



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS- CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-DEQUI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA- PPGQUIM

CHIRLENE NASCIMENTO BOTELHO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR FOTOELETROQUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CAFÊICO EMPREGANDO NANOMATERIAIS**

SÃO LUÍS- MA

2019

CHIRLENE NASCIMENTO BOTELHO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR FOTOELETROQUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CAFÊICO EMPREGANDO NANOMATERIAIS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^ª. Dra. Rita de Cássia Silva Luz.

SÃO LUÍS- MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Botelho, Chirlene Nascimento.

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR FOTOELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CAFÊICO EMPREGANDO NANOMATERIAIS / Chirlene Nascimento Botelho. - 2019.

77 p.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-Ma, 2019.

1. Ácido cafêico. 2. Dióxido de titânio. 3. Nanotubos de carbono. 4. Pontos quânticos; telureto de cádmio. 5. Sensor fotoeletroquímico. I. Luz, Rita de Cássia Silva. II. Título.

CHIRLENE NASCIMENTO BOTELHO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR FOTOELETROQUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CAFÊICO EMPREGANDO NANOMATERIAIS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho/Examinador
Departamento de Engenharia de Materiais - UFPI

Prof^a. Dr^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana/Examinadora
Departamento de Química - UFMA

Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Silva Luz/ Presidente
Departamento de Química - UFMA

Em especial...

*Aos meus pais (Raimundo Célio e Maria de Nazaré),
que me conduziram pelo melhor caminho, sempre
acreditando em meus objetivos e sonhos.*

*A vocês dedico essa conquista com todo o meu
amor, respeito e admiração.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora Prof. Dra. Rita de Cássia Silva Luz, pelo acolhimento, confiança e incentivo que foram de extrema importância durante esse processo. Agradeço imensamente pela dedicação, paciência, críticas construtivas, discussões, reflexões e a forma como acompanhou a realização deste trabalho. Não posso esquecer a sua grande contribuição para o meu crescimento pessoal e profissional. Eternamente grata por todo o apoio.

Ao Prof. Dr. Flávio Damos Santos pelos ensinamentos, disponibilidade e contribuições importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cicero Wellington pelos esclarecimentos, pelas discussões construtivas, sendo de grande importância para o progresso deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), por toda parceria, pelo ambiente harmonioso, por terem me recebido com todo carinho e principalmente pelas discussões científicas que contribuíram para o meu crescimento.

À Liane Miranda, obrigada pela amizade, apoio, disponibilidade e por ser uma grande amiga.

A minha família (Raimundo Célio, Maria de Nazaré e Charles Botelho), pelos cuidados, amor, carinho e dedicação, torcendo sempre para que eu chegasse nessa etapa da minha vida.

Ao Elilson Santos, que sem dúvidas se mostrou sempre presente, apoiando minhas decisões. Obrigada pelo companheirismo, dedicação, carinho, respeito e por todas as conversas de incentivo.

A todos os professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos e experiências compartilhadas.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMA pelo auxílio financeiro e bolsa concedida que foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

A minha família, aos amigos de minha vida, meus sinceros agradecimentos...

RESUMO

O ácido cafêico (AC) é um importante composto fenólico de origem natural que apresenta atividades antioxidantes e antiinflamatórias de grande importância para o organismo humano. Neste sentido, o presente trabalho objetiva o desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico à base de nanopartículas de dióxido de titânio e nanotubos de carbono (TiO₂/NTCs), sensibilizado com pontos quânticos de telureto de cádmio (PQsCdTe) para a determinação deste composto fenólico. O fotossensor foi denominado TiO₂/NTCs/PQsCdTe/FTO e exibiu uma elevada fotocorrente na presença de AC sob luz LED visível, em comparação à cada componente do material compósito. A caracterização dos materiais foi realizada por difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e amperometria. Sob as condições experimentais e operacionais otimizadas o fotossensor proposto apresentou um intervalo de resposta linear de 0,5 a 360 μmol L⁻¹ e um limite de detecção de 0,15 μmol L⁻¹. A seletividade do fotossensor eletroquímico foi testada em diferentes espécies que podem estar presentes em amostras que contêm o AC, o qual mostrou que o sensor é promissor para detecção desse composto fenólico na presença de outras espécies. Por fim, o sensor foi aplicado com sucesso para a determinação de AC em amostras de chá e café solúvel granulado mostrando valores de recuperação para o analito de 96,15% e 101,32%, sugerindo boa exatidão.

Palavras-chave: sensor fotoeletroquímico; ácido cafêico; dióxido de titânio; nanotubos de carbono; pontos quânticos; telureto de cádmio.

ABSTRACT

Caffeic acid (CA) is a compound of natural origin that presents antioxidant activities and anti-inflammatories of great importance to the human organism. In this sense, the present work aims the development of a photoelectrochemical sensor based on nanoparticles of titanium dioxide and carbon nanotubes (TiO₂/CNTs), sensitized with cadmium telluride quantum dots (QDsCdTe) for the determination of this phenolic compound. The photosensor was denominated TiO₂/CNTs/QDsCdTe/FTO and exhibited a high photocurrent in the presence of CA under visible LED light, compared to each component of the composite material. The characterization at the materials was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and amperometry. Under optimized experimental and operational conditions the proposed photosensor showed a linear response range of 0.5 to 360 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and a detection limit of 0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The selectivity of the electrochemical photosensor was tested, in different species that may be present in samples containing the CA, which showed that this sensor is promising for the detection of this phenolic compound in presence of other species. Finally, the sensor was successfully applied for the determination of CA in samples of tea and granulated soluble coffee, presenting recovery values for the analyte of 96.15% and 101.32%, respectively good accuracy.

Keywords: photoelectrochemical sensor; caffeic acid; titanium dioxide; carbon nanotubes; quantum dots; cadmium telluride.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cafêico
FTO	Eletrodo de Óxido de Estanho dopado com Flúor
Ag/AgCl	Eletrodo de prata/cloreto de prata
<i>b</i>	Coefficiente de regressão angular da curva analítica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BHA	2 ou 3-terc-butil-4-hidroxianisol
BHT	Hidroxitolueno butilado
TBHQ	Butil-hidroquinona
PG	Propil galato
R• e ROO•	Radicais Livres
A•	Radical Inerte
B-R	Solução tampão Britton-Robinson
DPR	Desvio padrão relativo
e^-/h^+	Par elétron/lacuna
E_{apl}	Potencial aplicado
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
DRX	Difração de Raios-X
HEPES	2-[4-(2-hidroxietil) piperazina]- ácido etanossulfônico
LED	Light emitting diode
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PQs	Pontos quânticos
R^2	Coefficiente de correlação
S^*	Sensibilizador no estado excitado
σ_{bl}	Desvio padrão de 10 medidas do branco
AH	Antioxidante com um átomo de hidrogênio
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
FEC	Fotoeletroquímica
e_{BC}^-	Geração de elétrons banda de condução

h_{BV}⁺	Geração de elétrons banda de valência
eV	Elétron Volt
I_{fotocorrente}	Fotocorrente anódica
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
CE	Contra Eletrodo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta eficiência
VC	Voltametria Cíclica
TF	Tampão Fosfato
ACL	Ácido Clorogênico
AAS	Ácido Ascórbico
IC	Íons de Cobre
VDP	Voltametria de Pulso Diferencial

LISTAS DE EQUAÇÕES

Limite de detecção (01)

$$LD = 3\sigma_{bl} / b$$

Limite de Quantificação (02)

$$LQ = 10\sigma_{bl} / b$$

Percentual de Recuperação (03)

$$Rec\% = [V_{obt.} - V_r / V_r] \times 100$$

Resposta Linear para o AC (04)

$$I_{fotocorrente} (\mu A) = 0,20 + 0,01 [AC] / \mu mol L^{-1}$$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.	22
Figura 2: Estrutura química dos principais ácidos fenólicos.	23
Figura 3: Mecanismo de ação de antioxidantes.....	23
Figura 4: Esquema da formação do par elétron/lacuna (e^-/h^+)	28
Figura 5: Esquema de geração da fotocorrente. (a) Fotocorrente anódica; (b) Fotocorrente catódica.....	29
Figura 6: Mecanismo de geração de fotocorrente do eletrodo modificado com TiO_2/CdS	31
Figura 7: Esquema proposto para as propriedades ópticas ajustáveis de tamanho de PQs ilustrando o aumento no comprimento de onda de emissão com o aumento do tamanho dos PQs.....	33
Figura 8: Esquema do sistema fotoeletroquímico utilizado.....	37
Figura 9: Difractogramas de Raios-X para o NTCs (a); TiO_2 (b); PQs de CdTe (c) e $TiO_2/NTCs/PQsCdTe$ (d)	44
Figura 10: Imagens MEV para: TiO_2 (a); NTCs (b); $TiO_2/NTCs$ (c1 e c2); $TiO_2/NTCs/PQsCdTe$ (d1 e d2).....	46
Figura 11: VCs referentes do sensor $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ em solução 0,1 mol L^{-1} HEPES, pH 7,0 na presença e ausência de luz LED.....	48
Figura 12: VCs referentes do sensor $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ em solução HEPES 0,1 mol L^{-1} , pH=7,0 na presença de 200 $\mu mol L^{-1}$ de AC.	49
Figura 13: Gráfico de Nyquist para o sensor fotoeletroquímico $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ em 0,1 mol L^{-1} de solução de Na_2SO_4 contendo 5 mmol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$, realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.	50
Figura 14: Resposta fotoeletroquímica para os sensores TiO_2-FTO (a), $PQsCdTe-FTO$ (b), $PQsCdTe/NTCs/FTO$ (c) e $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ (d) na ausência e presença de 1000 $\mu mol L^{-1}$ de AC.	51
Figura 15: Amperogramas do sensor fotoeletroquímico $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ na presença de diferentes concentrações do analito 200, 400, 600, 800 e 1000 $\mu mol L^{-1}$ em 0,1mol L^{-1} de TF (pH 7,0). Inserção: Gráfico de fotocorrente versus concentração do analito. $E_{apl} = +0,2V$ vs. $Ag/AgCl_{(sat)}$	53
Figura 16: Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica usando o sensor $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$	54

Figura 17: Influência do pH da solução sobre a resposta do fotossensor para 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AC em TF 0,1 mol L^{-1} e $E_{\text{apl}} = + 0,2\text{V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função dos pHs obtido a partir dos dados da figura 17.....	55
Figura 18: Influência do tipo de solução tampão na resposta do fotossensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs/PQsCdTe/FTO}$ para 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC. $E_{\text{apl}} = + 0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do tipo de solução tampão obtido a partir dos dados da figura 18.....	56
Figura 19: Influência do potencial aplicado na resposta do fotossensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs/PQsCdTe/FTO}$ para 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC em HEPES 0,1 mol L^{-1} . Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do potencial aplicado obtido a partir dos dados da figura 19.....	58
Figura 20: (a) Amperogramas referentes à oxidação de AC sobre o eletrodo modificado de FTO com $\text{TiO}_2/\text{NTCs/PQsCdTe}$ nas condições otimizadas, nas seguintes concentrações: 0,5 (1), 2 (2), 6 (3), 10 (4), 40 (5), 200 (6), 300 (7) , 360 (8), 450 (9) e 550 (10) $\mu\text{mol L}^{-1}$; (b) Curva analítica referente aos dados obtidos na figura 20a. $E_{\text{apl}} = + 0,4\text{V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$	59
Figura 21: Resposta do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs/PQsCdTe/FTO}$ na presença de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC obtida no mesmo dia em solução tampão HEPES 0,1 mol L^{-1} . $E_{\text{apl}} + 0,4\text{V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$	62
Figura 22: Resposta do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs/PQsCdTe/FTO}$ na presença de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC obtida em dias diferentes, em solução tampão HEPES 0,1 mol L^{-1} . $E_{\text{apl}} + 0,4\text{V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$	63
Figura 23: Estudo de possíveis compostos interferentes na detecção de AC usando o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs/PQsCdTe/FTO}$. (ACL - Ácido Clorogênico; AAS-Ácido Ascórbico; AT- Ácido Tartárico; IC - Íons de Cobre).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volumes da amostra e solução padrão adicionada na célula eletroquímica.	41
Tabela 2: Comparação de parâmetros analíticos obtidos por diferentes métodos para determinação de AC.....	60
Tabela 3: Avaliação da repetibilidade das medidas para o sensor fotoeletroquímico TiO ₂ /NTCs/PQsCdTe/FTO em solução HEPES 0,1 mol L ⁻¹ , contendo 200 μmol L ⁻¹ de AC. E _{apl} = + 0,4 V vs Ag/AgCl _(sat)	62
Tabela 4: Avaliação da repetibilidade no preparo do sensor fotoeletroquímico TiO ₂ /NTCs/PQsCdTe/FTO em 0,1 mol L ⁻¹ de solução HEPES contendo 200 μmol L ⁻¹ de AC. E _{apl} = + 0,4 V vs Ag/AgCl _(sat)	64
Tabela 5: Adição e recuperação de AC em amostras comerciais.....	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3. REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1 Compostos Fenólicos e suas propriedades	21
3.2 Ácido Cafêico.....	24
3.3 Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de AC	25
3.4 Sensores Fotoeletroquímicos	27
3.5 Materiais semicondutores empregados em sistemas fotoeletroquímicos	29
3.5.1 Dióxido de Titânio – TiO ₂	30
3.5.2 Pontos Quânticos (PQs).....	32
3.5.3 Nonotubos de Carbono (NTCs)	34
4. EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Reagentes e Soluções.....	36
4.2 Construção do sensor fotoeletroquímico TiO ₂ /NTCs/PQsCdTe/FTO	36
4.3 Medidas eletroquímicas	37
4.4 Caracterização dos materiais por Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.5 Estudo do comportamento fotoeletroquímico do sensor proposto e seus componentes na presença e ausência de AC.....	38
4.6 Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais do sistema fotoeletroquímico... ..	39
4.6.1 pH (Potencial Hidrogeniônico).....	39
4.6.2 Solução Tampão.....	39
4.6.3 Potencial aplicado (E _{apl.})	39
4.7 Caracterização analítica do sensor TiO ₂ /NTCs/PQsCdTe/FTO.....	39
4.7.1 Avaliação da precisão do sensor	40
4.7.2 Preparo, análises das amostras comerciais e avaliação da exatidão do sensor	40
4.7.3 Estudo de Interferentes	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43

5.1. Caracterização dos materiais que compõem o sensor por Difração de Raios-X e Microscopia eletrônica de varredura.	43
5.2. Caracterização do sensor.....	47
5.3. Estudo do comportamento dos materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico ...	50
5.4. Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais do sistema fotoeletroquímico..	54
5.4.1 pH (Potencial Hidrogeniônico).....	54
5.4.2. Solução tampão.....	56
5.4.3. Potencial aplicado ($E_{apl.}$).....	57
5.6 Avaliação da precisão do sensor	61
5.7 Estudo de Interferentes	64
5.8 Determinação do AC em amostras comerciais e estudos de adição e recuperação do analito	65
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

A Química Analítica é uma área que se destaca por ser extremamente abrangente, diversificada e que frequentemente gera conhecimentos que culminam no desenvolvimento de novas tecnologias que rapidamente tornam-se acessíveis à sociedade. Desta forma, além das suas diversas contribuições observa-se também grande aplicação no desenvolvimento de novos métodos analíticos.

Neste contexto, a eletroanalítica, também conhecida como eletroanálise, está na interface entre ciência analítica e a eletroquímica. Trata-se do desenvolvimento, caracterização, entendimento e aplicação de métodos de análise química empregando fenômenos físico-químicos, o qual apresenta um importante papel em novos métodos de análises, capazes de identificar, monitorar e quantificar os mais diversos tipos de analitos nas mais diferentes matrizes (ZANONI *et al.*, 2017).

Dentre as diversas aplicações, pode-se destacar os estudos com compostos fenólicos antioxidantes (SOARES, 2002; ABE *et al.*, 2007; ZLOTEK *et al.*, 2019), que são compostos que podem retardar ou inibir a oxidação de lipídios ou outras moléculas, evitando o início ou propagação das reações em cadeia (DEGASPÁRI & WASZCZYNSKYJ, 2004). A origem das substâncias antioxidantes pode ser sintética ou natural. Entretanto, tendo em vista os indícios de problemas que podem ser causados pelo consumo de antioxidantes sintéticos, várias pesquisas têm sido realizadas no sentido de estudar produtos naturais com atividade antioxidante (SOARES, 2002).

Os antioxidantes naturais podem ser extraídos de vegetais e plantas (ANDREO & JORGE, 2006), dentre os quais, pode-se citar os ácidos fenólicos, que se caracterizam pela presença de um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula (RAMALHO & JORGE, 2006). Como exemplo, pode-se citar o ácido cafêico, uma substância representativa dos ácidos fenólicos.

O ácido cafêico é um composto fenólico abundantemente encontrado em plantas (LIU *et al.*, 2019). É considerado um ácido fenólico de extrema importância, pois além da sua elevada atividade antioxidante, apresenta propriedades biológicas, anti- alérgicas, anti-mutagênico, antiviral e anti-inflamatórias (BIANCHINI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018). Estudos tem apontado que esses antioxidantes podem ajudar na prevenção do desenvolvimento de doenças crônicas como o câncer, doenças cardíacas, derrame, mal de Alzheimer, artrite reumatoide e catarata (GARAMBONE & ROSA, 2007; KFOURY *et al.*,

2019). Nessa perspectiva, é muito relevante estabelecer novos procedimentos analíticos que possam quantificar esses antioxidantes em diferentes amostras.

Na literatura há vários métodos que são descritos para determinação de antioxidantes como o ácido cafêico, dentre esses métodos pode-se citar a cromatografia (FAN *et al.*, 2017, YUAN *et al.*, 2018), a espectroscopia (GÁLICO *et al.*, 2015; ZITKA *et al.*, 2011), entre outros. No entanto são técnicas que necessitam de um longo tempo de análise, grande quantidade de reagentes e requer uma instrumentação mais dispendiosa para realização das análises. Os métodos eletroanalíticos têm sido vistos com grande importância devido os mesmos possuem baixo custo e apresentarem resultados tão bons e algumas vezes até melhores que muitos métodos analíticos já descritos na literatura, como é o caso dos sistemas fotoeletroquímicos, que têm recebido grande atenção dos pesquisadores nos últimos anos.

Os sistemas fotoeletroquímicos apresentam vantagens desde a sua facilidade na utilização da instrumentação a um limite de detecção de ordem de magnitude mais baixa, comparado com os métodos eletroquímicos convencionais (HUA *et al.*, 2018). Baseia-se na interação entre o analito estudado, o material semicondutor e o eletrodo sob fotoiluminação, fornecendo fotocorrentes e conseqüentemente, uma alta sensibilidade com baixo ruído (MOAKHAR *et al.*, 2017). Sendo assim, um sensor fotoeletroquímico é um novo tipo de dispositivo analítico baseado geralmente nas propriedades fotoeletroquímicas de materiais semicondutores (LIU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2011), devido suas diversas características, tais como sensibilidade, portabilidade, indicando um gama de aplicações.

O estudo das propriedades de materiais semicondutores é de grande interesse, devido suas diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, opto-eletrônicos e fotônicos, como transistores, emissores de luz LED e etc. Logo, para este fim, o uso de materiais fotoeletricamente ativos que otimizem a geração de fotocorrente é um fator extremamente importante para o desenvolvimento dos sensores fotoeletroquímicos (LAURETO *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2009b). Dentre esses materiais fotoativos, pode-se destacar o dióxido de titânio (TiO₂), que por sua vez é um material extremamente importante, devido a sua baixa toxicidade e estabilidade química e térmica (LIU *et al.*, 2018, NI *et al.*, 2018) e os pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe), os quais possuem características interessantes, tais como elevados coeficientes de absorção e capacidade de conversão fotoelétrica (WANG *et al.*, 2016).

É importante ressaltar que a combinação entre os diversos materiais já é algo bastante abordado por pesquisadores, os quais visam a eficiência da atividade fotocatalítica. Neste contexto, o presente trabalho utiliza materiais com diversos tipos de propriedades como

é o caso dos nanotubos de carbono (NTCs) que apresentam propriedades físicas e químicas (FERREIRA *et al.*, 2017), tais como boa compatibilidade, resistência, flexibilidade, condutividade térmica, transmitância óptica e propriedades de emissão de luz (GUAN *et al.*, 2018).

Diante do exposto, a proposta desta pesquisa se baseia no desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico para detecção de um importante antioxidante, o ácido cafêico, visando um sistema com alta estabilidade, seletividade, sensibilidade e ampla faixa de resposta linear. Para tanto utilizou-se um eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) modificado com nanopartículas de dióxido de titânio e nanotubos de carbono (TiO_2/NTCs) sensibilizado com pontos quânticos de telureto de cádmio (PQsCdTe). Neste sistema, o desempenho do sensor foi avaliado sob parâmetros experimentais e operacionais, empregando a luz LED visível como fonte de irradiação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico à base óxido de estanho dopado com flúor (FTO) modificado com nanotubos de carbono, nanopartículas de dióxido de titânio e pontos quânticos de telureto de cádmio para a determinação de ácido cafêico.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar simultaneamente e individualmente, quando possível, os componentes do sensor empregando a difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e impedância eletroquímica;
- Modificar o eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor com nanopartículas de dióxido de titânio, nanotubos de carbono e pontos quânticos de telureto de cádmio e avaliar a contribuição dos materiais sobre a resposta do sensor;
- Avaliar e otimizar os parâmetros experimentais e operacionais para determinação do Ácido Cafêico;
- Construir a curva analítica referente ao analito estudado;
- Avaliar o efeito de possíveis interferentes sobre a resposta do sensor frente ao analito estudado e verificar a repetibilidade de medidas e repetibilidade no preparo do sensor;
- Aplicar o sensor desenvolvido em amostras comerciais de café e chá e avaliar a exatidão do método proposto.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Para a revisão de literatura buscou-se contribuições científicas de diversos autores sobre o tema abordado. Nos tópicos seguintes serão discutidas definições, propriedades, importância e aplicações de sistemas que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

3.1 Compostos Fenólicos e suas propriedades

Compostos fenólicos ocorrem universalmente no reino vegetal e fazem parte de um grande e complexo grupo de substâncias orgânicas que são sintetizadas e acumuladas nas plantas a partir da fotossíntese e que lhes conferem proteção contra o ataque de radicais livres e lesões nos tecidos (MAGNANI *et al.*, 2014). São substâncias amplamente distribuídas na natureza, sendo cerca de 8000 compostos constituintes de uma variedade de vegetais, frutas e produtos industrializados (SILVA *et al.*, 2010).

Os compostos fenólicos podem se classificar em dois grupos: o grupo de compostos fenólicos simples e o grupo de compostos polifenólicos. Estes são divididos em taninos e flavonoides, enquanto os fenólicos simples são divididos em cumarinas e ácidos fenólicos. Os ácidos fenólicos são subdivididos em ácidos hidroxibenzoicos e ácidos hidroxicinâmicos (DEGÁSPARI & WASZCZYNSKYJ, 2004; SILVA *et al.*, 2010; MAGNANI *et al.*, 2014).

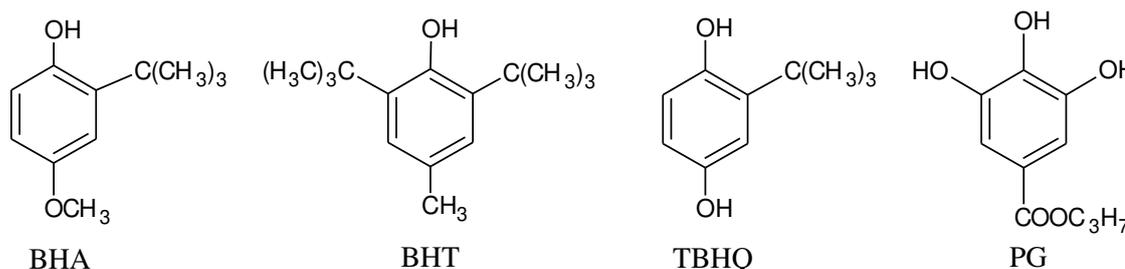
Os derivados do ácido hidroxicinâmicos são antioxidantes mais ativos do que os derivados do ácido hidroxibenzoicos. Isto se deve à dupla ligação presente na molécula dos derivados do ácido cinâmico os quais ajudam na estabilidade do radical arilóxi por ressonância de deslocamento do elétron desemparelhado (ANGELO e JORGE, 2007).

Esses dois grupos de ácidos fenólicos têm se destacado por apresentarem propriedades antioxidantes. Os antioxidantes são as moléculas que inibem a oxidação de espécies combatendo os radicais livres dificultando reações em cadeia, e, assim, evitam o dano das células (LI *et al.*, 2018). O potencial antioxidante desses compostos fenólicos depende principalmente do número e posição dos grupos hidroxilas na molécula (ZHANG & TSAO, 2016), sendo que seus produtos resultantes da ação antioxidante são relativamente estáveis devido à ressonância do anel existente na estrutura (ACHKAR *et al.*, 2013).

Os antioxidantes podem ser de origem sintética ou natural. Para os antioxidantes sintéticos a estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de

oxidação por radicais livres (RAMALHO & JORGE, 2006). Os antioxidantes sintéticos mais conhecidos e utilizados são o 2 ou 3-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), butil-hidroquinona (TBHQ) e o propil galato (PG), representados na Figura 1.

Figura 1: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.



Fonte: Coneglian *et al.*, 2011 (Adaptado).

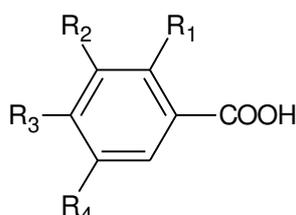
Apesar da grande importância desses compostos, observam-se na literatura vários relatos de problemas que podem ser ocasionados pelo consumo de antioxidantes sintéticos. De acordo com SILVA *et al.*, (2009), as reações adversas observadas durante a ingestão exacerbada desses antioxidantes podem variar desde irritações gástricas e reações alérgicas, apresentando-se como urticárias e rinites, alterações na visão e problemas respiratórios, além de causar possíveis efeitos tóxicos e carcinogênicos para a saúde humana.

Dessa forma, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de estudar produtos naturais com atividade antioxidante que possam substituir ou fazer associações aos antioxidantes sintéticos. Assim, uma grande importância tem sido dada aos antioxidantes naturais, uma vez que a natureza produz uma grande variedade dessas substâncias para regular uma gama de processos químicos.

Os antioxidantes naturais podem ser encontrados nas folhas, frutos e raízes das plantas (KIRSCHWENG *et al.*, 2017). Dentre esses compostos destacam-se os ácidos fenólicos, os quais são considerados uma das principais classes de antioxidantes naturais e podem ser encontrados em diversas frutas, vegetais e bebidas como café, chás e sucos de frutas (PIAZZON *et al.*, 2012). Estes são divididos em dois grupos; o primeiro é composto pelos ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono e o segundo grupo é formado pelos ácidos cinâmicos, que possuem nove átomos de carbono, na qual são os compostos mais comumente encontrados no reino vegetal (ANGELO & JORGE, 2007). Na figura 2 estão

representados os principais antioxidantes naturais utilizados na conservação de alimentos e relatados na literatura.

Figura 2: Estrutura química dos principais ácidos fenólicos.



Ácido salicílico: $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

Ácido gentísico: $R_1 = R_4 = \text{OH}$; $R_2 = R_3 = \text{H}$

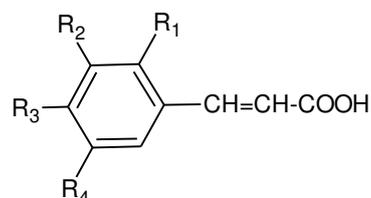
Ácido *p*-hidroxibenzóico: $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; $R_3 = \text{OH}$

Ácido protocatequínico: $R_1 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = \text{OH}$

Ácido vanílico: $R_1 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH}$

Ácido gálico: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$

Ácido siríngico: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = R_4 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH}$



Ácido cinâmico: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

Ácido *o*-cumárico: $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

Ácido *m*-cumárico: $R_1 = R_3 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = \text{OH}$

Ácido *p*-cumárico: $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; $R_3 = \text{OH}$

Ácido caféico: $R_1 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = \text{OH}$

Ácido ferúlico: $R_1 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH}$

Ácido cinápico: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$; $R_4 = \text{OH}$

Fonte: Angelo & Jorge, 2007 (Adaptado).

A ação dos antioxidantes para compostos fenólicos é representada na Figura 3. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é atraído pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Dessa forma, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas (RAMALHO & JORGE, 2006), o que impedirá assim a ação oxidante.

Figura 3: Mecanismo de ação de antioxidantes.



Onde:

ROO^\bullet e R^\bullet - radicais livres;

AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio;

A^\bullet - radical inerente.

Fonte: (Ramalho & Jorge, 2006).

É importante ressaltar que muitos destes compostos apresentam, além de atividades antioxidantes, ações antiinflamatórias, como é o caso do ácido cafêico, uma substância representativa do grupo dos ácidos fenólicos (MAGNANI *et al.*, 2014). Este e outros ácidos fenólicos, além de serem encontrados naturalmente em alimentos, também são adicionados em diferentes produtos comercializados, como bebidas, cosméticos, medicamentos formados por extratos vegetais, etc. (MAGNANI *et al.*, 2014; CHÁVEZ *et al.*, 2018).

3.2 Ácido Cafêico

O ácido cafêico (AC), também conhecido como ácido trans-3,4-di-hidroxicinâmico é um dos metabólitos do hidroxicinamato e metabólitos fenilpropanóides mais amplamente distribuído em tecidos vegetais.

O potencial antioxidante deste composto está inteiramente correlacionado à sua estrutura molecular tanto em função da sua capacidade de estabilizar, por ressonância, o radical fenoxil gerado pela doação do seu hidrogênio fenólico, quanto em função de sua capacidade de interagir com metais indutores de reações de dano oxidativo (MAURICIO, 2006). Assim, a hidroxila existente na posição orto ou para com o grupo metoxila, doador de elétrons, é um fator que aumenta a estabilidade do radical fenoxil e aumenta a eficiência antioxidante do composto. O AC apresenta uma segunda hidroxila que aumenta ainda mais sua atividade antioxidante (DEGÁSPARI & WASZCZYNSKYJ, 2004).

Vários estudos têm demonstrado os benefícios do AC como antioxidante, nos quais são citados sua eficiência na redução da pressão arterial sistólica e frequência cardíaca (AGUNLOYE *et al.*, 2019) e efeitos protetores em lesões de isquemia e reperfusão (SATO *et al.*, 2011). Além desses benefícios, o AC pode agir como antiinflamatório, inibindo de maneira eficaz o processo inflamatório e o desenvolvimento de doenças crônicas, sendo geralmente estudado com propósito de tratar distúrbios neurodegenerativos, além de desempenhar um papel importante na prevenção do estresse oxidativo. Sua atividade antiinflamatória está relacionada ao seu promissor efeito neuroprotetor (ZAITONE *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de métodos confiáveis para a determinação de AC em produtos comercializados ou industrializados, visando o monitoramento e/ou controle de qualidade desses produtos por causa dos efeitos desse fenólico ao organismo, são extremamente importantes. E estas informações pode nos permitir relacionar a concentração de AC presente na amostra com os benefícios que este pode proporcionar à saúde.

Dentre os métodos mais utilizadas para a determinação de AC, assim como outros antioxidantes, destacam-se os métodos cromatográficos (WANG *et al.*, 2004; FAN *et al.*, 2017; MOREIRA & DIAS, 2018), fluorimétricos (HILGEMAN, 2010; CAI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2018) , eletroforéticos (SHEU *et al.*, 2001; BIZZOTO *et al.*, 2012; FRANQUET-GRIELL *et al.*, 2012) e eletroquímicos (SAKTHINATHAN *et al.*, 2017; SIVASANKAR *et al.*, 2018; BHARATH *et al.*, 2018). É importante ressaltar que apesar dessas técnicas analíticas serem aplicadas com sucesso na determinação do AC, busca-se sempre métodos que necessitem de pouco ou nenhum preparo das amostras, que utilizem pequeno volume de amostras e que apresentem amplas faixas lineares de respostas, baixos limites de detecção, além de boa sensibilidade e seletividade.

Os métodos eletroquímicos têm ganhado bastante destaque por serem considerados poderosas ferramentas para os químicos analíticos ou profissionais que trabalham na resolução de seus problemas, especialmente por causa de algumas características como baixo ou moderado custo e portabilidade (LOWINSOHN & BERTOTTI, 2006). Nesse sentido, a utilização de técnicas eletroquímicas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem se destacado, especialmente por causa de suas características vantajosas (SCONTRI, 2015).

Nos subitens a seguir serão feitas algumas considerações sobre os sensores eletroquímicos e fotoeletroquímicos para melhor entendimento desses tipos de sistemas.

3.3 Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de AC

Sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Desta forma, os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos. Estes dispositivos possuem características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de largo porte, os quais, por sua vez, são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos (LOWINSOHN & BERTOTTI, 2006).

Os sensores eletroquímicos são baseados nos princípios gerais da eletroanalítica e são, em sua essência, células eletroquímicas com dois ou mais eletrodos em contato com o eletrólito, sendo classificado conforme seu modo de operação. São geralmente utilizados em determinações de compostos químicos ou biológicos, mesmo em baixas concentrações (PRIVETT *et al.*, 2010; SILVA, 2013). A determinação desses compostos acontece por meio de uma reação redox na interface eletrodo/solução que são convertidos em sinais elétricos (AHAMMAD *et al.*, 2009).

Bharath *et al.*, (2018) relataram em seu trabalho a aplicação de um sensor para determinação de AC empregando a voltametria de pulso diferencial, onde utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósitos ternários sintetizados com ouro, óxido de ferro e grafeno reduzido. O sensor apresentou uma excelente atividade electrocatalítica para AC e ampla faixa de resposta linear a qual variou de 19 a 1869 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sensibilidade de 315 $\mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e um limite de detecção (LD) de 0,098 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Sivasankar *et al.*, (2018) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com o carbono mesoporoso para a determinação de AC em amostras comerciais de vinho. A técnica utilizada nesse estudo foi a voltametria cíclica e o sensor desenvolvido para determinação do AC apresentou muitas vantagens, tais como ampla faixa de resposta linear de 0,01 a 608 $\mu\text{mol L}^{-1}$, LD de cerca de 0,004 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e boa sensibilidade.

Thangavelu *et al.*, (2017) desenvolveram um método de síntese para obtenção de nanopartículas de ouro e paládio sobre grafeno. O sensor apresentou um baixo LD de 0,006 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e boa faixa de resposta linear (0,03 a 938,97 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Além disso, o eletrodo modificado mostrou diversas vantagens, como boa estabilidade, excelente reprodutibilidade, repetibilidade e seletividade para a detecção de AC.

Sakthinathan *et al.*, (2017) estudaram o comportamento amperométrico de um sensor à base de nanotubos de carbono sintetizado pelo método hidrotérmico simples para determinação do AC. O eletrodo modificado apresentou uma faixa linear de 0,2 a 174 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LD de 0,0178 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor apresentou boa repetibilidade, reprodutibilidade e maior estabilidade. Além disso, foi usado com sucesso para determinar o AC em amostras de vinho tinto, café instantâneo e bebida energética com recuperações satisfatórias, sendo um material muito promissor para a detecção electroquímica de AC.

Com base nos resumos apresentados percebe-se que os sistemas electroquímicos têm contribuído enormemente para o desenvolvimento de novos métodos de análises. Por isso, a busca por metodologias cada vez mais inovadoras tem sido foco de pesquisa de muitos pesquisadores que trabalham direta ou indiretamente nesta área.

3.4 Sensores Fotoeletroquímicos

O uso da energia solar para a produção direta de eletricidade tem se tornado um campo de bastante interesse nos últimos anos e tem atraído novas investigações a respeito da interação entre a luz, fluxo de elétrons e reações químicas na superfície de eletrodos em células eletroquímicas. Uma das abordagens mais promissoras no planejamento desses sistemas envolve o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas, as quais abrem espaço para a construção e aplicação de sensores fotoeletroquímicos.

A análise fotoeletroquímica (FEC) tem se tornado cada vez mais atraente e promissora, devido a possibilidade de se utilizar a energia solar para a produção direta de eletricidade. Baseia-se na completa separação da fonte de excitação (luz) e do sinal de detecção (fotocorrente) possuindo várias vantagens, como o sinal de fundo indesejado reduzido, alta sensibilidade, baixo custo e fácil miniaturização dos dispositivos de detecção (BARD, 1980; LI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014).

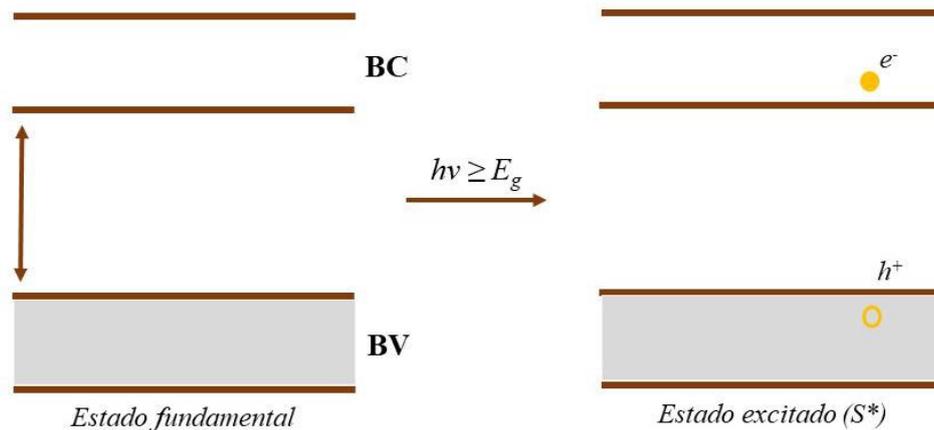
As análises fotoeletroquímicas empregando sensores surgiram como alternativas para a determinação de inúmeras moléculas, pois oferece desempenho semelhante e vantagens adicionais quando comparadas aos sistemas eletroquímicos convencionais, tais como resposta rápida, notável capacidade de detecção e quantificação de diversas substâncias, além de apresentar um excelente desempenho analítico e uma alta sensibilidade, com uma ampla capacidade para proporcionar elevados intervalos de resposta (HAN *et al.*, 2016).

O processo fotoeletroquímico consiste na conversão de fótons em eletricidade resultante da separação de cargas (excitação) e posterior transferência de carga após a absorção de fótons durante a iluminação (WANG *et al.*, 2009b; DEVADOSS *et al.*, 2015). Neste sentido, a luz age como um impulsionador de elétrons, resultando na geração de energia elétrica ou química através de reações redox. Quando um átomo ou molécula com propriedades fotoeletroquímicas absorve um fóton, um elétron é transferido de um orbital de menor energia para um orbital de maior energia, logo, tem-se a formação de um par elétron-lacuna (e^-/h^+) (BARD, 1980).

Um processo semelhante ocorre com os materiais semicondutores, quando um semicondutor é irradiado com energia maior que sua energia de "band gap" ocorrendo assim a transferência de elétrons da banda de valência – BV (lacunas, h_{BV}^+) para a banda de condução - BC (geração de elétrons, e_{BC}^-) (CATANHO *et al.*, 2006). Logo, a condutividade de materiais sólidos é determinada pela diferença no nível de energia entre as bandas de valência e de condução. A diferença de energia entre as BV e BC determina a energia que deve ser obtida

por um elétron para que o mesmo possa saltar da BV para a BC, que é expressa em elétron volt (eV) (RESHMA & MOHANAN, 2019). A formação desse par (e^-/h^+) é representado na figura 4.

Figura 4: Esquema da formação do par elétron/lacuna (e^-/h^+)



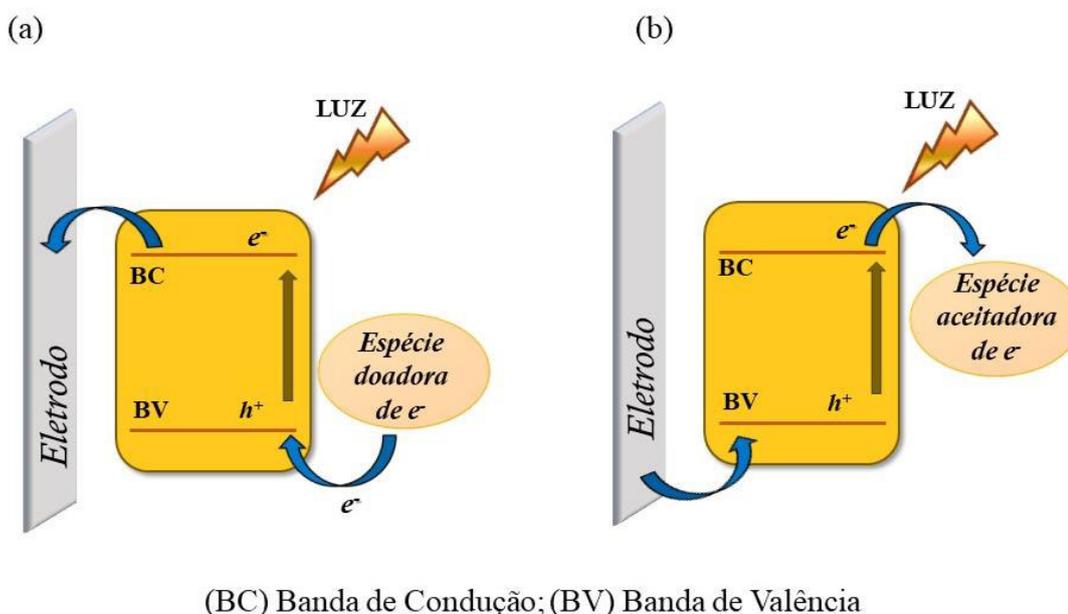
Fonte: Bard, 1980 (Adaptado)

Passalacqua *et al.*, (2017) descreveram que a formação desses pares (e^-/h^+) fotogerados migram na escala de tempo de picossegundos para os locais ativos superficiais onde as reações de redução e oxidação podem ser viáveis. As rotas de migração e o tempo de vida dos portadores de carga são cruciais, porque eles são responsáveis pela eficiência na conversão de energia.

O princípio da detecção fotoeletroquímica é baseada na mudança na fotocorrente gerada pelo analito que estará em contato com os materiais fotoeletricamente ativos. Esse processo de geração de fotocorrente consiste numa corrente anódica (Oxidação de uma espécie em solução) ou numa corrente catódica (a espécie em solução atua como aceitadora de elétrons). Dessa forma, quando o analito age como uma espécie doadora de elétrons, o mesmo captura os buracos fotogerados na banda de valência do material e reduz a recombinação dos pares (e^-/h^+). Assim, o fluxo de corrente para o eletrodo será elevado e resulta em uma fotocorrente anódica (figura 5a). Se o analito age como uma espécie aceitadora de elétrons o mesmo captura os elétrons transferidos para a banda de condução do material e reduz a recombinação. Logo, o fluxo de corrente do material para o eletrodo é bloqueado resultando em uma fotocorrente catódica, que flui do eletrodo para o material,

neutralizando o excesso de buracos (figura 5b). Ambas as fotocorrentes geradas são proporcionais a quantidade de analito que interage com o material (WANG *et al.*, 2009b; WANG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2014; MONTEIRO, 2017).

Figura 5: Esquema de geração da fotocorrente. (a) Fotocorrente anódica; (b) Fotocorrente catódica.



Fonte: Wang *et al.*, 2009b (Adaptado).

3.5 Materiais semicondutores empregados em sistemas fotoeletroquímicos

Com o desenvolvimento da análise fotoeletroquímica, vários materiais com propriedades fotoelétricas mostraram-se promissores para tal uso, dentre eles destacam-se nanopartículas semicondutoras, pontos quânticos, pequenas moléculas orgânicas, complexos metálicos e assim por diante (ZHANG *et al.*, 2013; DAI *et al.*, 2015). Geralmente os materiais mistos possuem maior eficiência de conversão fotoelétrica comparado a um único material. Estes são os mais utilizados em sistemas fotoeletroquímicos, podendo ser materiais orgânicos ou inorgânicos (ZHANG & ZHAO, 2013).

Nesta visão, nos últimos anos os óxidos metálicos semicondutores demonstraram ser materiais funcionais eficazes para projetar sistemas de energia renovável com bom desempenho, os quais pode-se citar os óxidos metálicos nanoestruturados como dióxido de titânio - TiO₂, óxido de zinco - ZnO, óxido de cobre - CuO, dióxido de estanho - SnO₂, entre

outros. Estes materiais têm sido explorados intensamente por apresentarem excelentes propriedades catalíticas, ópticas e elétricas que levam a uma ampla gama de aplicações (MASSAGLIA & QUAGLIO, 2018). Outra classe de materiais que demonstrou bastante impacto em todos os campos da ciência foram os pontos quânticos (PQs) conhecidos como pequenos cristais semicondutores contendo um número variável de elétrons que ocupam estados quânticos discretos, bem definidos e que possuem propriedades eletrônicas, físico químicas e diversas aplicações (RESHMA & MOHANAN, 2019).

Adicionalmente, como a combinação entre os diversos tipos de materiais tem resultado na melhoria das características destes, buscou-se, no presente trabalho, materiais com diversos tipos de propriedades e dentre esses materiais, pode-se destacar o TiO_2 , PQs de carbono e nanotubos de carbono (NTCs) que apresentam importantes propriedades físicas, químicas (FERREIRA *et al.*, 2017), eletrônicas, óticas e mecânicas (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007). A seguir descreve-se algumas características sobre os materiais supramencionados.

3.5.1 Dióxido de Titânio – TiO_2

Os óxidos de metais de transição estão entre os materiais mais promissores para as células fotoeletroquímicas os quais apresentam diversas vantagens importantes como baixo custo, facilidade no preparo, flexibilidade e alta estabilidade. Dentre eles o TiO_2 é considerado um dos materiais mais vantajosos para as aplicações FEC (EFTEKHARI *et al.*, 2017), podendo ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. Estas formas podem ocorrer de forma natural ou sintética. Porém, somente as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente.

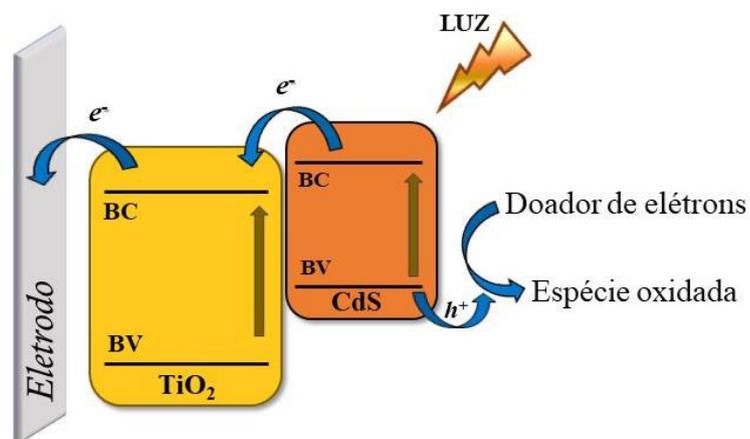
A fase anatase pode ser transformada exotermicamente e irreversivelmente em rutilo. Essa transformação pode ser influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante a transformação (SALEIRO *et al.*, 2010). Apesar do TiO_2 ser um excelente candidato a ser empregado na área de sensores e biossensores fotoeletroquímicos o mesmo pode sofrer facilmente recombinação dos elétrons foto gerados (par elétron-lacuna, e^-/h^+) (YAN *et al.*, 2018) quando este é submetido a irradiação. Isso ocorre por conta do seu amplo *band gap* (3,2 eV) que limita sua absorção, principalmente na região UV, pois apenas cerca de 4% da energia solar recebida é absorvida pelo TiO_2 , limitando o efeito fotoelétrico e assim suas aplicações diretas (DING *et al.*, 2016; PARK *et al.*, 2017).

Yan *et al.*, (2018) descreveram em seu trabalho que o acoplamento de dois semicondutores com formas diferentes poderia melhorar a separação de cargas interfaciais, devido às suas posições e intervalos de borda de banda. Incorporando as formas anatase e rutilo do TiO_2 , houve uma supressão da recombinação de cargas de modo que a capacidade fotocatalítica pudesse ser fortalecida. Assim, para a modificação do *gap*, a mistura do TiO_2 na forma anatase com a forma rutilo forneceu uma heterojunção cuja rota é considerada promissora. Na heterojunção, o segundo semiconductor (rutilo) serve como um fotossensibilizador o qual forma um campo elétrico interno através da interface que reduz a capacidade de recombinação dos pares elétrons/lacunas foto gerados.

Outro exemplo de duplos materiais que também proporciona esse mesmo efeito são as nanoestruturas de TiO_2 modificadas com CdTe cuja junção formada entre elas facilita a separação dos elétrons/lacunas (GAO *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2011; EFTEKHARI *et al.*, 2017). Nessa perspectiva, o acoplamento de semicondutores com *band gaps* diferentes pode facilitar a separação de cargas devido à rápida transferência de elétrons (SANT & KAMAT, 2002).

Wang *et al.*, (2009a) desenvolveram um imunossensor fotoeletroquímico baseado em um eletrodo híbrido de TiO_2 modificado com CdS, com o objetivo de obter uma maior intensidade de fotocorrente e menor recombinação de e^-/h^+ . Para tanto foi necessário a utilização de uma molécula doadora (ácido ascórbico) para capturar as lacunas geradas. O mecanismo de geração de fotocorrente para esse sensor é representado na figura 6.

Figura 6: Mecanismo de geração de fotocorrente do eletrodo modificado com TiO_2/CdS .



Fonte: WANG *et al.*, 2009a (Adaptado)

A combinação de TiO₂ com materiais carbonáceos também tem atraído a atenção dos pesquisadores, uma vez que os mesmos podem aumentar a eficiência da atividade fotocatalítica devido suas diversas características (MOHAMED *et al.*, 2019). Um outro método abordado por pesquisadores para aumentar a resposta fotoeletroquímica deste tipo de material na região do visível, é a utilização de corantes, tais como eritrosina B, eosina, rodamina B, tionina, feofórbido, porfirina, laranja de acridina, ftalocianina, os quais podem ser utilizados como sensibilizantes (JAYAWEERA *et al.*, 2005; ZHANG e ZHAO, 2013, SOUSA *et al.*, 2018).

Wang *et al.*, (2009b) descrevem um mecanismo para geração de fotocorrente do composto de TiO₂-sensibilizador, onde o corante absorve a luz que não pode ser absorvida pelas nanopartículas de titânio de modo que a espécie sensibilizadora seja promovida a um estado excitado. Como resultado, ocorre uma transferência rápida de elétrons do orbital LUMO do sensibilizador para a banda de condução do semicondutor, os quais são coletados pelo eletrodo e assim, a fotocorrente é gerada. Através da transferência de elétrons, o sensibilizador passa do estado excitado para o oxidado, o qual pode retornar ao seu estado fundamental, na presença de espécies doadoras de elétrons em solução.

3.5.2 Pontos Quânticos (PQs)

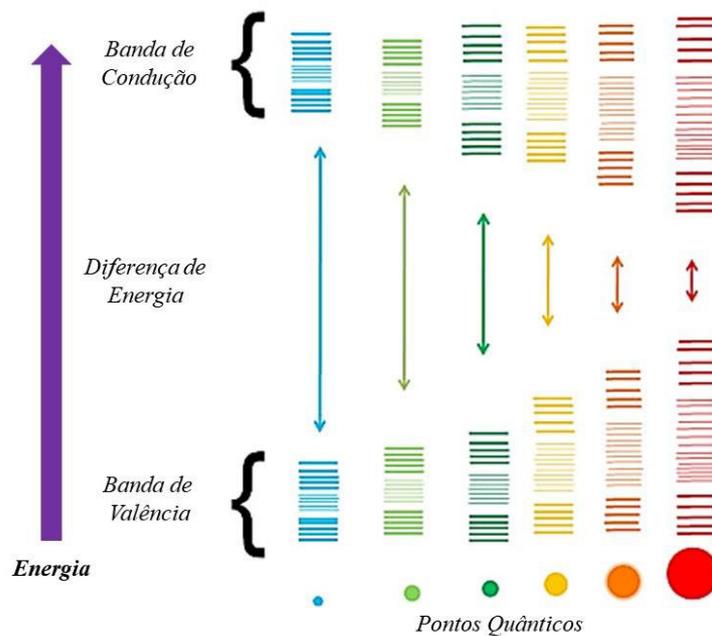
Os PQs são conhecidos como nanocristais semicondutores coloidais com propriedades fotofísicas únicas que rapidamente alcançaram a vanguarda da nanociência e da nanotecnologia desde sua descoberta na década de 1980 (ZHANG *et al.*, 2017).

Entre numerosas espécies fotoativas, os PQs apresentam uma excelente atividade de FEC, pois possui características como estabilidade química, fácil processabilidade em tamanho, composição e modificação de superfície. Conceitualmente, os PQs são semicondutores fluorescentes que apresentam um raio comparável ao raio éxciton de Bohr. No modelo de átomo de Bohr o elétron orbita o buraco a uma distância média e os mantém unidos por atração colombiana. A distância entre o par de elétrons e buracos denominada 'éxciton' é conhecida como raio éxciton de Bohr (RESHMA & MOHANAN, 2019).

As propriedades eletrônicas dos materiais PQs estão entre as dos semicondutores *bulk* (suas dimensões são maiores do que a do raio éxciton, tornando seus níveis de energias contínuos) e as moléculas discretas, com a diminuição das dimensões do material, o *band gap* das nanopartículas semicondutoras aumenta em relação ao *band gap* dos semicondutores *bulk*

e à medida que o tamanho do PQs é reduzido, seus *band gaps* aumentam gradativamente (BASCOUTAS & TERZIS, 2006). É possível observar esse processo na figura 7.

Figura 7: Esquema proposto para as propriedades ópticas ajustáveis de tamanho de PQs ilustrando o aumento no comprimento de onda de emissão com o aumento do tamanho dos PQs.



Fonte: Reshma & Mohanan, 2019 (Adaptado).

Por exemplo, os PQs inorgânicos comumente usados em bioimagem, bio diagnósticos e propriedades optoeletrônicas (VASUDEVAN *et al.*, 2015), principalmente os PQs calcogenetos de Cd (CdC, C = S, Se, Te), possuem problemas em relação à sua toxicidade. Os elementos dos grupos II-VI ou III-V são os principais constituintes desses nanocristais semicondutores. Logo, essas partículas, com dimensões em escala nanométrica, possuem uma alta relação área-volume permitindo assim uma maior absorção de fótons na superfície do fotocatalisador (JAMIESON *et al.*, 2007; MONTEIRO, 2017).

Uma estratégia geral para obter e manter o confinamento quântico em um PQ envolve encapsulá-lo dentro de um surfactante orgânico. O encapsulamento orgânico atua como um estado de armadilha de superfície que auxilia no transporte de carga gerada pelo fóton, o que leva a uma redução geral no rendimento quântico fluorescente. Essa limitação pode ser superada pelo crescimento de um material inorgânico sobre o material do núcleo dos PQs para se obter uma estrutura *core-shell* (casca-núcleo), que resulta em uma melhoria

substancial na fotoluminescência dos PQs em comparação ao núcleo encapsulado apenas com surfactante (VASUDEVAN *et al.*, 2015).

Os PQs são ativos em ampla faixa visível sendo, portanto, materiais promissores para aplicações em fotodetectores, células solares e biossensores (VASUDEVAN *et al.*, 2015). Nesse sentido, um dos PQs bastante atraente, devido a sua vasta aplicação no desenvolvimento de vários dispositivos, em particular os fotoeletroquímicos (XU *et al.*, 2017), é o Telureto de cádmio – CdTe que possui, seu intervalo de banda na faixa de 1,45 a 1,50 eV. O mesmo atua como material absorvente importante em dispositivos fotovoltaicos (GNATENKO *et al.*, 2018). Os PQs de CdTe ou CdTe funcionalizados são importantes materiais no campo da conversão de energia fotovoltaica devido às suas vantagens específicas. Estas incluem o intervalo de banda quase ideal para máxima eficiência de conversão fotovoltaica (21%) e um alto coeficiente de absorção óptica (RAZMJOO *et al.*, 2017).

3.5.3 Nanotubos de Carbono (NTCs)

O NTCs correspondem, a uma grande família de materiais com características diferentes entre si, formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno a partir do seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares) com diâmetros na faixa dos nanômetros (nanotubos) e comprimentos que variam de alguns micrometros até vários centímetros, dependendo do tipo de produção (TERRONES, 2003). Os mesmos podem ser classificados em dois grupos: os nanotubos de carbono de paredes simples, no qual uma única folha de grafeno é responsável pela sua estrutura e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica (ZARBIN & OLIVEIRA, 2013).

Os NTCs apresentam propriedades eletrônicas excepcionais diversificando suas aplicações reais ou potenciais através do controle de sua morfologia que deve ser apropriada para sua utilização.

Na literatura há muitas aplicações potenciais para os NTCs, incluindo a obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, entre outras. De um ponto de vista de aplicações diretas, os NTCs poderiam ser ainda usados como peneiras moleculares, como material para armazenamento de hidrogênio, como aditivos para materiais poliméricos e como suporte em processos catalíticos (HERBST *et al.*, 2004). Além

dessas características, esse material pode apresentar propriedades como boa compatibilidade, resistência, flexibilidade, condutividade térmica, transmitância óptica e propriedades de emissão de luz (GUAN *et al.*, 2018).

Os NTCs têm ganhado atenção em aplicações FEC por apresentarem compatibilidade com diversos tipos de substâncias (ZARBIN & OLIVEIRA, 2013). Kongkanand *et al.*, (2007) relataram em seu trabalho que NTCs exibem efeitos na FEC devido estes atuarem como suporte para ancorar as partículas semicondutoras e facilitar o transporte de elétrons para a superfície do eletrodo. Os pesquisadores estudaram a eficiência de fotoconversão de células solares baseadas em semicondutores de nanoestruturas, logo estudaram um sistema de nanopartículas de TiO_2 /NTCs em diferentes concentrações sob a presença de luz, exibindo uma melhor fotocorrente quando comparado a cada material analisado separadamente.

4. EXPERIMENTAL

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Sensores e Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS) da Universidade Federal do Maranhão - UFMA. Informações sobre todos os reagentes, soluções, equipamentos e procedimentos, serão descritos nos subitens a seguir:

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico. As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2 – anatase), nanotubos de carbono (NTCs) de parede simples, telureto de cádmio (CdTe) revestidos com grupos carboxilas ($\lambda = 610\text{nm}$), AC e 2- [4- (2-hidroxietil) piperazina -1-il] etano sulfônico (HEPES) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical, St. Louis, USA. Fosfato de sódio monobásico, ácido ascórbico, ácido clorogênico, ácido tartárico, sulfato de cobre foram adquiridos da Isofar - Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, Duque de Caxias, RJ- Brasil e o etanol à Merck S.A, Cotia, SP - Brasil. Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada.

As soluções estoque de AC foram preparadas diariamente em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de uma solução tampão HEPES, pH 7,0. A solução tampão HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir do seu sal e o pH ajustado com solução de NaOH concentrado. A solução tampão fosfato (TF) foi preparada a partir do fosfato de Sódio Monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tendo o pH ajustado com NaOH concentrado. Em relação à solução tampão Britton-Robinson (B-R) realizou-se a mistura de ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico de forma que a concentração da solução fosse $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A solução tampão McIlvaine foi preparada empregando-se $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato dissódico ajustada com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico.

4.2 Construção do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$

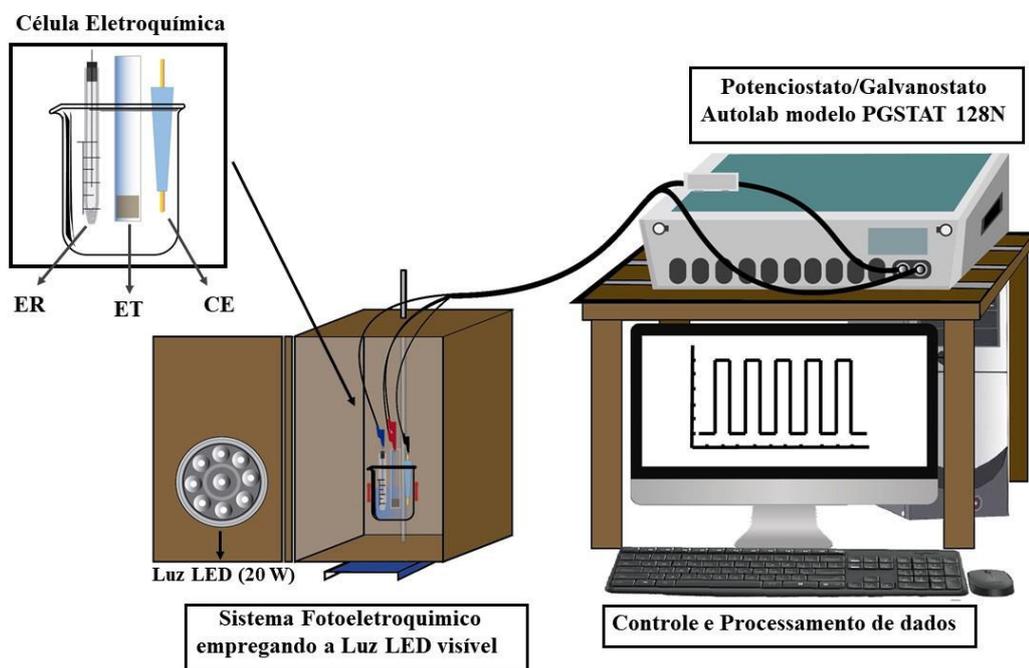
Inicialmente, o substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi limpo com etanol e água para remover qualquer espécie adsorvida e impurezas. Para o preparo da suspensão contendo as nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$, pesou-se 1,6 mg de TiO_2 e 1,2 mg NTCs para serem misturados à 0,1 mL de solução de PQs de CdTe para posterior agitação e homogeneização. Desta solução retirou-se 10 μL para ser colocados diretamente na superfície do eletrodo FTO, levado a estufa em uma temperatura de 50°C por um período de

15 minutos, formando assim um filme composto pelo material compósito $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ sobre a superfície de FTO.

4.3 Medidas eletroquímicas

As medições eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab com um *software* Nova 2.1 conectado a uma célula convencional composta por um eletrodo de trabalho (FTO), um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ como eletrodo de referência e um eletrodo de ouro, como contra eletrodo ou eletrodo auxiliar. Em todas as medições utilizou-se como energia de irradiação uma lâmpada de LED comercial de 20W. Na figura 8 apresenta-se o esquema do sistema fotoeletroquímico utilizado.

Figura 8: Esquema do sistema fotoeletroquímico utilizado.



ER: Eletrodo de Referência; ET: Eletrodo de Trabalho; CE: Contra Eletrodo

Fonte: Autor

Os voltamogramas cíclicos dos materiais utilizados para a construção do sensor foram obtidos em uma faixa de potencial de 0 a 1,0 V na presença e ausência de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC, empregando-se a luz LED visível quando necessário. As medidas de espectroscopia de

impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas com intuito de se investigar as propriedades de transferência de carga na superfície dos fotomateriais. Para tanto, nesse estudo as medidas foram obtidas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 contendo 5 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ numa faixa de frequência de 10^{-2} Hz a 10^4 Hz , na presença e ausência de luz LED. Para o controle dos parâmetros impedimétricos utilizou-se o *software* FRA.

4.4 Caracterização dos materiais por Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais utilizados na construção do sensor utilizou-se a difração de raios-X (DRX) por meio de um difratômetro D8 Advance da Bruker equipado com um tubo de radiação Cu-K α (40 kV, 40 mA) no intervalo de 10° - 100° ($0,05^\circ$ /passo com 0,3 s/passos). A análise foi realizada no laboratório da Central Analítica de Materiais CEMAT-UFMA.

Para avaliar a morfologia do material utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas usando um Quanta 200 FEG-FEI operado com um potencial de aceleração de 2,00 Kv. A análise foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG.

4.5 Estudo do comportamento fotoeletroquímico do sensor proposto e seus componentes na presença e ausência de AC

A resposta do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ proposto, bem como as respostas dos sensores TiO_2/FTO ; $\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ e $\text{PQsCdTe}/\text{NTCs}/\text{FTO}$ foram avaliadas através de medidas amperométricas na ausência e presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC. Adicionalmente a resposta do sensor proposto $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ também foi avaliada em relação ao aumento da concentração de AC na solução eletrolítica, nas quais foram empregadas as concentrações 200, 400, 600, 800 e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC. Todos estes estudos foram realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de uma solução TF pH 7,0, em um potencial aplicado (E_{apl}) de +0,2V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$.

4.6 Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais do sistema fotoeletroquímico

Com o propósito de se obter o melhor desempenho para o sensor fotoeletroquímico proposto ($\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$) foram otimizados os parâmetros operacionais e experimentais que influenciam a resposta analítica tais como pH, solução tampão e potencial aplicado (E_{apl}). Cada um desses parâmetros será descrito nos subítemes a seguir:

4.6.1 pH (Potencial Hidrogeniônico)

O efeito do pH no meio sobre a resposta do sensor foi avaliado em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução TF na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC, o qual foi variado numa faixa de 6,5 a 9,0, sob um $E_{\text{apl.}} = + 0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.

4.6.2 Solução Tampão

Após a otimização do estudo de pH, a influência do tipo de solução tampão foi investigada, no qual verificou-se o sinal analítico em relação a detecção de AC para os tampões B-R, McIlvaine, HEPES e TF, todos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob $E_{\text{apl.}} = + 0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.

4.6.3 Potencial aplicado ($E_{\text{apl.}}$)

O $E_{\text{apl.}}$ é considerado um dos parâmetros de grande importância devido ao seu efeito em relação ao aumento da fotocorrente. Logo, com a otimização do estudo de pH e tampão avaliou-se o efeito do $E_{\text{apl.}}$ sob o sistema através das medidas amperométricas na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC, variando o $E_{\text{apl.}}$ de 0,1 a 0,5 V vs $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.

4.7 Caracterização analítica do sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$

Após a otimização dos parâmetros experimentais e operacionais otimizados, partiu-se para o estudo da caracterização analítica do sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ na qual determinou-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do sistema, bem como a faixa linear de trabalho, sensibilidade (coeficiente angular da equação da reta), precisão, exatidão e

seletividade do método proposto. Para a determinação do LD e LQ utilizou-se as seguintes equações:

$$LD = 3\sigma_{bl} / b \quad (1)$$

$$LQ = 10\sigma_{bl} / b \quad (2)$$

Onde;

σ_{bl} - Desvio padrão para as medidas do branco;

b - Coeficiente angular da reta.

Adicionalmente, para a construção da curva analítica realizou-se adições de diferentes alíquotas do analito na célula eletroquímica obtendo-se as seguintes concentrações: 0,5; 2; 6; 10; 40; 200; 300; 360; 450 e 550 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.7.1 Avaliação da precisão do sensor

O estudo da precisão do sensor foi feito por meio da realização de repetições de várias medidas realizadas no mesmo dia e em dias diferentes. A repetibilidade do sensor foi avaliada através de cerca de vinte medidas sucessivas utilizando-se uma célula com os parâmetros otimizados contendo 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AC em um intervalo de tempo de 1000 segundos. Após esse procedimento calculou-se o desvio padrão relativo (DPR) para as fotocorrentes obtidas. Para o estudo da repetibilidade das medidas em relação ao preparo do sensor quatro sensores foram preparados nas mesmas condições e em dias diferentes. A precisão do sensor também foi avaliada pelo DPR das fotocorrentes dos sensores preparados.

4.7.2 Preparo, análises das amostras comerciais e avaliação da exatidão do sensor

O desempenho do sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ foi avaliado a partir da aplicação do mesmo em amostras comerciais de chás e café solúvel granulado. Para as análises das amostras de chás de utilizou-se sachês de Erva-Doce nacional (*Foeniculum*

vulgare Mill). Essas amostras foram adquiridas em um supermercado da região e o preparo foi realizado de acordo com Sousa *et al.*, (2018), o qual será descrito a seguir:

Para as amostras de café solúvel granulado pesou-se 0,5 g misturando-a com 10 mL de água deionizada. Em seguida a solução foi agitada até a completa solubilização da amostra. Para as amostras de Chá (sachê) a infusão foi realizada através da imersão do sachê em 10 mL de água fervente durante 3 min. Após o preparo das amostras, as mesmas foram adicionadas à célula eletroquímica de 5,0 mL contendo o eletrólito suporte, pH 7,0, sob um $E_{apl.}$ de + 0,4 V. Para as análises utilizou-se um volume de 10 μ L da amostra de café solúvel granulado e 200 μ L da amostra de chá.

O sensor foi aplicado para a determinação de AC nas amostras empregando-se o método de adição de padrão. Para esse propósito realizou-se adições sucessivas da solução padrão estoque de AC (1 mmol L^{-1}) na célula eletroquímica contendo a amostra/solução eletrolítica. Com base nos resultados obtidos construiu-se uma curva analítica relacionando a concentração do analito na célula com a fotocorrente obtida (sinal analítico). Os volumes das amostras adicionadas e da solução padrão estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Volumes da amostra e solução padrão adicionada na célula eletroquímica.

Amostras Comerciais	Adição da Amostra (μL)	Adição do Padrão (μL)
Café Solúvel Granulado	10	50,100, 150, 200,250, 300, 350.
Chá (Erva Doce)	200	100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450.

Fonte: (Sousa *et al.*, 2018)

Após o estudo de determinação de AC foram realizados o teste de adição e recuperação do analito nas amostras a fim de se avaliar a exatidão do método proposto. O estudo de recuperação consistiu na fortificação da amostra com concentrações definidas do analito de interesse. As porcentagens de recuperação foram calculadas pela razão entre a concentração de AC encontrada e a concentração de AC esperada, multiplicando-se este valor por 100. A quantidade percentual recuperada (Rec%) é representada pela seguinte equação:

$$\text{Rec}\% = [V_{\text{obt.}} - V_i / V_r] \times 100 \quad (03)$$

Onde;

V_{obt} - Valor Obtido;

V_r - Valor Real.

4.7.3 Estudo de Interferentes

A seletividade do sensor proposto foi avaliada para detecção de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC na presença de possíveis compostos interferentes. Essas substâncias foram escolhidas de acordo com as espécies avaliadas em estudos de seletividade realizados por outros pesquisadores (VALENTINI *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2018), tais como o ácido clorogênico, ácido ascórbico, ácido tartárico e alguns íons. Os resultados foram obtidos considerando os parâmetros experimentais e operacionais otimizados. Após esse procedimento construiu-se um gráfico de percentual para melhor representação dos resultados.

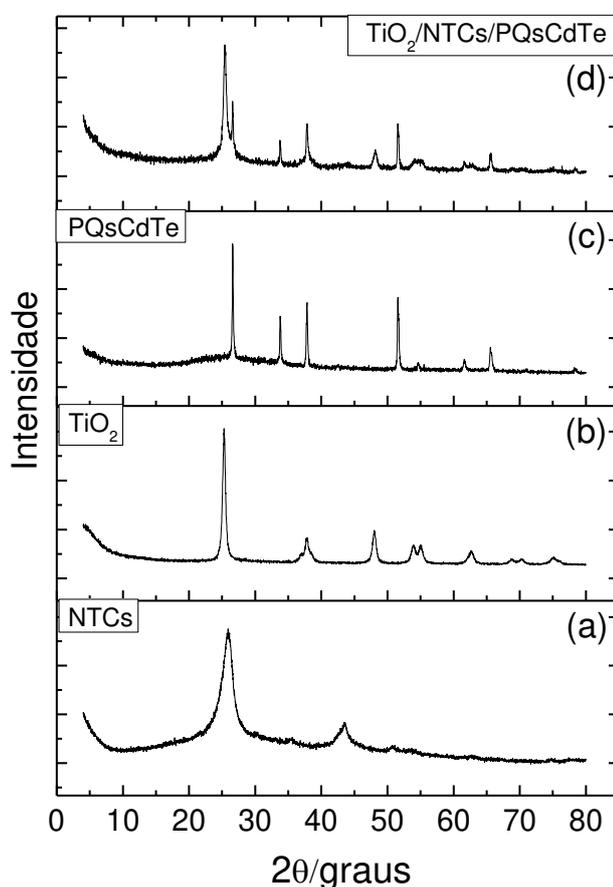
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão abordados e discutidos todos os resultados obtidos no presente trabalho, de forma a esclarecer os caminhos que levaram a essas observações, suas implicações, assim como a maneira como os mesmos podem futuramente contribuir para a literatura científica.

5.1. Caracterização dos materiais que compõem o sensor por Difração de Raios-X e Microscopia eletrônica de varredura.

Os materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ foram avaliados em relação a cada um dos componentes isolados e do material completo, utilizando-se a difração de Raio-X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 9 apresenta os difratogramas referentes aos materiais que compõem o sensor. O difratograma dos NTCs apresentou picos característicos de nanotubos de carbono com 2θ em aproximadamente 26° , 43° e 44° (Figura 9a). Estes picos são atribuídos à estrutura de grafite hexagonal, sendo (0 0 2), (1 0 0) e (1 0 1) os maiores planos, respectivamente (PDF: 01-075-1621). O difratograma de TiO_2 é mostrado na Figura 9b e os picos são atribuídos a fase tetragonal (PDF: 01-071-1167). As Figuras 9c e 9d mostram as medidas de DRX dos PQs de CdTe e $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ depositados no FTO, respectivamente. Na Figura 9c, pode-se ver os picos do SnO_2 do filme FTO (PDF: 01-077-0450) e uma elevação na base entre 20° e 35° apresentando picos de baixa intensidade relacionados à fase cúbica dos PQs de CdTe (SOUSA *et al.*, 2015). Uma vez que os PQs têm que apresentar picos mais largos devido o seu pequeno tamanho sugere-se que a elevação na linha de base pode ser atribuída aos PQs do CdTe. Além disso, o espectro de DRX do material $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ (Figura 9d) apresentou os picos observados para cada componente do compósito, comprovando a combinação entre os materiais.

Figura 9: Difratoogramas de Raios-X para o NTCs (a); TiO_2 (b); PQs de CdTe (c) e $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ (d)



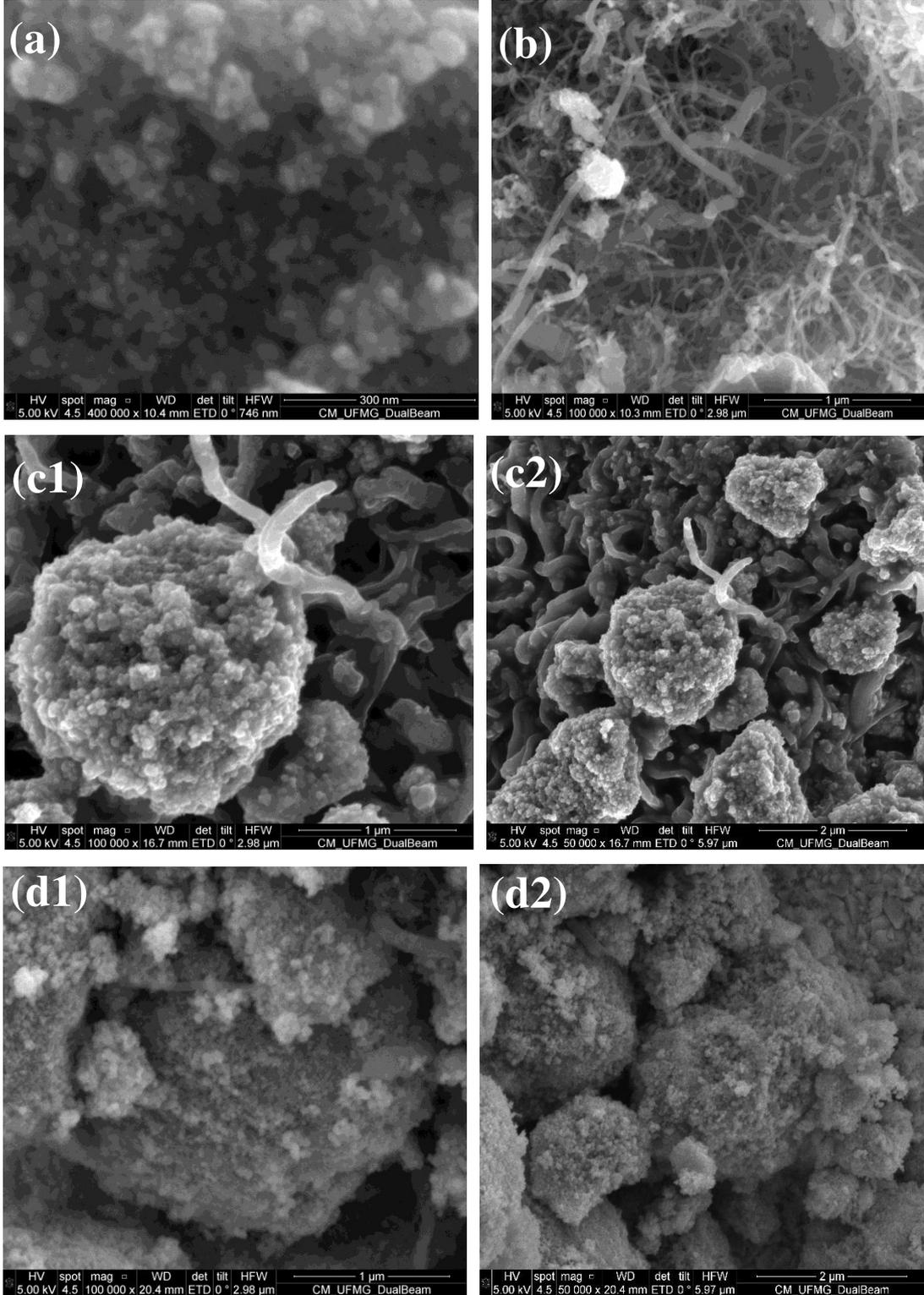
Adicionalmente, com o intuito de se adquirir informações sobre a morfologia dos materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas, sendo então obtidas micrografias para filmes de diferentes materiais sobre uma superfície de FTO. As imagens dos nanomateriais (TiO_2 , NTCs, TiO_2/NTCs) e para o compósito ($\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$) são apresentadas na figura 10. Assim as figuras 10 (a) e 10 (b) mostram a imagens das nanopartículas de TiO_2 e os NTCs, respectivamente, em escalas de 300 nm e 1 μm . Já a figura 10 (c1) e 10 (c2) apresenta a imagem do compósito formado por TiO_2/NTCs em uma escala de 1 e 2 μm . Por fim, a figura 10 (d1) e 10 (d2) apresenta a micrografia do compósito formado pelas nanopartículas de TiO_2 , NTCs e PQs de CdTe em uma escala de 1 e 2 μm .

Na figura 10 (a) observa-se um aglomerado de partículas constituído por nanopartículas de TiO_2 . Pode-se observar que essas nanopartículas são bastante finas, com formato de pequenas “discos” podendo apresentar supostamente diâmetros próximos ou inferiores a 20 nm,

promovendo a formação dos aglomerados (COSTA *et al.*, 2006). A figura 10 (b) apresenta a micrografia do NTCs de parede simples onde é verificada a presença de nanotubos de tamanhos e diâmetros diferentes. Em seguida, apresenta-se as micrografias do compósito TiO_2/NTCs (figura 10 (c1) e 10 (c2)), onde se observa a presença dos aglomerados de TiO_2 e a presença de nanotubos de carbono.

Finalmente nas figuras 10 (d1) e 10 (d2), as quais são referentes ao compósito TiO_2/NTCs na presença de PQs de CdTe é possível observar que houve uma alteração na morfologia do material. Em relação aos PQ de CdTe, devido os mesmos serem nanopartículas de diâmetros inferior a 10 nm, não foi possível observar esses materiais por meio do MEV, entretanto, observa-se claramente que a presença dos PQs proporciona um aumento no tamanho dos aglomerados formados.

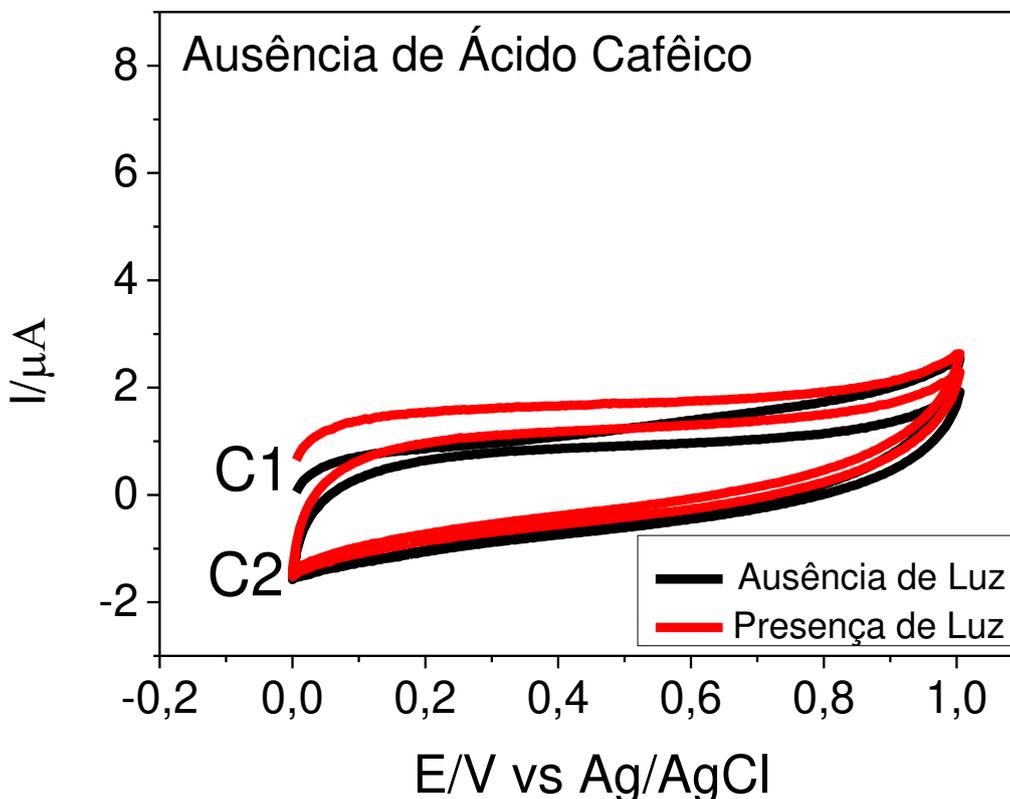
Figura 10: Imagens MEV para: TiO_2 (a); NTCs (b); TiO_2/NTCs (c1 e c2); $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ (d1 e d2).



5.2. Caracterização do sensor

A caracterização eletroquímica do sensor foi realizada por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e amperometria, seja na ausência ou presença de luz. A Figura 11 mostra o desempenho do sensor fotoeletroquímico à base de FTO modificado com $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ utilizando-se a VC. Nesta figura dois voltamogramas referentes às respostas voltamétricas do sensor na ausência do AC são mostrados (ciclo 1 – C1 e ciclo 2 – C2) sob a presença (VC vermelho) e ausência (VC preto) de luz LED visível. Estas medidas foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão HEPES, pH 7,0, numa faixa de potencial de 0 a 1,0 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. Com base nesses VCs observa-se que tanto na ausência quanto na presença da luz não verificou-se nenhum processo faradaico sobre a superfície do sensor, nota-se apenas voltamogramas referentes ao acúmulo de cargas na superfície do eletrodo devido a aplicação de uma varredura de potencial elétrico gerando um campo magnético que é neutralizado pela íons da solução eletrolítica, ou seja, observa-se apenas corrente capacitiva. Ressalta-se que tanto o VC 1 (C1) como o VC 2 (C2) apresentaram comportamentos similares, sem nenhuma alteração significativa.

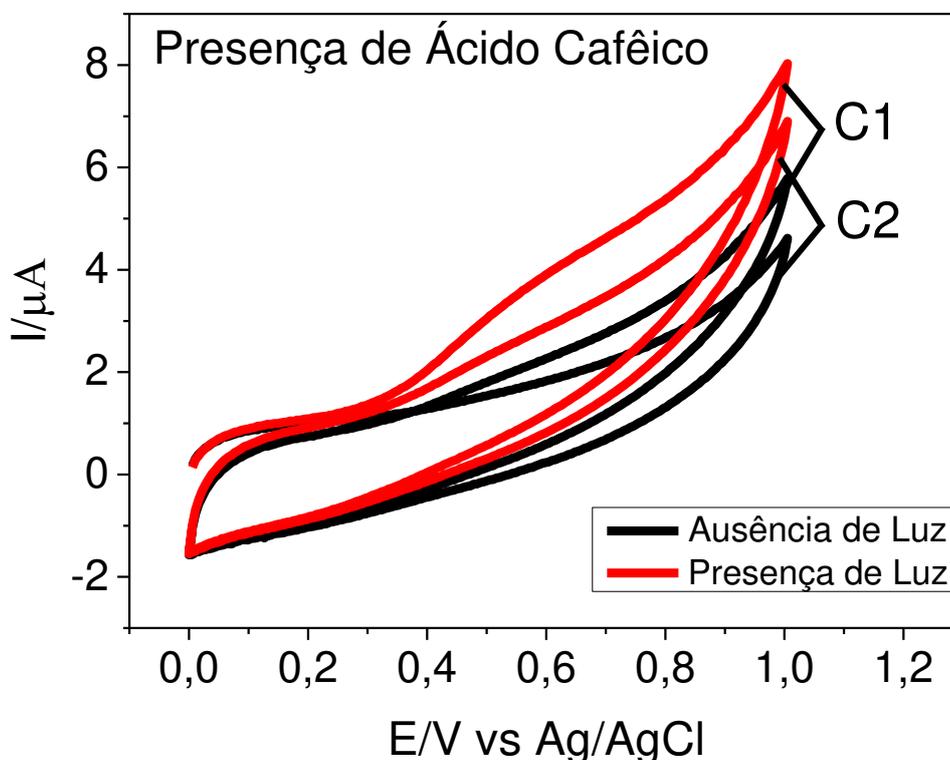
Figura 11: VCs referentes do sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HEPES, pH 7,0 na presença e ausência de luz LED.



A figura 12 mostra os perfis voltamétricos do sensor na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC. Também se percebe na figura, dois ciclos voltamétricos (C1 e C2) com correntes anódicas referentes ao processo de oxidação do AC na superfície do eletrodo. Quando se compara os dois voltamogramas, identifica-se que o C1 apresenta uma maior intensidade de sinal referente à corrente anódica do analito, entretanto esse sinal não desaparece após a realização do C2, apenas diminui. Apesar da diminuição do valor de corrente, ainda nota-se o aparecimento de corrente faradaica, indicando que o analito consegue se oxidar na superfície do sensor. Constata-se também um maior valor de fotocorrente anódica para o AC sob iluminação (VC vermelho) do que na ausência de luz (VC preto). Isso se deve ao fato do analito servir como uma espécie doadora de elétrons ao receber energia oriunda da lâmpada LED, fazendo com que os elétrons saltem da banda de valência - BV para a banda de condução - BC deixando espaços de carga oposta à dos elétrons. Assim, ocorre a fotogeração dos pares elétrons-lacunas (bandas de valência - BV e condução BC, respectivamente) na superfície do material compósito. Com o

surgimento das lacunas na BV, as mesmas recebem elétrons da molécula AC promovendo um aumento da corrente anódica do sistema na presença de luz. Por fim, quando se compara os VCs desta figura (figura 11) com a figura 12 nota-se uma alteração significativa na resposta do sensor devido à presença de moléculas de AC em solução. Dessa forma, o analito age como uma espécie doadora de elétrons, logo o pico de corrente anódica se inicia aproximadamente a partir de + 0,4 V, comprovando a sua fotoatividade.

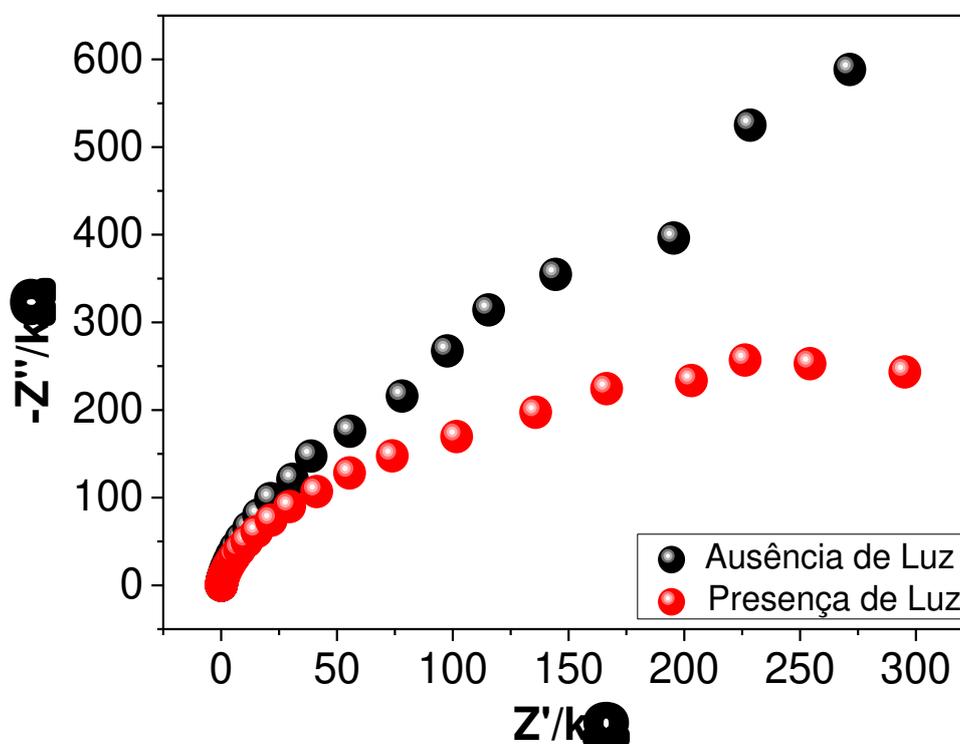
Figura 12: VCs referentes do sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em solução HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=7,0$ na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC.



A figura 13 mostra os espectros EIE, denominados diagramas de Nyquist, os quais foram obtidos para o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de uma solução de sulfato de Sódio (Na_2SO_4) contendo 5 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sob a incidência ou não de luz. Nesta figura verifica-se que houve uma resistência significativa à transferência de carga em relação ao filme em ambos os espectros devido provavelmente à ausência de moléculas eletroativas em solução. Percebe-se também que na faixa de frequência utilizada houve uma tendência à formação de semicírculos os quais indicam um maior ou menor valor para a resistência à transferência de carga do filme formado na superfície do FTO. Foi

possível notar que uma menor resistência à transferência de carga do material semiconductor é obtida quando o sensor foi mantido na presença de luz (espectro), quando comparado com mesmo espectro obtido na ausência desta. Portanto, nota-se que a absorção de luz pelo sensor favorece a formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+) na sua superfície e conseqüentemente ocorre o favorecimento de transferência eletrônica no sistema.

Figura 13: Gráfico de Nyquist para o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de Na_2SO_4 contendo 5 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.

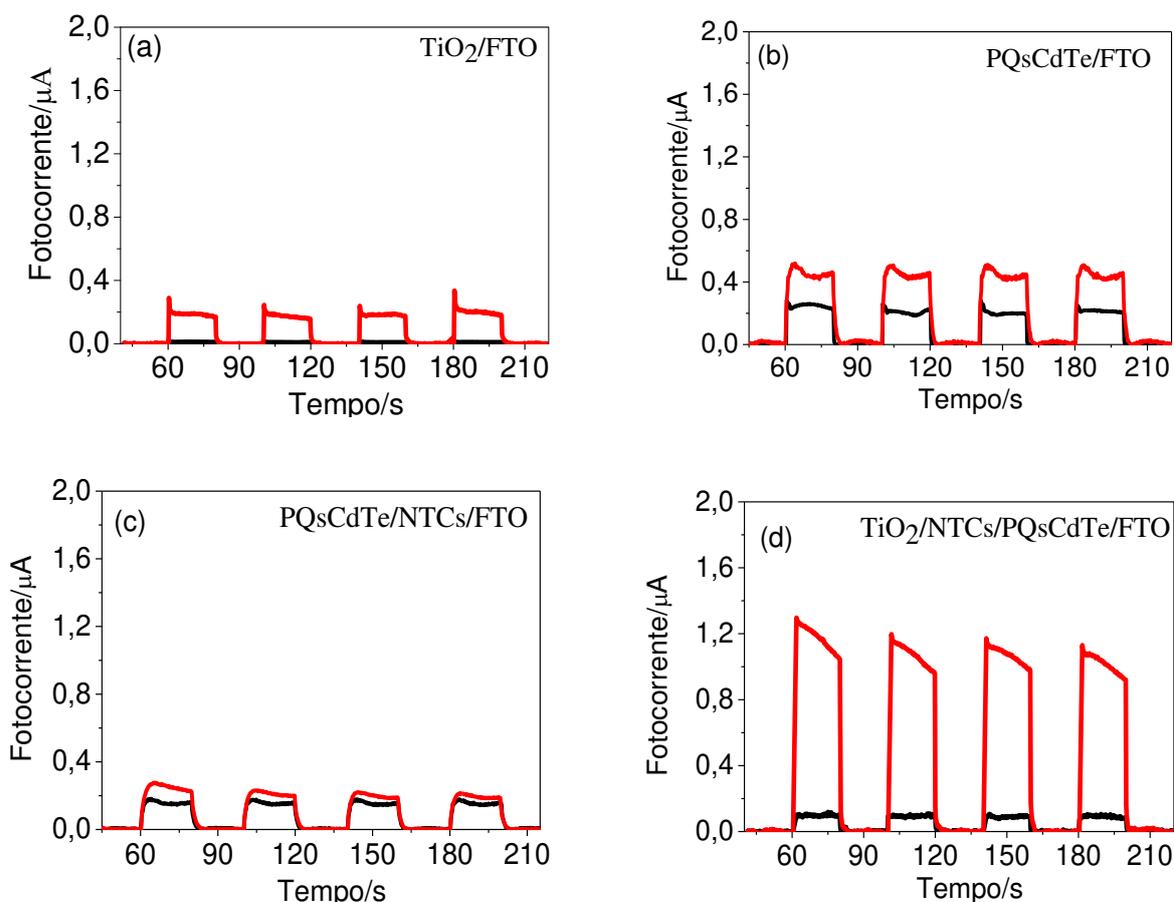


5.3. Estudo do comportamento dos materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico

Com o propósito de investigar a atividade fotocatalítica dos materiais que compõem o sensor proposto foram obtidos amperogramas na presença e ausência de AC. Todos os amperogramas foram obtidos em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}= 7,0$), contendo $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC e $E_{\text{apl.}} = + 0,2\text{V}$. A figura 14 corresponde às respostas fotoeletroquímicas para quatro eletrodos preparados separadamente, o eletrodo FTO modificado com TiO_2 (fig. 14a) o eletrodo FTO modificado com PQs de CdTe (fig.14b), o eletrodo FTO modificado com PQs de CdTe e

NTCs (fig.14c) e finalmente o eletrodo FTO modificado com TiO_2 /NTCs sensibilizado com PQs de CdTe (fig.14d). Os amperogramas obtidos na ausência de AC são apresentados como linhas pretas e os amperogramas obtidos na presença de AC são apresentados com linhas vermelhas.

Figura 14: Resposta fotoeletroquímica para os sensores TiO_2 -FTO (a), PQsCdTe-FTO (b), PQsCdTe/NTCs/FTO (c) e TiO_2 /NTCs/PQsCdTe/FTO (d) na ausência e presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC.



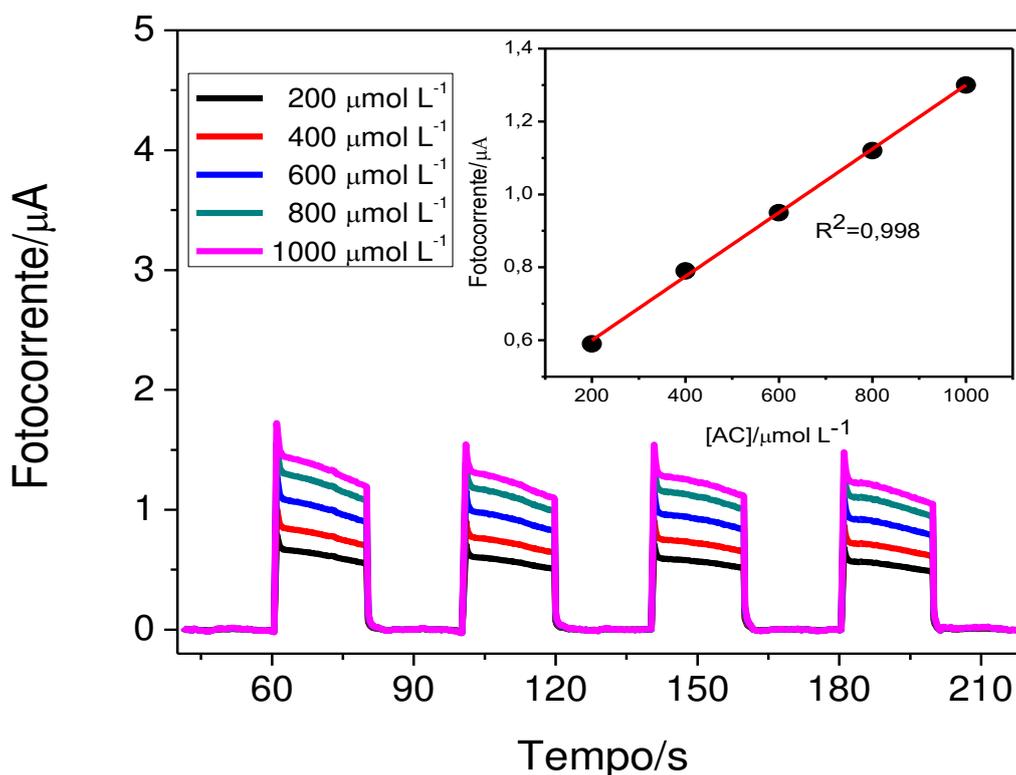
Pode-se observar nas figuras 14a, 14b, 14c e 14d que as respostas das correntes obtidas para os sensores aumentaram com a presença do analito. Esse processo pode ser explicado pela excitação dos elétrons presentes no material do eletrodo de FTO que, sob a influência de luz, saltam da BV para a BC do material, formando assim os pares elétrons-lacunas, conforme já descrito anteriormente. Assim, o analito em solução sofre oxidação ao se aplicar um potencial elétrico doando elétrons para a BV, permitindo assim uma melhor separação das cargas e, conseqüentemente, levando ao aumento da fotocorrente (WANG *et al.*, 2014). Ressalta-se que ao se comparar os amperogramas vermelhos da figura 14d com os figuras 14a, 14b e 14c observa-se

que as fotocorrentes em 14d foram muito maiores comparadas as demais figuras, demonstrando que o sensor fotoeletroquímico proposto apresenta uma maior eficiência para a separação de cargas e, conseqüentemente, uma maior interação entre o AC e a superfície do eletrodo através da doação de elétrons para a superfície eletródica.

Em relação a figura 14c referente ao sensor PQsCdTe/NTCs/FTO observa-se que com a presença dos NTCs a fotocorrente diminuiu, quando comparada com a figura 14b referente aos PQsCdTe, isso ocorre devido os NTCs não favorecerem uma eficiente formação de pares elétron- lacuna na superfície eletródica, bem como sugere-se que o material não apresenta uma boa capacidade de dificultar a recombinação dos elétrons fotogerados, quando mantido na presença de luz.

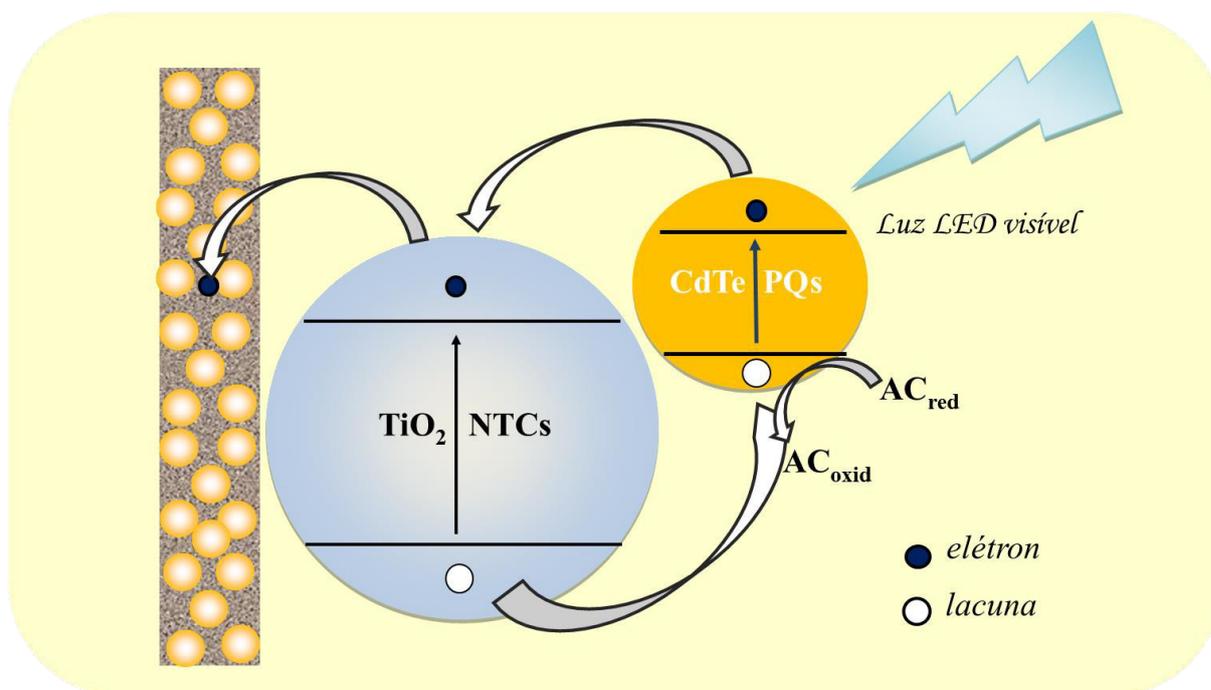
Sabe-se que o sensor fotoeletroquímico proposto respondeu satisfatoriamente para a detecção de AC, porém foi necessário verificar se o mesmo também seria capaz de quantificar o analito em solução. Para avaliar a resposta do sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em relação ao aumento da concentração de AC em solução foram obtidos amperogramas em diferentes concentrações do analito: 200, 400, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 15). De acordo com a figura inserida foi possível notar um aumento proporcional das fotocorrentes em relação ao aumento da concentração, obtendo-se uma correlação linear de 0,998. Logo pode-se concluir que o fotossensor proposto, além de ser capaz de detectar o analito, o mesmo também possibilita a quantificação/determinação deste em solução.

Figura 15: Amperogramas do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ na presença de diferentes concentrações do analito 200, 400, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de TF (pH 7,0). Inserção: Gráfico de fotocorrente versus concentração do analito. $E_{\text{apl}} = + 0,2\text{V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$.



A representação esquemática proposta para a oxidação fotoeletroquímica do AC sobre o sensor é apresentada na figura 16. De acordo com essa figura o material compósito $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ absorve radiação quando iluminado com luz LED visível, gerando pares de elétrons/lacuna nas BV e BC, respectivamente. Dessa forma há uma eficiente separação de cargas foto geradas devido suas propriedades de aceitação e transferências de elétrons (FUJISAWA *et al.*, 2015). Assim, o AC pode atuar como doador de elétrons ocupando as lacunas no $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$, proporcionando dessa forma uma melhor resposta para o fotossensor proposto. Neste sentido, sugere-se que a presença dos PQs de CdTe sobre os nanomateriais TiO_2/NTCs promove um aumento no tempo de permanência do elétron na BC aumentando assim a fotocorrente do analito.

Figura 16: Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica usando o sensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$.

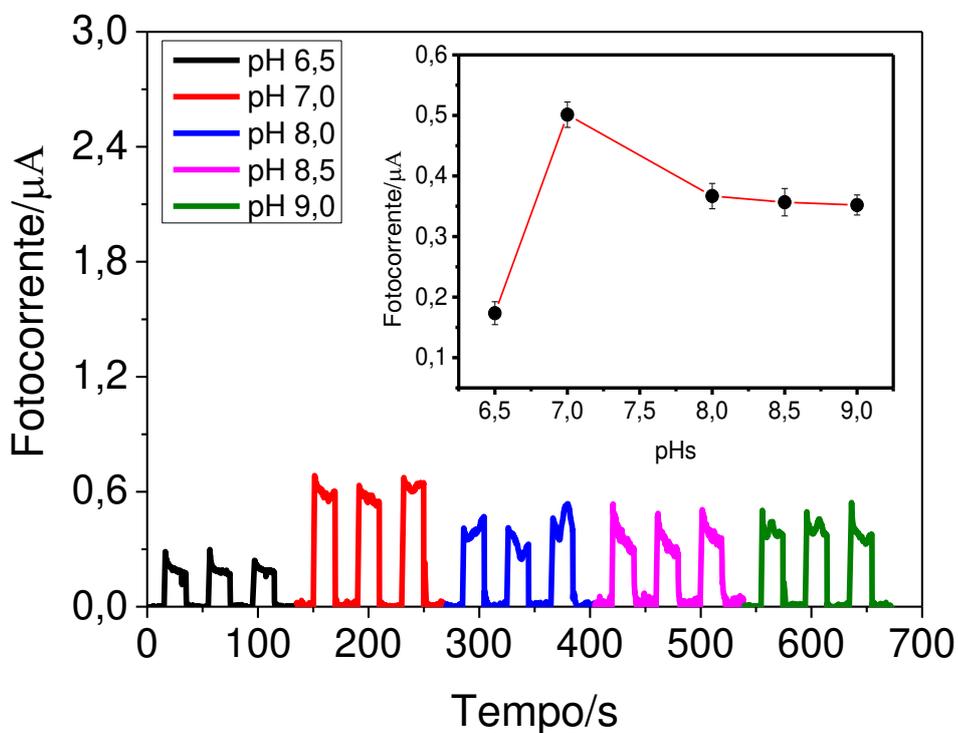


5.4. Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais do sistema fotoeletroquímico

5.4.1 pH (Potencial Hidrogeniônico)

Primeiramente, foi avaliado a influência do pH da solução tampão sobre a presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC, utilizando-se o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF em valores de pH de 6,5 a 9,0 sob um potencial aplicado de $+0,2\text{V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$. A figura 17 apresenta os amperogramas referentes à diferentes valores de pH.

Figura 17: Influência do pH da solução sobre a resposta do fotossensor para $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC em TF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $E_{\text{apl}} = + 0,2\text{V}$ vs $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função dos pHs obtido a partir dos dados da figura 17.

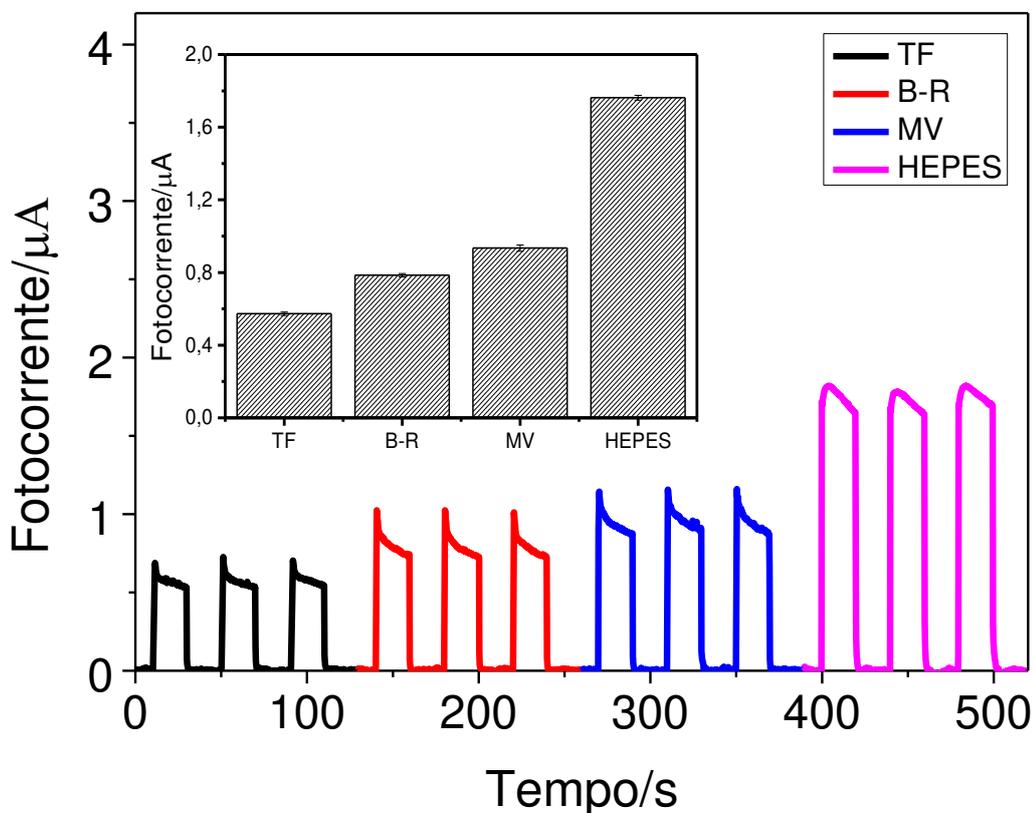


Como pode ser observado nesta figura, a resposta do fotossensor aumentou em pHs entre 6,5 ao 7,0 e em seguida diminuiu até o pH 9,0, permanecendo com valores de fotocorrentes praticamente invariável entre 8,0 e 9,0. Esse comportamento pode ser explicado com base na estabilidade do material imobilizado na superfície do FTO o qual apresenta-se mais estável em meio neutro, proporcionando conseqüentemente uma maior resposta para o analito em solução, sugerindo que uma menor recombinação de cargas fotogeradas é observada. Dessa forma, como a solução de pH 7,0 foi a que apresentou maior valor de fotocorrente, o mesmo foi fixado para todas as medidas sucessivas realizadas com o sensor o $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$.

5.4.2. Solução tampão

A solução tampão também foi investigada, utilizando-se quatro diferentes tampões: o Fosfato, HEPES, McIlvaine e Britton-Robinson, todos preparadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0. Todas as soluções foram utilizadas com o objetivo de avaliar qual solução proporcionaria a melhor resposta frente ao sensor fotoeletroquímico proposto. Dessa forma, a figura 18 apresenta os amperogramas referentes ao estudo da influência da solução tampão sobre a resposta do fotossensor proposto.

Figura 18: Influência do tipo de solução tampão na resposta do fotossensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ para $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC. $E_{\text{apl}} = +0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do tipo de solução tampão obtido a partir dos dados da figura 18.



De acordo com os resultados apresentados na figura 18, observa-se que a solução tampão que proporcionou a melhor resposta de fotocorrente para o AC foi a solução HEPES.

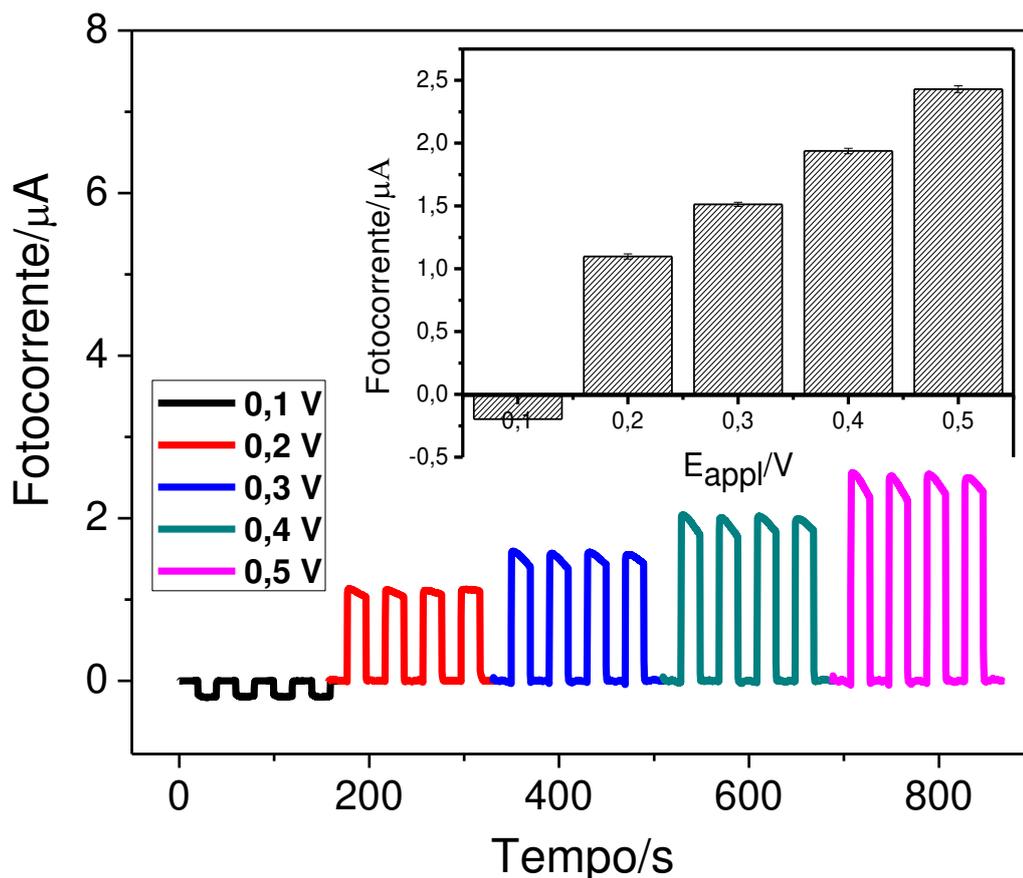
Assim, neste trabalho a solução HEPES desempenhou um papel muito importante sobre a resposta de AC a qual melhorou consideravelmente a resposta do analito em comparação aos demais tampões. Esse resultado se deve a melhor difusão do analito no eletrólito de suporte favorecendo assim a chegada do ácido clorídrico à superfície do eletrodo. Sendo assim, o tampão HEPES foi utilizado para a realização dos demais experimentos subsequentes.

5.4.3. Potencial aplicado ($E_{apl.}$)

Um outro parâmetro considerado de grande importância é o potencial aplicado ($E_{apl.}$) por estar relacionado à sensibilidade do sistema eletroquímico. Assim, verificou-se a influência deste parâmetro operacional sobre a resposta do sensor $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão HEPES, na presença de $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC. A faixa de intervalo de potencial estudada foi de $0,1 \text{ V}$ a $0,5 \text{ V}$ vs $Ag/AgCl_{(sat)}$.

A figura 19 mostra a resposta do sensor fotoeletroquímico frente à aplicação de diferentes potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho. Os resultados mostram que a fotocorrente aumentou à medida que se aumentou o valor do potencial devido a uma melhor oxidação de AC na superfície do eletrodo. Entretanto, para a escolha do potencial aplicado levou-se em consideração não apenas a sensibilidade do sistema, mas também levou-se em consideração a necessidade ou não de se utilizar um potencial acima de $+ 0,4 \text{ V}$, pois sabe-se que quanto mais baixo o potencial aplicado ao sistema, menor a quantidade de energia gasta no mesmo. Por isso optou-se em trabalhar com um potencial intermediário de $+ 0,4 \text{ V}$ em todas as medidas subsequentes. Portanto, todos os estudos utilizando o fotossensor $TiO_2/NTCs/PQsCdTe/FTO$ para determinação de AC foram realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão HEPES (pH 7,0), sob um potencial aplicado de $+ 0,4 \text{ V}$.

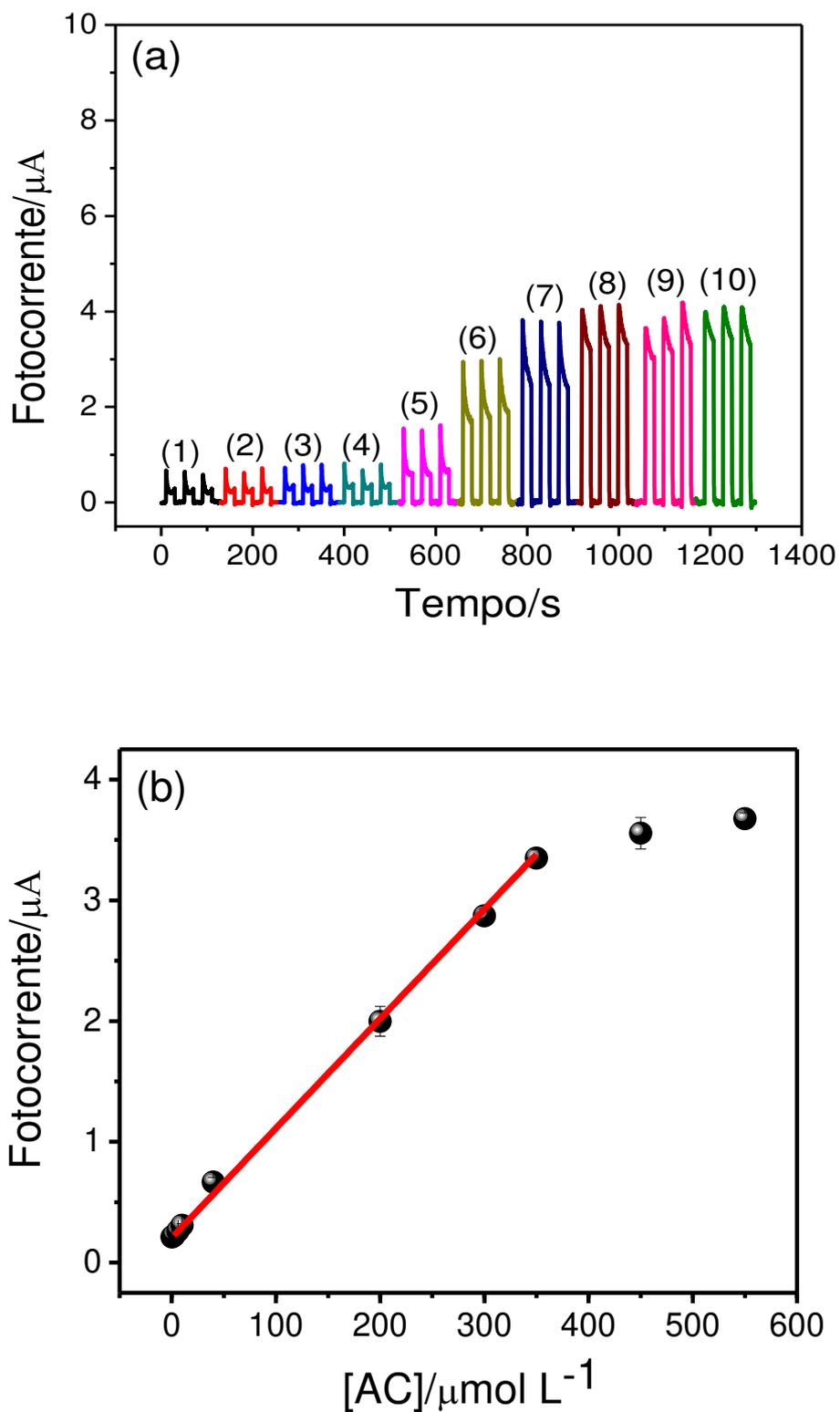
Figura 19: Influência do potencial aplicado na resposta do fotossensor $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ para $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC em HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Inserção: Gráfico de fotocorrente em função do potencial aplicado obtido a partir dos dados da figura 19.



5.5 Caracterização analítica do sensor fotoeletroquímico para detecção do AC

Após serem definidas as melhores condições experimentais e operacionais para determinação do AC em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Tampão HEPES pH 7,0, sob um potencial aplicado de +0,4V, construiu-se uma curva analítica realizando-se adições sucessivas da solução padrão na célula eletroquímica com subsequente obtenção das fotocorrentes através dos amperogramas obtidos. Na figura 20 são apresentadas os amperogramas obtidos em diferentes concentrações (figura 20a) e o gráfico da fotocorrente em função da concentração de AC (figura 20b).

Figura 20: (a) Amperogramas referentes à oxidação de AC sobre o eletrodo modificado de FTO com $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ nas condições otimizadas, nas seguintes concentrações: 0,5 (1), 2 (2), 6 (3), 10 (4), 40 (5), 200 (6), 300 (7), 360 (8), 450 (9) e 550 (10) $\mu\text{mol L}^{-1}$; (b) Curva analítica referente aos dados obtidos na figura 20a. $E_{\text{apl.}} = +0,4\text{V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.



De acordo com os resultados obtidos na figura 20, observa-se que a resposta do fotossensor TiO₂/NTCs/PQsCdTe/FTO aumenta linearmente à medida que ocorre um aumento na concentração de AC, até não mais haver a variação do sinal analítico do analito. Neste sentido, foi possível observar uma faixa linear de trabalho de 0,5 a 360 μmol L⁻¹ para AC, com um coeficiente de correlação de 0,997 (para n= 8). A equação de regressão linear é expressa como:

$$I_{\text{fotocorrente}} (\mu\text{A}) = 0,20 + 0,01 [\text{AC}]/\mu\text{mol L}^{-1} \quad (04)$$

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados utilizando-se o valor da inclinação da curva analítica (coeficiente angular) e o desvio padrão de dez medidas do branco (σ_{bl}). Desse modo, os valores de LD e LQ calculados foram 0,15 μmol L⁻¹ e 0,44 μmol L⁻¹, respectivamente. A resposta linear do sensor foi comparada com outros trabalhos reportados na literatura para a detecção de AC (Tabela 2). Observa-se que, em relação as técnicas apresentadas na Tabela 2, o sensor proposto apresentou resultados satisfatórios, sendo o mesmo utilizado com sucesso na determinação do AC. Também é importante ressaltar que o sensor proposto não envolve processos de coprecipitação química, injeção de fluxo, capilares de sílica e dispensa grandes quantidades de amostras, sendo de fácil preparo e operação.

Tabela 2: Comparação de parâmetros analíticos obtidos por diferentes métodos para determinação de AC.

Método Analítico	Faixa Linear/μmol L ⁻¹	LD/μmol L ⁻¹	Referências
HPLC	5,55–555	1,11	(Fan <i>et al.</i> , 2017)
HPLC	0,048–277	0,014	(Fracassetti <i>et al.</i> , 2011)
HPLC	1,4–21,6	0,15	(Rivelli <i>et al.</i> , 2007)
HPLC-UV	55,5– 333	7,9	(Spagnol <i>et al.</i> , 2016)
HPLC-UV-visível	0,55–138	0,17	(Cheng <i>et al.</i> , 2012)
Eletroforese Capilar	11,1–555	2,70	(Franquet-Griell <i>et al.</i> , 2012)
Eletroforese Capilar	2,77–416	0,27	(Bizzoto <i>et al.</i> , 2012)
Fluorimetria	0,5–200	0,11	(Xu <i>et al.</i> , 2018)
Fluorimetria	2–350	0,20	(Cai <i>et al.</i> , 2016)
Fluorimetria	0,14–1,4	0,06	(Xiang <i>et al.</i> , 2015)

Fluorimetria	3,71–111,8	1,20	(Fan <i>et al.</i> , 2011)
Espectroscopia UV- visível	0,88–555	13	(Zitka <i>et al.</i> , 2011)
	0,2–110,51 (VDP)	0,13	
FEC	110,5–482 (VDP)		(Wang <i>et al.</i> , 2018)
	1–520 (amperometria)	0,76	
FEC	0,50–360 (amperometria)	0,15	Este Trabalho

HPLC- Cromatografia líquida de alta eficiência; UV: ultravioleta; VDP- Voltametria de pulso diferencial; FEC: fotoeletroquímica

5.6 Avaliação da precisão do sensor

A avaliação da precisão do método proposto foi realizada por meio da repetibilidade das medidas e do preparo do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$. Para o estudo da repetibilidade das medidas realizou-se cerca de 20 medidas sucessivas num intervalo de tempo de 1000 segundos, na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC em $0,1 \text{mol L}^{-1}$ de solução tampão HEPES ($\text{pH}=7,0$) e $E_{\text{apl.}}$ de $+0,4 \text{V}$ vs Ag/AgCl (Figura 21). Após a realização das medidas avaliou-se a precisão do sensor considerando-se o desvio padrão relativo (DPR) de todos os valores das fotocorrentes obtidas no tempo estudado (Tabela 3). De acordo com os resultados observa-se que o sensor proposto forneceu um excelente valor de DPR (4,16%) para medidas realizadas no mesmo dia, sugerindo que o sensor apresenta uma boa repetibilidade.

Figura 21: Resposta do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC obtida no mesmo dia em solução tampão HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{apl.}} = +0,4 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.

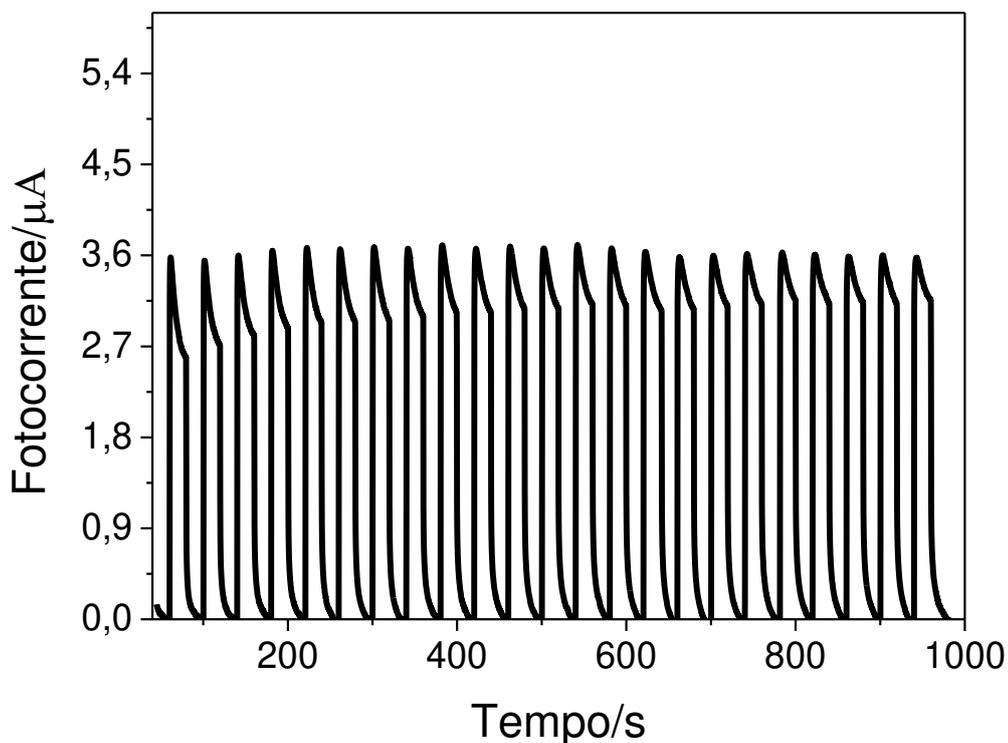


Tabela 3: Avaliação da repetibilidade das medidas para o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em solução HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC. $E_{\text{apl}} = +0,4 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.

Medidas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I (μA)	2,18	2,86	2,96	3,06	3,13	3,23	3,20	3,23	3,25	3,30	3,31	3,33
Medidas	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
I (μA)	3,32	3,35	3,36	3,32	3,31	3,32	3,34	3,41	3,34	3,34	3,35	
Média das Medidas	3,35		DPR	4,16%								

Adicionalmente, cinco eletrodos foram modificados nas mesmas condições em dias diferentes com o objetivo de também avaliar a repetibilidade no preparo de cada um desses sensores. Os resultados do referido estudo são apresentados na figura 22. Com base nesses resultados foi possível calcular um valor de 4,84% de DPR para as medidas de fotocorrentes obtidas em dias diferentes (Tabela 4). Por fim, pode-se afirmar que o sensor fotoeletroquímico proposto apresentou uma boa precisão tanto para a realização das medidas quanto para o preparo do mesmo.

Figura 22: Resposta do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ na presença de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de AC obtida em dias diferentes, em solução tampão HEPES $0,1\text{mol L}^{-1}$. $E_{\text{apl.}} + 0,4\text{V vs Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$.

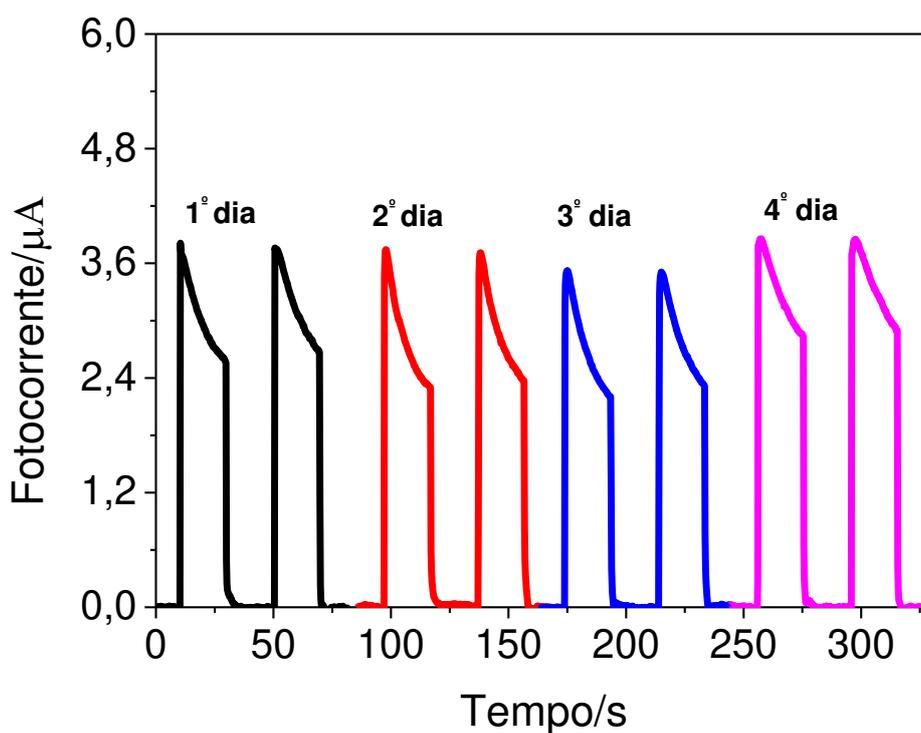


Tabela 4: Avaliação da repetibilidade no preparo do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução HEPES contendo $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC. $E_{\text{apl}} = +0,4 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$.

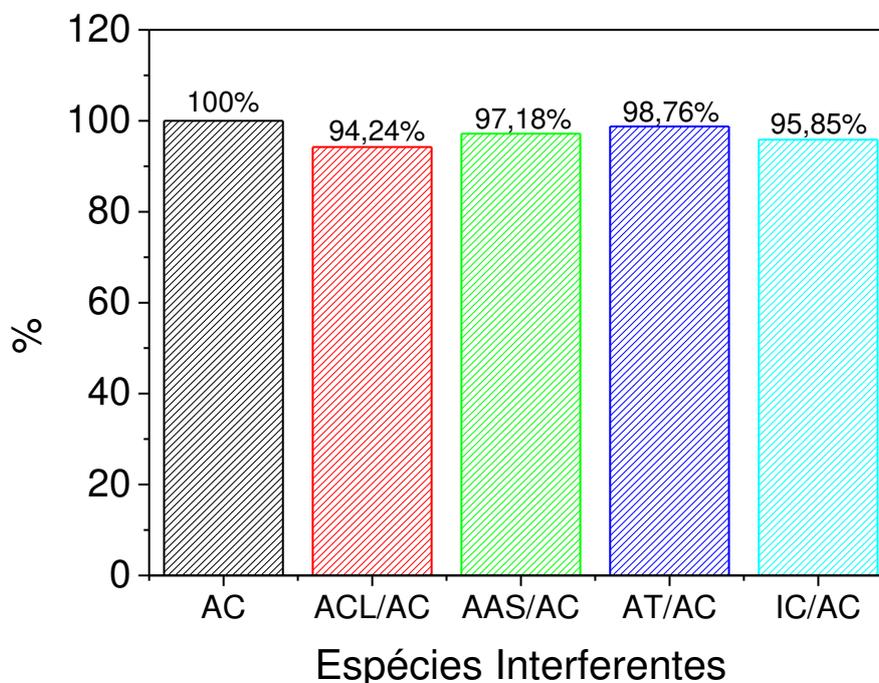
Sensor	1	2	3	4	Média	DPR
I (μA)	3,13	3,47	3,24	3,15	3,25	4,84%

5.7 Estudo de Interferentes

Com o objetivo de avaliar a seletividade do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ investigou-se a influência de outros compostos que podem estar presentes em amostras que contém o AC, tais como ácido clorogênico, ácido ascórbico, ácido tartárico e alguns íons. Assim, este estudo foi realizado mantendo-se o sensor na presença de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de AC e dos possíveis interferentes.

Os resultados estão apresentados na figura 23 na qual observa-se que não houve uma alteração significativa nos valores de fotocorrentes de AC comparado aos valores para os demais interferentes. Também se observa que os valores percentuais encontrados entre a fotocorrente do AC e os compostos interferentes são muito próximos, com valores inferiores a 5%. Logo estes resultados demonstram que a determinação desse antioxidante com o sensor proposto não é influenciada significativamente pela resposta dos interferentes testados, indicando uma boa seletividade para a determinação do AC na presença dessas espécies.

Figura 23: Estudo de possíveis compostos interferentes na detecção de AC usando o sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$. (ACL - Ácido Clorogênico; AAS-Ácido Ascórbico; AT- Ácido Tartárico; IC - Íons de Cobre).



5.8 Determinação do AC em amostras comerciais e estudos de adição e recuperação do analito

Por fim, para se avaliar a aplicação e a eficiência do fotossensor proposto em amostras reais, o mesmo foi testado em duas diferentes matrizes (amostras de café e chá), na qual determinou-se a concentração de AC em amostras comerciais através do método de adição de padrão. A determinação de AC em cada amostra foi realizada em 5,0 mL de 0,1 mol L⁻¹ de tampão HEPES (pH=7), utilizando-se 10 µL e 200 µL de café e chá, respectivamente. O preparo das amostras foi realizado conforme descrito no item 4.7.2 da seção experimental.

Dessa forma, a tabela 5 apresenta as concentrações de AC para as amostras e seus respectivos valores de recuperação do analito. Observa-se que o percentual de recuperação obtido após a adição de concentrações conhecidas de AC nas amostras variou entre 96,15% e 101,32%, sendo estes valores próximos a 100%, indicando que o fotossensor pode ser aplicado nesses tipos de amostras sem interferência significativa da matriz. Sugerindo que o método

proposto apresentou uma boa exatidão e eficiência do sensor para determinação de AC em amostras comerciais.

Tabela 5: Adição e recuperação de AC em amostras comerciais.

Amostras	[AC] Adicionado (mol L⁻¹)	[AC] Esperado (mol L⁻¹)	[AC] Encontrado (mol L⁻¹)	Recuperação (%)
<i>Café</i>	0,0	-	$6,81 \times 10^{-5}$	-
	$3,0 \times 10^{-5}$	$9,78 \times 10^{-5}$	$9,91 \times 10^{-5}$	101,32
<i>Chá</i>	-	-	$5,20 \times 10^{-5}$	
	$6,50 \times 10^{-5}$	$11,70 \times 10^{-5}$	$11,25 \times 10^{-5}$	96,15

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou os estudos referentes ao desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico para determinação de um importante antioxidante encontrado em diversas amostras comerciais, o AC. Para o preparo desse sensor foi utilizado um eletrodo de FTO modificado com nanomateriais os quais mostraram eficiente capacidade de absorção de luz na região do visível, proporcionando assim um excelente desempenho eletroanalítico para o sensor desenvolvido.

A caracterização estrutural e morfológicas dos materiais que compõem o sensor foi realizada através da Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de DRX evidenciaram os planos cristalinos referentes a cada um dos materiais, bem como comprovaram através dos difratogramas que houve a combinação dos mesmos. Em relação a morfologia do compósito $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}$ avaliada através da técnica MEV observou-se formação de um material com esferas desuniformes, referentes a fase cúbica do PQ e diversas estruturas referentes aos demais materiais, atestando a combinação desses materiais semicondutores.

A Caracterização da plataforma fotoeletroquímica por voltametria cíclica (VC) mostrou que na presença de AC o sensor obteve uma maior corrente anódica sob iluminação do que na ausência de luz, evidenciando assim uma eficiente absorção na região do visível. Logo, concluiu-se que o analito age como uma espécie doadora de elétrons. Os resultados de EIE mostram que uma menor resistência à transferência de carga é obtida quando o sensor fotoeletroquímico foi mantido na presença de luz devido a capacidade do material imobilizado no FTO de absorver radiação e promover a separação de cargas fotogeradas.

Baseado no estudo do comportamento do sensor fotoeletroquímico $\text{TiO}_2/\text{NTCs}/\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ para determinação do AC é possível afirmar que o mesmo apresentou uma excelente resposta fotocatalítica, podendo ser confirmada através do aumento da fotocorrente comparado aos demais eletrodos modificados (TiO_2/FTO , $\text{PQsCdTe}/\text{FTO}$ e $\text{PQsCdTe}/\text{NTCs}/\text{FTO}$).

Em relação a otimização dos parâmetros experimentais e operacionais o sistema proporcionou resultados satisfatórios de sensibilidade, LD e uma ampla faixa linear de resposta, obtendo valores próximos ou melhores comparado à outras técnicas encontradas na literatura. Através dos valores de DPR, nota-se que o sensor apresentou uma boa precisão e exatidão para realização das medidas fotoeletroquímicas. O estudo de interferentes comprovou que o sensor fotoeletroquímico proposto apresentou uma excelente seletividade, pois a resposta de

fotocorrente do antioxidante AC frente às moléculas estudadas não sofreu influência significativas do sinal analítico gerado por outras espécies.

Com relação a aplicabilidade do sensor, os estudos mostraram ótimos valores de recuperação para o analito nas amostras estudadas, evidenciando desse modo uma boa exatidão para o sistema proposto.

Pelo exposto, ressalta-se que o sensor fotoeletroquímico é uma boa alternativa para a determinação de AC, podendo ser considerado como um novo método para a determinação do antioxidante uma vez que apresenta boa precisão, exatidão, seletividade, sensibilidade, além de uma ampla faixa linear de trabalho para a determinação do analito em amostras comerciais.

REFERÊNCIAS

- ABE, T. L.; DA MOTA, V. R.; LAJOLO, M. F.; GENOVESE, I. M. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca*L. e *Vitis vinifera*L. **Ciência, Tecnologia e Alimentos**, v. 27, p. 394-400, 2007.
- ACHKAR, M. T.; NOVAES, M. G.; SILVA, D. J. M.; VILEGAS, W. Propriedade antioxidante de compostos fenólicos: Importância na dieta e na conservação de alimentos. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 11, n. 2, p. 398-406, 2013.
- AGUNLOYE, M.O.; OBOH, G.; ADEMILUYI, O. A.; ADEMOSUN, O. A.; AKINDAHUNSI, A. A.; OYAGBEMI, A. A.; OMOBOWALE, O. T.; AJIBADE, O. T.; ADEDAPO A. A. Cardio-protective and antioxidant properties of caffeic acid and chlorogenic acid: Mechanistic role of angiotensin converting enzyme, cholinesterase and arginase activities in cyclosporine induced hypertensive rats. **Biomedicine & Pharmacotherapy**. v.109, p. 450-458, 2019.
- AHAMMAD, S. J. A.; LEE, J.J.; RAHMAN, A. MD. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. **Sensors (Basel)**. v. 9, p.2289–2319, 2009.
- ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração, **B.Ceppa**, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2006.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, v. 66, n. 1, p. 01-09, 2007.
- BARD, A. Photoelectrochemistry. **Science**, v. 207, n. 4427, p. 139-144, 1980.
- BASCOUTAS., S.; TERZIS, A. F. Size – Dependente band gap of colloidal quantum dots. **J. Applied Physics.**, v.99, p. 13708 – 13708, 2006.
- BIANCHINI, C., CURULLI, A., PASQUALI, M., ZANE, D. Determination of caffeic acid in wine using PEDOT film modified electrode. **Food Chemistry**, v.156, p. 81-86, 2014.
- BIZZOTO, S.C.; MEINHART, D.A.; RYBKA, P,C,A.; SOBRINHO, R,M,; JÚNIOR, B, S.; BALLUS, A,C,; GODOY, T,H. Quantification of phenolic compounds by capillary zone electrophoresis in extracts of four commercial types of mate herb before and after acid hydrolysis. **Food Research International**, v. 48, p.763-768, 2012.
- BHARATH, G.; ALHSEINAT, E.; MADHU, R.; MUGO, S.M.; ALWASELD, S.; HARRATHD, A.H. Facile Synthesis of Au@ α -Fe₂O₃@RGO Ternary Nanocomposites for Enhanced Electrochemical Sensing of Caffeic Acid toward biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 750, p.819-827, 2018.
- CAI, NAN.; LI, YAN.; CHEN, SHUFAN.; SU, XINGGUANG. A fluorometric assay platform for caffeic acid detection based on the G-quadruplex/hemin DNzyme. **Analyst**, v. 141, p. 4456-4462, 2016.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, p. 983-989, 2006.

CONEGLIAN, S.M.; LIMA, S. B.; SILVA, G. R. LAZZARI, M. C.; SERRANO, C. D. R.; TONELLO, L. C. Utilização de antioxidantes nas rações. **PUBVET**, v. 5, n. 5, Ed. 152, Art. 1026, 2011.

COSTA, A. C. F. M; VILAR, M.A; LIRA, H. L; KIMINAMI, R. H. G. A; Gama, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

CHÁVEZ, H.G.; MARTINEZ, A.; GOSSET, G. Metabolic engineering strategies for caffeic acid production in *Escherichia coli*. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.38, p. 19-26, 2018.

CHENG, Z.; XIE, M.; ZHANG, W.; CHENG, L.; DU, Y.; WANG, Y.; YING, X.; KANG, T. HPLC method for the simultaneous determination of four compounds in rat plasma after intravenous administration of *Portulaca oleracea* L. extract. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.48, p.163-170, 2012.

DAI, H.; GONG, L.; XU, G.; LI, Y.; LI, X.; ZHANG, Q.; LIN, Y. Double-amplified photoelectrochemical response of hematin on carbon nanohorns superstructure support for ultrasensitive detection of roxarsone. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 215, p. 45-51, 2015.

DEGASPÁRI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades Antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DEVADOSS, A.; SUDHAGAR, P.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 43-63, 2015.

DING, L.; MA, C.; LI, L.; ZHANG, L.; YU, J. A photoelectrochemical sensor for hydrogen sulfide in cancer cells based on the covalently and in situ grafting of CdS nanoparticles onto TiO₂ nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 783, p. 176-181, 2016.

EFTEKHARI, A.; BABU, J. V.; RAMAKRISHNA, S. Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, p. 11078-11109, 2017.

FAN, D.; JIA, L.; XIANG, H.; PENG, M.; LI, H.; SHI, S. Synthesis and characterization of hollow porous molecular imprinted polymers for the selective extraction and determination of caffeic acid in fruit samples. **Food Chemistry**, v. 224, p. 32-36, 2017.

FAN, X.; LIU, S.; HE, Y. Study on the interaction of CdTe quantum dots with coumaric acid and caffeic acid based on fluorescence reversible tune. **Colloids and Surfaces B, Biointerfaces**, v. 88, p.23-30, 2011.

FERREIRA, F.V.; FRANCESCHI, W.; MENESES, B.R.C.; BRITO, F.S.; LOZANO, K.; COUTINHO, A.R.; CIVIDANES, L.S.; THIM, J.P.; Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene-based nanocomposites. **Applied Surface Science**. v. 410, p. 267-277, 2017.

SOUZA FILHO, G. A. & FAGAN, B. C. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

FUJISAWA, J.; NAGATA, M.; HANAYA, M. Charge-transfer complex versus σ -complex formed between TiO_2 and bis (dicyanomethylene) electron acceptors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p.27343-27356, 2015.

FRACASSETTI, D.; LAWRENCE, N.; TREDoux, A. G. J.; TIRELLI, A.; NIEUWOUTD, H. H.; TOIT, D. J. W. Quantification of glutathione, catechin and caffeic acid in grape juice and wine by a novel ultra-performance liquid chromatography method. **Food Chemistry**, v. 128, p. 1136- 1142, 2011.

FRANQUET-GRIELL H., CHECA A., NÚÑEZ O., SAURINA J., HERNANDEZ-CASSOU S., PUIGNOU L. Determination of polyphenols in spanish wines by capillary zone electrophoresis. Application to wine characterization by using chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.60, p.8340–8349, 2012.

GÁLICO, D. A.; NOVA, C. V.; GUERRA, R. B.; BANNACH, G. Thermal and spectroscopic studies of the antioxidant food additive propyl gallate. **Food Chemistry**, v. 182, p. 89–94, 2015.

GAO, F. X.; SUN, T. W.; HU, D. Z.; AI, G.; ZHANG, L. Y.; FENG, S.; LI, F.; PENG, M. L. An Efficient Method to Form Heterojunction CdS/TiO_2 Photoelectrodes Using Highly Ordered TiO_2 Nanotube Array Films. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 113, p. 20481–20485, 2009.

GAO, L.; YUE, R.; XU, J.; LIU, Z.; CHAI, J. Pt-PEDOT/rGO nanocomposites: One-pot preparation and superior electrochemical sensing performance for caffeic acid in tea. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.816, p.14–20, 2018.

GARAMBONE, E., ROSA, G. Possíveis Benefícios do ácido clorogênico à saúde. **Alimentos e Nutrição**, v.18, n.2, p.229- 235, 2007.

GUAN, Q.; YUAN, L.; ZANG, Y.; GU, A.; LIANG, G. Tailoring the structure of aligned carbon nanotube bundle by reactive polymer for strengthening its surface interaction with thermosets and the excellent properties of the hybrid thermosets. **Applied Surface Science**. v. 439, p.638-648, 2018.

GNATENKO, Y. P.; BUKIVSKIJ, P. M.; BUKIVSKII, A. P.; FURIER, M. S. Effect of Dy-doping on photoluminescence properties of CdTe crystals and their defect structure. **Physica B: Condensed Matter**, v. 546, p. 89–92, 2018.

HAN, D.-M.; JIANG, L. Y.; TANG, W. Y.; JIA, W. P.; ZHOU, Q. Z.; CHEN, J. L. A highly selective photoelectrochemical sensor based on click chemistry for copper (II) determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 778, p. 148-151, 2016.

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

HILGEMAN, M. Avaliação da capacidade antioxidante *in vitro* e *in vivo* contra radicais peroxila e hidroxila em amostras de plantas medicinais. **Tese de Doutorado** (Doutorado em Química), Santa Maria- RS, Brasil, 2010.

HUA, R.; HAO, N.; LU, J.; QIAN, L.; LI, H.; WANG, K. A sensitive Potentiometric resolved ratiometric Photoelectrochemical aptasensor for Escherichia coli detection fabricated with non-metallic nanomaterials. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 106, p. 57-63, 2018.

JAMIESON, T.; BAKHSHI, R.; PETROVA, D.; POCOCK, R.; IMANI, M.; SEIFALIAN, A. M. Biological applications of quantum dots. **Biomaterials**, v. 28, p. 4717–4732, 2007.

JAYAWEERA, P. M.; RAJAPAKSHA, R. M. S. P.; TENNAKONE, K. TiO₂ nanoporous photoelectrochemical cells (PECs) sensitized with mixed cationic/anionic dye systems: Role of the second cationic fluorescent dye on the photocurrent enhancement. **Chemical Physics Letters**, v. 412, n. 1, p. 29-34, 2005.

KIRSCHWENG, B.; TÁTRAALJAI, D.; FOLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. Natural antioxidants as stabilizers for polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v.145, p. 25-40, 2017.

KONGKANAND, A.; DOMÍNGUEZ, M. R.; KAMAT, V. P. Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons. **Nano Letters**, v. 07, n. 3, p. 676- 680, 2007.

KFOURY, M.; GEAGEA, C.; RUELLAN, S.; GERGES, G. H.; FOURMENTIN, S. Effect of cyclodextrin and cosolvent on the solubility and antioxidant activity of caffeic acid. **Food Chemistry**, v. 278, p.163-169, 2019.

LAURETO, E.; DIAS, L. F.I.; DUARTE, L. J.; FILHO, T.O.D.; LOURENÇO, A. S.; MENESES, A. E. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e tecnológicas**, v. 26, p. 23-38, 2005.

LI, H.; XUE, Y.; WANG, W. Femtomole level photoelectrochemical aptasensing for mercury ions using quercetin-copper (II) complex as the DNA intercalator. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 54, p. 317-322, 2014.

LI, L.; ZHANG, P.; WENSHENG, F.; YANG, M.; WANG, Y. Use of seed-mediated growth of bimetallic nanorods as a knob for antioxidant assay. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 276, p. 158-165, 2018.

LIU, Y.; QIU, S.; WHANG, L.; ZHANG, N.; SHI, Y.; ZHOU, H.; LIU, X.; SHAO, L.; CHEN, J.; HOU, M. Reproductive and developmental toxicity study of caffeic acid in mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 123, p.106-112, 2019.

LIU, X. P.; CHEN, J.S.; MAO, C.; NIU, H.L.; SONG, J. M.; JIN, B. K.; Enhanced photoelectrochemical DNA sensor based on TiO₂/Au hybrid structure. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 116, p. 23-29, 2018.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1318-1325, 2006.

LU, J.; FU, X.; LIU, T.; ZHENG, Y.; CHEN, J.; LUO, F. Phenolic composition, antioxidant, antibacterial and anti-inflammatory activities of leaf and stem extracts from *Cryptotaenia japonica* Hassk. **Industrial Crops and Products**, v.122, p. 522-532, 2018.

MAGNANI, C.; ISAAC, V.L.B.; CORREA, M.A.; SALGADO, H.R.N. Caffeic Acid: a review of its potential use for medications and cosmetics. **Analytical Methods**, v. 6, p.3203-3210, 2014.

MASSAGLIA, G.; QUAGLIO, M. Semiconducting nanofibers in photoelectrochemistry. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 73, p. 13-21, 2018.

MAURICIO, Q. A. Estudo da atividade antioxidante do ácido cafeico e da PIH: um polifenol natural e um quelante sintético. **Dissertação** (Mestrado em Química) - Brasília, p.28. 2006.

MOAKHAR, R. S.; GOH, G. K. L; DOLATI, A.; GHORBANI, M. Sunlight-driven photoelectrochemical sensor for direct determination of hexavalent chromium based on Au decorated rutile TiO₂ nanorods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 411-418, 2017.

MOHAMED, M. M.; BAYOUMY, A. W.; EL-ASHKAR, M. Y. T.; GOHER, E. M. ABDO, H. M. Graphene oxide dispersed in N-TiO₂ nanoplatelets and their implication in wastewater remediation under visible light illumination: Photoelectrocatalytic and photocatalytic properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p.102884, 2019.

MONTEIRO, T. O. Sensores fotoeletroquímicos explorando o tetracianoetileno de lítio (LiTCNE) na determinação do antioxidante terc-butil hidroquinona (TBHQ). 2017. 107f. **Dissertação** (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

MOREIRA, C.G.; DIAS, S. F. Mixture design and Doehlert matrix for optimization of the ultrasonic assisted extraction of caffeic acid, rutin, catechin and *trans*-cinnamic acid in *Physalis angulata* L. and determination by HPLC DAD. **Microchemical Journal**, v. 141, p. 247-252, 2018.

NI, S.; HAN, F.; WANG, W.; HAN, D.; BAO, Y.; HAN, D.; WANG, H.; NIU, L. Innovations upon antioxidant capacity evaluation for cosmetics: A photoelectrochemical sensor exploitation based on N-doped graphene/TiO₂ nanocomposite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 259, p. 963-971, 2018.

PARK, S.Y.; KIM, M. G.; JUNG, J.; HEO, J.; HONG, E. M.; CHOI, S. M.; LIM, D. C. Stable organic-inorganic hybrid multilayered photoelectrochemical cells. **Journal of Power Sources**, v. 341, p. 411-418, 2017.

PASSALACQUA, R.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Semiconductor, molecular and hybrid systems for photoelectrochemical solar fuel production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, p. 219–240, 2017.

- PIAZZON, A.; VRHOVSEK, U.; MASUERO, D.; MATTIVI, F.; MANDOJ, F.; NARDINI, M. Antioxidant Activity of Phenolic Acids and Their Metabolites: Synthesis and Antioxidant Properties of the Sulfate Derivatives of Ferulic and Caffeic Acids and of the Acyl Glucuronide of Ferulic Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 50, p. 12312-12323, 2012.
- PRIVETT, J.B.; SHIN, H. J.; SCHOENFISCH, H. M. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 4723-4741, 2010.
- RAMALHO, C. V. & JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.
- RAZMJOO, O.; BAHROLOLOOM, E. M.; NAJAFISAYAR, P. The effect of current density on the composition, structure, morphology and optical properties of galvanostatically electrodeposited nanostructured cadmium telluride films. **Ceramics International**. v. 43, p. 121-127, 2017.
- RESHMA, G. V. & MOHANAN, P.V. Quantum dots: Applications and safety consequences. **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 287-298, 2019.
- RIVELLI, D.P.; SILVA, V.V.; ROPKE, C.D.; MIRANDA, D.V.; ALMEIDA, R.L.; SAWADA, T.C.H.; BARROS, S.B.M. Simultaneous determination of chlorogenic acid, caffeic acid and caffeine in hydroalcoholic and aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* by HPLC and correlation with antioxidant capacity of the extracts by DPPH· reduction. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. v.43, p. 212-222, 2007.
- SAKTHINATHAN, S.; KUBENDHIRAN, S.; CHEN, S. Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional Graphene-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite for Enhanced Electro Catalytic Oxidation of Caffeic Acid. **Electroanalysis**, v. 29, p. 1103–1112, 2017.
- SALEIRO, T. G.; CARDOSO, L. S.; TOLEDO, R.; HOLANDA, F. N. J. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v.56, p.162-167, 2010.
- SANT, P. A.; KAMAT, P. V. Interparticle electron transfer between size-quantized Cds and TiO₂ semiconductor nanoclusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p.198-203, 2002.
- SATO, Y.; ITAGAKI, S.; KUROKAWA, T.; OGURA, J.; KOBAYASHI, M.; HIRANO, T.; SUGAWARA, M.; ISEKI, K. *In vitro* and *in vivo* antioxidant properties of chlorogenic acid and caffeic acid. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 403, p.136-138, 2011.
- SILVA, C.; MONTEIRO, M.L.G; RIBEIRO, R.O.R.; GUIMARÃES, C.F.M.; MANO, S.B.; PARDI, H.S.; MÁRCIA, T.E. Presença de aditivos conservadores (nitrito e sulfito) em carnes bovinas moidas, comercializadas em mercados varejistas. **Revista Brasileira de Ciência Veterinária**, v. 16, p. 33-36, 2009.
- SILVA, C.L.M.; COSTA, S. R.; SANTANA, S. A.; KOBLITZ, B. G. M. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, M.M. Sensores eletroquímicos contendo supramoléculas de complexos periféricos de rutênio: Obtenção e Aplicações. **Dissertação** (Dissertação em Química) – São Carlos, p.8. 2013.

SIVASANKAR, K.; DEVAENATHIPATHY, R.; WANG, S.; RANI, K.K.; RAJA, D.S.; LIN, C. Synthesis of hierarchical mesoporous graphite oxide/Al₂O₃ from MIL-100 (Al) for the electrochemical determination of caffeic acid in red wine samples. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 84, p.188–195, 2018.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, p. 71-81, 2002.

SOUSA, A.H.J; JUNIOR, M.F.H.P; SILVA, A.N.A; LIMA, M.F; OLIVEIRA, C.W.F; MAGALHÕES, A.R.; FREIRE, A.N.F; SILVA, M.E. Caracterização da eletrodeposição de filmes finos de CdTe sobre Pt em meio ácido. **Revista Matéria**, v.20, n. 04, p.866-881, 2015.

SOUSA, K. A. P.; LIMA, F. M. R.; MONTEIRO, T. O.; SILVA, S. M.; GOULART M. O. F.; F. S. DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Amperometric Photosensor Based on Acridine Orange/TiO₂ for Chlorogenic Acid Determination in Food Samples. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 2731–2741, 2018.

SCONTRI, M. Sensores eletroquímicos à base de nanomateriais carbonáceos e catalisadores biomiméticos para determinação de tetraciclina em diversos tipos de amostras. **Dissertação** (Dissertação em Química) - Araraquara, p.6. 2015.

SHEU, J. S.; CHIEH, L. C.; WENG, C. W. Capillary electrophoretic determination of the constituents of Artemisiae Capillaris Herba. **Journal of Chromatography A**, v. 911, p. 285-293, 2001.

SPAGNOL, C.M.; ISAAC, V.L.B.; CORRÊA, M.A.; SALGADO, H.R.N. Validation of HPLC–UV Assay of Caffeic Acid in Emulsions. **Journal of Chromatographic Science**, v.54, p.305-311, 2016.

TERRONES, M. SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**., v. 33, p.419–501, 2003.

THANGAVELU, K.; RAJA, N.; CHEN, S.; LIAO, W.; Nanomolar electrochemical detection of caffeic acid in fortified wine samples based on gold/palladium nanoparticles decorated graphene flakes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 501, p. 77–85, 2017.

VALENTINI, F.; ROSCIOLI, D.; CARBONE, M.; CONTE, V.; FLORIS, B.; BAUER M. E.; DITARANTO, N.; SABATTINI, L.; CAPONETTI, E.; MARTINO, C. D. Graphene and ionic liquids new gel paste electrodes for caffeic acid quantification. **Sensors and Actuators**, v. 212, p. 248–255, 2015.

VASUDEVAN, D.; GADDAM, R. R.; TRINCHI, A.; COLE, I. Core–shell quantum dots: Properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 636, p. 395-404, 2015.

WANG, G. L.; JIAO, H. J.; LIU, K. L.; WU, X. M.; DONG, Y. M.; LI, Z. J.; ZHANG, C. A novel strategy for the construction of photoelectrochemical sensors based on quantum dots and electron acceptor: The case of dopamine detection. **Electrochemistry Communications**, v. 41, p. 47-50, 2014.

WANG, G. L.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. Selective detection of trace amount of Cu^{2+} using semiconductor nanoparticles in photoelectrochemical analysis. **Nanoscale**, v.2, p.1112-1114, 2010.

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

WANG, H.; PROVAN, J. G.; HELLIWEL, K. Determination of rosmarinic acid and caffeic acid in aromatic herbs by HPLC. **Food Chemistry**, v. 87, p. 307-311, 2004.

WANG J., ZHANG K., XU H., YAN B., GAO F., SHI Y., DU Y. Engineered photoelectrochemical platform for the ultrasensitive detection of caffeic acid based on flower-like MoS_2 and PANI nanotubes nanohybrid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.276, p. 322-330, 2018.

WANG, L.; XU, J. J.; YUAN, H. C.; FU, S. Z. Label-free photoelectrochemical immunoassay for α -fetoprotein detection based on TiO_2/CdS hybrid. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, p. 791-796, 2009a.

WANG, X.T.; WEI, Q.; ZANG, L.; SUN, H.; LI, H.; ZHANG, Q. CdTe/ TiO_2 nanocomposite material for photogenerated cathodic protection of 304 stainless steel. **Materials Science and Engineering: B**. v.208, p. 22-28, 2016.

XIANG, X.; SHI, J.; HUANG, F.; ZHENG, M.; DENG, Q.; Quantum dots-based label-free fluorescence sensor for sensitive and non-enzymatic detection of caffeic acid. **Talanta**, v. 141, p.182-187, 2015.

XU, C. Q.; WELLIA, V. D.; NG, H. Y.; AMAL, R.; TAN, Y. T. T. Synthesis of Porous and Visible-Light Absorbing $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ Heterojunction Films with Improved Photoelectrochemical and Photocatalytic Performances. **Journal of Physical Chemistry**, V. 115, p 7419–7428, 2011.

XU, X.; LIU, D.; LUO, L.; LI, L.; WANG, K.; YOU, T. Photoelectrochemical aptasensor based on CdTe quantum dots-single walled carbon nanohorns for the sensitive detection of streptomycin. **Sensors and Actuators B**, v. 251, p. 564–571, 2017.

XU, X.; XU, G.; WEI, F.; CEN Y.; SHI, M.; CHENG, X.; CHAI, Y.; SOHAIL, M.; HU, Q. Carbon dots coated with molecularly imprinted polymers: A facile bioprobe for fluorescent determination of caffeic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 568-574, 2018.

YAN, B.; ZHUANG, Y.; JIANG, Y.; XU, W.; CHEN, Y.; TU, J.; WANG, X.; WU, Q. Enhanced photoelectrochemical biosensing performance from rutile nanorod/anatase nanowire junction array. **Applied Surface Science**. v. 458, p. 382-388, 2018.

YUAN B.; LU, M.; ESKRIDGE, K. M.; ISOM, L. D.; HANN, M. A. Extraction, identification, and quantification of antioxidant phenolics from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shells. **Food Chemistry**, v. 244, p. 7–15, 2018.

ZAITONE, S.A.; AHMED, E.; ELSHERBINY, N. M.; MEHANNA, E. T.; KHERBETAWY, M.K.; ELSAYED, M. H.; Alshareef, D. M.; MOUSTAFA, Y. M. Caffeic acid improves locomotor activity and lessens inflammatory burden in a mouse model of rotenone-induced nigral neurodegeneration: Relevance to Parkinson's disease therapy. **Pharmacological Reports**, v.71, p. 32- 41, 2019.

ZANONI, M. V. B.; BORGES A. S.; A. V. BENEDETTI, A. V.; YAMANAKA, H.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; BESSEGATO, G. G.; STRADIOTTO, N. R.; ZANTA, C. L.P. S.; ANDRADE, A. R. Panorama da eletroquímica e eletroanalítica no brasil. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 663-669, 2017.

ZARBIN G.J.A, OLIVEIRA M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, 1533-1539, 2013.

ZITKA, O.; SOCHOR, J.; ROP, O.; SHALICKOVA, S.; SOBRAVA P.; ZEHNALÉK, J.; BEKLOVA, M.; KRŠKA, B.; ADAM, V.; KIZEK R. Comparison of Various Easy-to-Use Procedures for Extraction of Phenols from Apricot Fruits. **Molecules**, v. 16, p. 2914-2936, 2011.

ZOLTEK, U.; SZYMANOWSKA, U.; JAKUBCZYK, A.; SIKORA, M.; SWIECA, M. Effect of arachidonic and jasmonic acid elicitation on the content of phenolic compounds and antioxidant and anti-inflammatory properties of wheatgrass (*Triticum aestivum*L.). **Food Chemistry**, v. 288, p. 256–261, 2019.

ZHANG, H. & TSAO, R.; Dietary polyphenols, oxidative stress and antioxidant and anti-inflammatory effects. **Current Opinion in Food Science**, v. 8, p. 33-42, 2016.

ZHANG, N.; ZHANG, L.; RUAN, F. Y.; ZHAO, W. W.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. Quantum-dots-based photoelectrochemical bioanalysis highlighted with recent examples. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 207-218, 2017.

ZHANG, X.; LI, S.; JIN, S.; ZHANG, S. A new photoelectrochemical aptasensor for the detection of thrombin based on functionalized graphene and CdSe nanoparticles multilayers. **Chemical Communications**, v. 47, n. 17, p. 4929-4931, 2011.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; HE, J.; PANG, P.; GAO, Y.; HU, Q. Electrochemical Behavior of Caffeic Acid Assayed with Gold Nanoparticles/Graphene Nanosheets Modified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**. v. 25, n. 5, p. 1230–1236, 2013.

ZHANG, Z.-X.; ZHAO, C.-Z. Progress of Photoelectrochemical Analysis and Sensors. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 436-444, 2013.