; Vangalapati, M. Optimization for the Extraction of Bisphenol A; Response Surface Methodology. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5* (9), 17914–17923. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.120>.
- (67) Imai, Y.; Komabayashi, T. Elution of Bisphenol a from Composite Resin: A Model Experiment. *Dent. Mater. J.* **2000**, *19* (2), 133–138. <https://doi.org/10.4012/dmj.19.133>.
- (68) Aristiawan, Y.; Aryana, N.; Putri, D.; Styarini, D. Analytical Method Development for Bisphenol a in Tuna by Using High Performance Liquid Chromatography-UV. *Procedia Chem.* **2015**, *16*, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.042>.
- (69) Tian, X.; Wu, J.; Li, Q.; Li, Y.; Chen, Z.; Tang, Y.; Li, Y. Scalable Production of Few-Layer Molybdenum Disulfide Nanosheets by Supercritical Carbon Dioxide. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (10), 7258–7265. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2053-6>.
- (70) Li, B.; Jiang, L.; Li, X.; Ran, P.; Zuo, P.; Wang, A.; Qu, L.; Zhao, Y.; Cheng, Z.; Lu, Y. Preparation of Monolayer MoS₂ Quantum Dots Using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS₂ Targets in Water. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10632-3>.
- (71) McMurdie, H. F.; Evans, E. H.; Morris, M. C.; Paretzkin, B.; Wong-Ng, W.; Ettlener, L.; Hubbard, C. R. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship. *Powder Diffr.* **1986**, *1* (2), 64–77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>.
- (72) Xu, S.; Li, D.; Wu, P. One-Pot, Facile, and Versatile Synthesis of Monolayer MoS₂/WS₂ Quantum Dots as Bioimaging Probes and Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (7), 1127–1136. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403863>.
- (73) Bazylewski, P.; Van Middelkoop, S.; Divigalpitiya, R.; Fanchini, G. Few-Layer Molybdenum Disulfide Nanosheets Functionalized with L-Cysteine for Selective Capture of Cd²⁺ Ions. *FlatChem* **2018**, *11* (August), 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.11.001>.
- (74) Windom, B. C.; Sawyer, W. G.; Hahn, D. W. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems. *Tribol. Lett.* **2011**, *42* (3), 301–310. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9774-x>.
- (75) Tanabe, T.; Osaki, J.; Miyajima, M.; Kitamura, K.; Oyama, Y. Raman and TEM Characterization of 2D Layered MoS₂ Crystals Grown on Non-Metal Surfaces by

- Friction-Induced Synthesis. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *561* (May), 150016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150016>.
- (76) Placidi, M.; Dimitrievska, M.; Izquierdo-Roca, V.; Fontané, X.; Castellanos-Gomez, A.; Pérez-Tomás, A.; Mestres, N.; Espindola-Rodriguez, M.; López-Marino, S.; Neuschitzer, M.; Bermudez, V.; Yaremko, A.; Pérez-Rodríguez, A. Multiwavelength Excitation Raman Scattering Analysis of Bulk and Two-Dimensional MoS₂: Vibrational Properties of Atomically Thin MoS₂ Layers. *2D Mater.* **2015**, *2* (3). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/035006>.
- (77) Chen, J. M.; Wang, C. S. Second Order Raman Spectrum of MoS₂. *Solid State Commun.* **1974**, *14* (9), 857–860. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90150-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90150-1).
- (78) Frey, G. L.; Tenne, R.; Matthews, M. J.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Raman and Resonance Raman Investigation of MoS₂ Nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60* (4), 2883–2892. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2883>.
- (79) Sahoo, D.; Kumar, B.; Sinha, J.; Ghosh, S.; Roy, S. S.; Kaviraj, B. Cost Effective Liquid Phase Exfoliation of MoS₂ Nanosheets and Photocatalytic Activity for Wastewater Treatment Enforced by Visible Light. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67683-2>.
- (80) Ma, H.; Shen, Z.; Ben, S. Surfactant-Free Exfoliation of Multilayer Molybdenum Disulfide Nanosheets in Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *537*, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.008>.
- (81) Gopalakrishnan, D.; Damien, D.; Shaijumon, M. M. MoS₂ Quantum Dot-Interspersed Exfoliated MoS₂ Nanosheets. *ACS Nano* **2014**, *8* (5), 5297–5303. <https://doi.org/10.1021/nn501479e>.
- (82) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
- (83) Blanco, É.; Afanasiev, P.; Berhault, G.; Uzio, D.; Loidant, S. Resonance Raman Spectroscopy as a Probe of the Crystallite Size of MoS₂ Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19* (10), 1310–1314. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.08.014>.
- (84) Placidi, M.; Dimitrievska, M.; Izquierdo-Roca, V.; Fontané, X.; Castellanos-Gomez, A.; Pérez-Tomás, A.; Mestres, N.; Espindola-Rodriguez, M.; López-Marino, S.; Neuschitzer, M.; Bermudez, V.; Yaremko, A.; Pérez-Rodríguez, A. Multiwavelength Excitation Raman Scattering Analysis of Bulk and Two-Dimensional MoS₂: Vibrational

- Properties of Atomically Thin MoS₂ Layers. *2D Mater.* **2015**, *2* (3). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/035006>.
- (85) Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; Baillargeat, D. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (7), 1385–1390. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>.
- (86) Halankar, K. K.; Mandal, B. P.; Tyagi, A. K. Superior Electrochemical Performance of MoS₂ Decorated on Functionalized Carbon Nanotubes as Anode Material for Sodium Ion Battery. *Carbon Trends* **2021**, *5*, 100103. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100103>.
- (87) Konkena, B.; Vasudevan, S. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through p K_a Measurements. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (7), 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>.
- (88) Joo, P.; Jo, K.; Ahn, G.; Voiry, D.; Jeong, H. Y.; Ryu, S.; Chhowalla, M.; Kim, B. S. Functional Polyelectrolyte Nanospaced MoS₂ Multilayers for Enhanced Photoluminescence. *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6456–6462. <https://doi.org/10.1021/nl502883a>.
- (89) Yagang Yao , Lorenzo Tolentino , Zhongzheng Yang , Xiaojuan Song, W. Z.; Yongsheng Chen, C. W. High-Concentration Aqueous Dispersions of MoS₂. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3577–3583. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201843>.
- (90) Danaei, M.; Dehghankhold, M.; Ataie, S.; Hasanzadeh Davarani, F.; Javanmard, R.; Dokhani, A.; Khorasani, S.; Mozafari, M. R. Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems. *Pharmaceutics* **2018**, *10* (2), 1–17. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10020057>.
- (91) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, *210–211* (PART 2), 831–835. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90417-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90417-A).
- (92) Gao, X.; Yin, J.; Bian, G.; Liu, H. Y.; Wang, C. P.; Pang, X. X.; Zhu, J. High-Mobility Patternable MoS₂ Percolating Nanofilms. *Nano Res.* **2021**, *14* (7), 2255–2263. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3218-6>.
- (93) Picart, C.; Lavalle, P.; Hubert, P.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C. Buildup Mechanism for Poly(L-Lysine)/Hyaluronic Acid Films onto a Solid Surface. *Langmuir* **2001**, *17* (23), 7414–7424. <https://doi.org/10.1021/la010848g>.

- (94) Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Lavalle, P. Molecular Basis for the Explanation of the Exponential Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99* (20), 12531–12535. <https://doi.org/10.1073/pnas.202486099>.
- (95) Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M. Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (30), 7626–7634. <https://doi.org/10.1021/ja980350+>.
- (96) Nguyen, T. A.; Lee, S. W. Effect of Electrodeposition Cycles on the Performance of Gold Nanostructures as SERS-Active Substrates. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *48*, 230–234. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.006>.
- (97) Zhang, D.; Jiang, C.; Wu, J. Layer-by-Layer Assembled In₂O₃ Nanocubes/Flower-like MoS₂ Nanofilm for Room Temperature Formaldehyde Sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *273* (June), 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.044>.
- (98) Kim, S.; Park, W.; Kim, D.; Kang, J.; Lee, J.; Jang, H. Y.; Song, S. H.; Cho, B.; Lee, D. Novel Exfoliation of High-Quality 2H-MoS₂ Nanoflakes for Solution-Processed Photodetector. *Nanomaterials* **2020**, *10* (6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/nano10061045>.
- (99) Tohsophon, T.; Dabirian, A.; De Wolf, S.; Morales-Masis, M.; Ballif, C. Environmental Stability of High-Mobility Indium-Oxide Based Transparent Electrodes. *APL Mater.* **2015**, *3* (11). <https://doi.org/10.1063/1.4935125>.
- (100) Sreelakshmi, V. R.; Anu Kaliani, A.; Jithin, M. Photochromic and Hydrophilic Self-Cleaning Nature of MoO₃ Thin Films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33* (12), 9525–9537. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07504-y>.
- (101) Wang, K.; Liu, X.; Tang, X.; Jin, X.; Yang, W.; Wang, J.; Li, J.; Zhang, X.; Liu, B. In Situ Grown Monolithic Au/TiO₂ Catalysts on Flexible Ti Mesh for Efficient Low-Temperature CO Oxidation. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5* (7). <https://doi.org/10.1002/admt.202000115>.
- (102) Dang, M. T.; Lefebvre, J.; Wuest, J. D. Recycling Indium Tin Oxide (ITO) Electrodes Used in Thin-Film Devices with Adjacent Hole-Transport Layers of Metal Oxides. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (12), 3373–3381. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01080>.
- (103) Truong, Q. D.; Kempaiah Devaraju, M.; Nakayasu, Y.; Tamura, N.; Sasaki, Y.; Tomai, T.; Honma, I. Exfoliated MoS₂ and MoSe₂ Nanosheets by a Supercritical Fluid Process for a Hybrid Mg-Li-Ion Battery. *ACS Omega* **2017**, *2* (5), 2360–2367.

- <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00379>.
- (104) Huang, S.; You, Z.; Jiang, Y.; Zhang, F.; Liu, K.; Liu, Y.; Chen, X.; Lv, Y. Fabrication of Ultrathin MoS₂ Nanosheets and Application on Adsorption of Organic Pollutants and Heavy Metals. *Processes* **2020**, *8* (5), 1–17. <https://doi.org/10.3390/PR8050504>.
- (105) Sylvestre, J. P.; Poulin, S.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H. T. Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (43), 16864–16869. <https://doi.org/10.1021/jp047134>.
- (106) Festinger, N.; Morawska, K.; Ivanovski, V.; Ziabka, M.; Jedlińska, K.; Ciesielski, W.; Smarzewska, S. Comparative Electroanalytical Studies of Graphite Flake and Multilayer Graphene Paste Electrodes. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20* (6). <https://doi.org/10.3390/s20061684>.
- (107) Low, C. T. J.; Wills, R. G. A.; Walsh, F. C. Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201* (1–2), 371–383. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>.
- (108) Ranđelović, M. S.; Momčilović, M. Z.; Nikolić, G.; Đorđević, J. S. Electrocatalytic Behaviour of Serpentine Modified Carbon Paste Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *801* (July), 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.011>.
- (109) Randviir, E. P. A Cross Examination of Electron Transfer Rate Constants for Carbon Screen-Printed Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry. *Electrochim. Acta* **2018**, *286*, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.021>.
- (110) Muhammad, H.; Tahiri, I. A.; Muhammad, M.; Masood, Z.; Versiani, M. A.; Khaliq, O.; Latif, M.; Hanif, M. A Comprehensive Heterogeneous Electron Transfer Rate Constant Evaluation of Dissolved Oxygen in DMSO at Glassy Carbon Electrode Measured by Different Electrochemical Methods. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *775*, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.049>.
- (111) Oliveira, R. De; Luiz, F.; Lucho, A. M. S. Eletrodos de FTO Modificados Por Eletrodeposição Direta de Ouro: Produção, Caracterização e Aplicação Como Sensor Eletroquímico. *Quim. Nova* **2016**, *39* (2), 146–155.
- (112) Silva, T. R.; Merib, J.; Spudeit, D. A.; Carasek, E.; Vieira, and I. C. Electrode Modified with Ionic Liquid [P_{6,6,6,14}⁺]₂[MnCl₄²⁻] for the Determination of Bisphenol A in Plastic Samples. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30* (10), 2076–2084. [104](https://doi.org/10.21577/0103-</p></div><div data-bbox=)

5053.20190065.

- (113) Li, Y.; Zhai, X.; Liu, X.; Wang, L.; Liu, H.; Wang, H. Electrochemical Determination of Bisphenol A at Ordered Mesoporous Carbon Modified Nano-Carbon Ionic Liquid Paste Electrode. *Talanta* **2016**, *148*, 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.010>.
- (114) Wiley, N. Y. Allen J . Bard and Larry R . Faulkner , *Electrochemical Methods : Text* **2002**, *38* (12), 1505–1506.
- (115) Wudarska, E.; Chrzescijanska, E.; Kusmierk, E.; Rynkowski, J. Voltammetric Studies of Acetylsalicylic Acid Electrooxidation at Platinum Electrode. *Electrochim. Acta* **2013**, *93*, 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.107>.
- (116) Ribeiro, C. de L.; Santos, J. G. M.; de Souza, J. R.; Pereira-da-Silva, M. A.; Paterno, L. G. Electrochemical Oxidation of Salicylic Acid at ITO Substrates Modified with Layer-by-Layer Films of Carbon Nanotubes and Iron Oxide Nanoparticles. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *805* (August), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.063>.
- (117) Alam, A. U.; Deen, M. J. Bisphenol A Electrochemical Sensor Using Graphene Oxide And β -Cyclodextrin-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (7), 5532–5539. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00402>.
- (118) Ben Messaoud, N.; Ait Lahcen, A.; Dridi, C.; Amine, A. Ultrasound Assisted Magnetic Imprinted Polymer Combined Sensor Based on Carbon Black and Gold Nanoparticles for Selective and Sensitive Electrochemical Detection of Bisphenol A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *276* (August), 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.092>.
- (119) Ben Messaoud, N.; Ghica, M. E.; Dridi, C.; Ben Ali, M.; Brett, C. M. A. Electrochemical Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotube and Gold Nanoparticle Modified Electrode for the Sensitive Detection of Bisphenol A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *253*, 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.160>.
- (120) Brett, C. M. A. Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors. *Molecules* **2022**, *27* (5). <https://doi.org/10.3390/molecules27051497>.
- (121) Yu, X.; Wang, L.; Di, J. Electrochemical Deposition of High Density Gold Nanoparticles on Indium/Tin Oxide Electrode for Fabrication of Biosensors. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11* (12), 11084–11088. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3949>.
- (122) Gama, E. G.; Oliveira, G. M. Electrodeposition of Gold Films from a Glycerol Solution on Carbon Paste Electrode and the Effect of Chemical and Electrochemical Parameters

- of Electrodeposition on the Electrode Performance in Potassium Ferrocyanide Solution. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, 28 (1), 49–57. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160144>.
- (123) Shim, J. H.; Kim, J.; Lee, C.; Lee, Y. Electrocatalytic Activity of Gold and Gold Nanoparticles Improved by Electrochemical Pretreatment. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (1), 305–309. <https://doi.org/10.1021/jp1067507>.
- (124) Lee, Y.; Loew, A.; Sun, S. Surface- and Structure-Dependent Catalytic Activity of Au Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 755–761. <https://doi.org/10.1021/cm9013046>.
- (125) Lobo, K.; Gangaiah, V. K.; Priya, H.; Matte, H. S. S. R. Spontaneous Formation of Gold Nanoparticles on MoS₂ Nanosheets and Its Impact on Solution-Processed Optoelectronic Devices. *iScience* **2022**, 25 (4), 104120. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104120>.
- (126) Wang, X.; Zhang, Y.; Si, H.; Zhang, Q.; Wu, J.; Gao, L.; Wei, X.; Sun, Y.; Liao, Q.; Zhang, Z.; Ammarah, K.; Gu, L.; Kang, Z.; Zhang, Y. Single-Atom Vacancy Defect to Trigger High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (9), 4298–4308. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12113>.
- (127) Sun, Y.; Wang, Y.; Chen, J. Y. C.; Fujisawa, K.; Holder, C. F.; Miller, J. T.; Crespi, V. H.; Terrones, M.; Schaak, R. E. Interface-Mediated Noble Metal Deposition on Transition Metal Dichalcogenide Nanostructures. *Nat. Chem.* **2020**, 12 (3), 284–293. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0418-3>.
- (128) Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos DOQ-CGCRE-008, Revisão 08. *2020* **2020**, 30.
- (129) AOAC Official Methods of Analysis. Guidelines for Standard Method Performance Requirements. *Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* **2005**.
- (130) Chang, F.; Ren, K.; Li, S.; Su, Q.; Peng, J.; Tan, J. A Voltammetric Sensor for Bisphenol A Using Gold Nanochains and Carbon Nanotubes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2023**, 252 (November 2022), 114588. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114588>.
- (131) Shen, M.; Li, W.; Chen, F.; Chen, L.; Chen, Y.; Chen, S.; Ren, S.; Han, D. A Ratiometric Electrochemical Sensor for Bisphenol A Detection Based on Ag@Fe₃O₄-RGO Composite. *Microchem. J.* **2023**, 186 (September 2022), 108315. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108315>.
- (132) Buledi, J. A.; Shaikh, H.; Solangi, A. R.; Mallah, A.; Shah, Z. ul H.; Khan, M. M.; Sanati, A. L.; Karimi-Maleh, H.; Karaman, C.; Camarada, M. B.; Niculina, D. E. Synthesis of NiO-Doped ZnO Nanoparticle-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanohybrid for

- Highly Sensitive and Selective Electrochemical Sensing of Bisphenol A in Aqueous Samples. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04091>.
- (133) Baghayeri, M.; Amiri, A.; Fayazi, M.; Nodehi, M.; Esmaeelnia, A. Electrochemical Detection of Bisphenol a on a MWCNTs/CuFe₂O₄ Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *261* (October 2020), 124247. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124247>.
- (134) Sanko, V.; Şenocak, A.; Tümay, S. O.; Orooji, Y.; Demirbas, E.; Khataee, A. An Electrochemical Sensor for Detection of Trace-Level Endocrine Disruptor Bisphenol A Using Mo₂Ti₂AlC₃ MAX Phase/MWCNT Composite Modified Electrode. *Environ. Res.* **2022**, *212* (October 2021), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113071>.
- (135) Çakıcı, M.; Avan, A. A.; Filik, H.; Kök Yetimoğlu, E. Individual and Simultaneous Electrochemical Detection of Bisphenol A and Bisphenol S in Food Samples Using Triethylenetetramine Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Food Anal. Methods* **2023**, *16* (1), 225–237. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02409-w>.
- (136) Lien, N. T.; Quoc Hung, L.; Hoang, N. T.; Thu, V. T.; Ngoc Nga, D. T.; Hai Yen, P. T.; Phong, P. H.; Thu Ha, V. T. An Electrochemical Sensor Based on Gold Nanodendrite/Surfactant Modified Electrode for Bisphenol A Detection. *J. Anal. Methods Chem.* **2020**, *2020*. <https://doi.org/10.1155/2020/6693595>.

9 Anexos

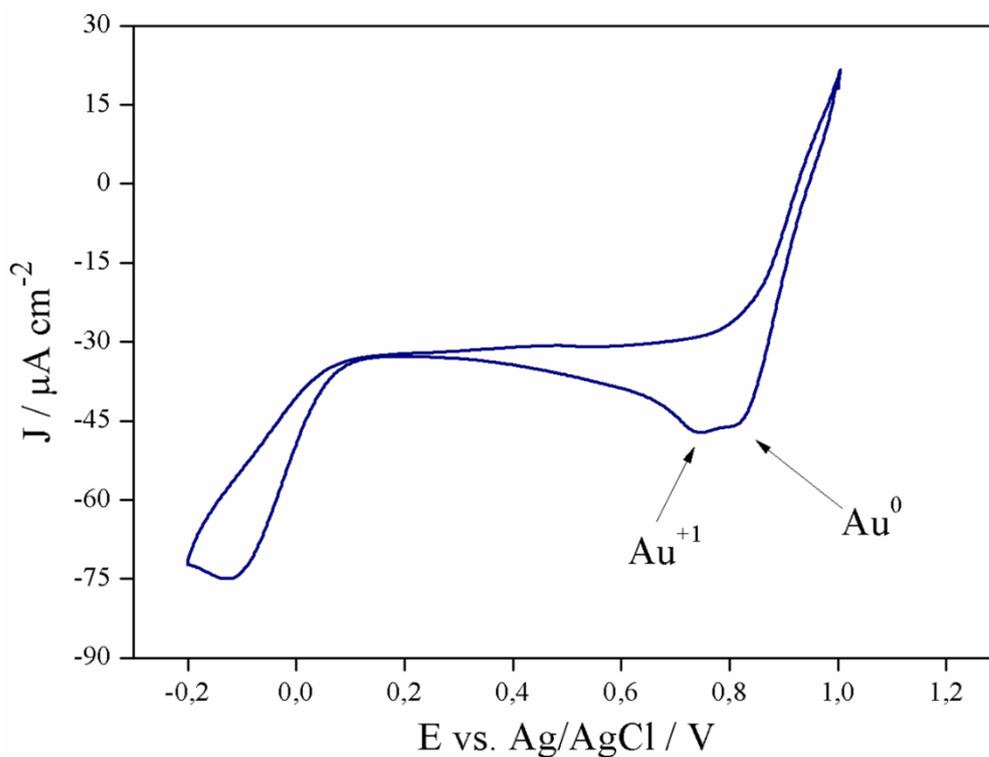


Figura 1A – Curva de voltametria cíclica registrada durante um ciclo de eletrodeposição de nanopartículas de Au sob 10,0 mV s⁻¹ em HAuCl₄ 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 1A – Composição atômica superficial de diferentes eletrodos estimada por XPS – *Survey*.

Amostra	Composição química (atom. %)		
	Mo	S	Au
ITO/4Au	-	-	1,95
ITO(PDAC/MoS ₂) ₁₅	1,44	2,73	
ITO(PDAC/MoS ₂) ₁₅ /4Au	0,49	0,39	17,05



Contents lists available at ScienceDirect

FlatChem

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/flatchem

Electrodeposition of Au nanoparticles on ITO/PDAC/2H-MoS₂ electrode for sensitive determination of bisphenol-A

Fernando H. O. Alves^a, Marcos A. Gross^a, Marco A. Souza^b, Marcelo A. Pereira-da-Silva^{c,d}, Leonardo G. Paterno^{a,1,*}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

^b Instituto Nacional de Identificação, Polícia Federal, 70770-917 Brasília-DF, Brazil

^c Instituto de Física de São Carlos, IFSC, Universidade de São Paulo, 13560-9700 São Carlos, São Paulo, Brazil

^d Centro Universitário Central Paulista – UNICEP, 13563-470 São Carlos-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Molybdenum disulfide
Gold nanoparticles
Layer-by-layer
Emerging contaminants
Differential pulse voltammetry

ABSTRACT

Exfoliated 2H-MoS₂ holds a promising future for various electrochemical applications. Nevertheless, its electrical conductivity and electrocatalytic efficiency are limited, restricting its standalone use. To address this limitation, this study proposes the electrochemical deposition of gold nanoparticles on layer-by-layer films of poly(diallyl dimethylammonium) hydrochloride interspersed with exfoliated 2H-MoS₂, previously assembled on ITO substrate. This modified electrode, denoted as ITO/PDAC/2H-MoS₂/Au, was assessed for its effectiveness in the voltametric detection of bisphenol-A (BPA). The optimal electrode architecture demonstrated a linear BPA detection range (0.9 μM-19 μM; R² > 0.99), with a limit of detection of 23 nM. Notably, the electrochemical deposition was effective on both bare and film modified ITO substrates. However, it was on the ITO/PDAC/2H-MoS₂/Au electrode that BPA detection achieved a reasonable level of sensitivity. During electrodeposition, superficial Mo(IV) is oxidized to Mo(VI) while sulfur vacancies are generated. These defect sites enhance the electrochemical activity of 2H-MoS₂ and play a pivotal role in nucleating, growing, and immobilizing gold nanoparticles, which collectively enhance the sensor's performance.

1. Introduction

Bulk molybdenite is a common mineral and the natural source of the 2H molybdenum disulfide polymorph (2H-MoS₂) [1]. It has a lamellar structure, formed by successive stacking of S-Mo-S tri-layered sheets, in which S and Mo atoms are restrained to a trigonal prismatic coordination. On the other hand, the metallic form, 1T-MoS₂, is characterized by an octahedral coordination environment [2]. While the S-Mo-S bonds are very strong, those established between stacked S-Mo-S sheets are very weak (van der Waals type). In its bulk form, 2H-MoS₂ is an indirect band-gap semiconductor. Upon exfoliation into individual sheets, it becomes a direct band-gap semiconductor [3]. Despite this, its electrical conductivity and electrochemical activity remain insufficient for the full realization of electrochemical devices. Therefore, further engineering is required to meet specific application specifications [4].

For applications involving charge transfer processes, it is essential to consider the anisotropic nature of the electronic properties of MoS₂

sheets. According to Tributsch [5], in bulk molybdenite, the electrical conductivity along the layer is ca. 2200 times higher than that across layers. Similarly, in exfoliated molybdenite, the heterogeneous electron transfer rate constants are much higher at the edges than at the basal plane of the sheets [6]. Consequently, different methods have been pursued to improve the electrical conductivity and to increment the number of edge sites of exfoliated 2H-MoS₂. For instance, the combination of exfoliation and intercalation with Li⁺ ions induces a metallic character by facilitating electron transfer with 2H-MoS₂ sheets [7]. Indeed, it is widely believed that both the 2H and 1T phases coexist following Li⁺ intercalation. There is also evidence suggesting that the proportion of the 1T phase can be increased significantly by using LiBH₄ instead of n-butyl lithium. This modification enhances the electrical conductivity of the original 2H-MoS₂ sample and makes it more active in promoting the hydrogen evolution reaction (HER) [8].

Other strategies have been proposed to modify 2H-MoS₂, including substitutional doping with electron-rich or -deficient atoms, such as Nb

* Corresponding author.

E-mail address: lpaterno@unb.br (L.G. Paterno).

¹ 0000-0001-7716-0318.

<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2024.100690>

Received 20 March 2024; Received in revised form 10 May 2024; Accepted 26 May 2024

Available online 27 May 2024

2452-2627/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.