



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQUIM

JEOVANA COSTA PACHECO

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO EMPREGANDO
NANOFIOS À BASE DE TI DOPADO COM COBRE PARA DETECÇÃO DE
GALATO DE PROPILA EM ÓLEO COMESTÍVEL

SÃO LUÍS-MA
2025

JEOVANA COSTA PACHECO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO EMPREGANDO
NANOFIOS À BASE DE TI DOPADO COM COBRE PARA DETECÇÃO DE
GALATO DE PROPILA EM ÓLEO COMESTÍVEL**

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

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

São Luís-MA

2025

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

Pacheco, Jeovana.

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO EMPREGANDO
NANOFIOS À BASE DE TI DOPADO COM COBRE PARA DETECÇÃO DE
GALATO DE PROPILA EM ÓLEO COMESTÍVEL / Jeovana Pacheco. -
2025.

70 f.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2025.

1. Nanofios À Base de Ti. 2. Cobre. 3. Galato de
Propila. 4. Eletrodo Impresso. I. Luz, Rita de Cássia
Silva. II. Título.

JEOVANA COSTA PACHECO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO EMPREGANDO
NANOFIOS À BASE DE TI DOPADO COM COBRE PARA DETECÇÃO DE
GALATO DE PROPILA EM ÓLEO COMESTÍVEL**

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:

Gilvan Pereira de Figueredo IFMA - PPGQ

Cicero Wellington Brito Bezerra – DEQUI/PPGQuim

Profa. Dr. Rita de Cássia Silva Luz – DEQUI/PPGQuim

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e pela força que sempre tem me dado para que eu possa seguir os meus sonhos.

Aos meus pais, Tânia e Renato, pelo cuidado, amor e por todo apoio e incentivo oferecido.

A minha orientadora, professora Rita Luz, pelo acolhimento oferecido desde a minha iniciação científica, por todo cuidado, auxílio, compreensão, incentivo e confiança em mim depositada. Meus eternos/sinceros agradecimentos por todos os conselhos, críticas construtivas e ensinamentos valiosos que levarei por toda minha vida acadêmica e profissional.

Ao professor Flávio Damos pela disponibilidade, conhecimento compartilhado e contribuições para o desenvolvimento do manuscrito gerado.

A Jéssica Cardoso, meus eternos agradecimentos por todo amor, incentivo e por ser a minha fortaleza.

Aos meus avós pelo carinho e presença marcada na minha vida, sou eternamente grata por todo amor, em especial ao seu Raimundo Nonato (*in memoriam*) que sempre estará presente em meu coração e memória.

Aos meus amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos pelas discussões, descontrações e pela família LabS formada, sou muito grata por conhecido cada um de vocês.

Aos meus amigos da vida, Bárbara, Antonielson, Jhonathas e Ivo que sempre me incentivaram e estiveram comigo quando precisei.

Ao professor Marco Suller Garcia pelo material concedido, pelas discussões referentes a caracterização do material sintetizado, bem como pela ajuda na revisão do manuscrito.

Ao professor Alan Silva de Menezes do Departamento de Física da UFMA por ter realizado as medidas de DRX e pelas discussões dos difratogramas.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas medidas MEV dos eletrodos não modificado e modificado.

A FAPEMA e ao INCTBio pelos apoios financeiros concedidos aos professores Flavio e Rita.

A CNPq pela bolsa concedida

RESUMO

O galato de propila (GP) é um antioxidante sintético amplamente utilizado na indústria alimentícia e que tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores devido aos riscos potenciais que pode representar para a saúde humana. Portanto, é de suma importância o desenvolvimento de novos métodos analíticos para sua determinação. Neste contexto, este estudo descreve o desenvolvimento de uma plataforma eletroquímica baseada em um eletrodo impresso em carbono (SPE) modificado com nanofios (NWs) à base de titânio (Ti) dopado com cobre (Cu) para a detecção de GP. A síntese dos NWs à base de Ti envolveu quantidades variáveis de Cu. É importante enfatizar que as sínteses foram realizadas sem a utilização de estabilizadores orgânicos, resultando em nanoestruturas mais limpas. Essa abordagem visa melhorar o desempenho para detecção eletroquímica, reduzir custos, promover a compatibilidade ambiental e melhorar a eficiência da transferência de carga, tornando o processo de síntese ideal para a produção sustentável de nanomateriais. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Difração de Raios X (DRX), voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VVL). As imagens MEV revelaram que o SPE não modificado apresenta uma superfície rugosa característica, enquanto que a superfície do SPE modificado com os NWs à base de Ti dopado com Cu mostrou uma rede densa desse material. As análises de DRX indicaram que a adição de Cu afetou a estrutura dos NWs à base de Ti. Voltamogramas mostraram uma melhora nas propriedades eletroquímicas do SPE modificado após a introdução do cobre. Sob condições otimizadas, verificou-se que o GP pode ser determinado em uma ampla faixa de concentração de 500 pmol L⁻¹ a 5000 µmol L⁻¹. A aplicabilidade do sensor foi verificada pela detecção de GP em amostras de óleo de soja e óleo de girassol, com excelentes valores de recuperação entre 96,3% e 100,4%, indicando que o sensor proposto demonstra boa exatidão e pode ser aplicado com sucesso em amostras de óleo comestível.

Palavras-chave: Nanofios à base de Ti, cobre, galato de propila, eletrodo impresso.

ABSTRACT

Propyl Gallate (PG) is a synthetic antioxidant widely used in the food industry and has attracted the attention of researchers due to the potential risks it may pose to human health. Therefore, it is crucial to develop new analytical methods for its determination. In this context, this study describes the development of an electrochemical platform based on a carbon printed electrode (SPE) modified with nanowires (NWs) composed of titanium (Ti) and copper (Cu) for the detection of PG. The synthesis of Ti-based NWs involved varying amounts of Cu, aiming to enhance the electrochemical properties of the sensor. Interestingly, it is important to emphasize that the syntheses were carried out without the use of organic stabilizers, resulting in cleaner nanostructures. This approach aims to improve performance for electrochemical sensing, reduce costs, promote environmental compatibility and improve charge transfer efficiency, making the synthesis process ideal for the sustainable production of nanomaterials. The synthesized materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD), cyclic voltammetry (VC) and scanning voltammetry linear (VVL). The SEM images revealed that the unmodified SPE presents a characteristic rough surface, while the surface of the SPE modified with Cu-doped Ti-based NWs showed a dense network of this material. XRD analyzes indicated that the addition of Cu affected the structure of the Ti-based NWs. Voltammograms showed an improvement in the electrochemical properties of the modified SPE after the introduction of copper. Under optimized conditions, it was found that PG can be determined over a wide concentration range from 500 pmol L⁻¹ to 5000 μmol L⁻¹. The applicability of the sensor was verified by detecting PG in soybean oil and sunflower oil samples, with excellent recovery values between 96.3% and 100.4%, indicating that the proposed sensor demonstrates good accuracy and can be applied with success in edible oil samples.

Keywords: Ti-based nanowires, copper, propyl gallate, screen-printed electrode.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ArOH	Antioxidantes
BHA	Hidroxianisol butilado
BHT	Hidroxitolueno butilado
CE	Contra-eletrodo
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DPR	Desvio Padrão Relativo
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X
GP	Galato de Propila
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
LOD	Limite de Detecção
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NWs	Nanofios
PBS	Tampão Fosfato
PEC	Fotoeletroquímica
R	Radical
RE	Eletrodo de referência
SPE	Screen-printed electrode
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
VC	Voltametria Cíclica
VMET	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
VVL	Voltametria de Varredura Linear
WE	Eletrodo de trabalho

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos principais antioxidantes naturais.....	17
Figura 2: Estrutura dos principais antioxidantes sintéticos.....	18
Figura 3: Preparo do galato de propila a partir de ácido gálico e <i>n</i> -propanol.....	19
Figura 4: Representação de uma célula eletroquímica com três eletrodos.....	22
Figura 5: Ilustração do eletrodo impresso modelo DropSens 110.....	23
Figura 6: Representação da classificação dos nanomateriais.....	24
Figura 7: Representação ilustrativa das medições eletroquímicas com potenciostato portátil DropSens μ Start conectado a um computador contendo o software DropView.....	30
Figura 8: Esquema representativo do preparo das amostras de óleo comestível.....	31
Figura 9: Imagem MEV de A) amostras de NWs à base de Ti e NWs à base de Ti modificados com Cu com C) 1,0, E) 2,5 e G) 5,0% em peso de Cu. Análises de EDS de B) amostras de NWs à base de Ti não modificados e modificados com Cu com D) 1,0, F) 2,5 e H) 5,0% em peso de Cu.....	33
Figura 10: Imagens TEM de A) amostras de NWs à base de Ti não modificados e NWs à base de Ti modificados com Cu com B) 1,0, C) 2,5 e D) 5,0% em peso de Cu.....	34
Figura 11: A) Imagem TEM dos Ti(5Cu)-NWs/SPE; e mapeamentos químicos de B) Ti e C) Cu.....	35
Figura 12: A) Padrões de DRX das amostras de NWs baseadas em Ti não modificadas e modificadas. Padrões de DRX com refinamento de Rietveld para B) Ti(1Cu)-NWs/SPE C) Ti(2,5Cu)-NWs/SPE e D) Ti(5Cu)-NWs/SPE. I_{exp} representa a intensidade do sinal experimental (bolas pretas); I_{calc} é a intensidade do sinal calculada (linha vermelha) e a diferença entre os sinais experimentais e calculados ($I_{exp}-I_{calc}$) é representada pela linha azul.....	36
Figura 13: Célula unitária da fase $Na_2Ti_6O_{13}$	37

Figura 14: Curvas CV na presença de GP para o SPE não modificado (linha preta) e modificado (Ti(5Cu)-NWs/SPE linha vermelha) na presença de GP ; para comparação, o Ti(5Cu)-NWs/SPE em GP (linha azul). [GP]: 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 0,05 Vs^{-1}	39
Figura 15: Imagens MEV de A) superfície SPE não modificada e B) Ti(5Cu)-NWs/SPE.....	40
Figura 16: Gráficos da corrente em função do logaritmo das concentrações de GP para cada material: (A) Ti(1Cu)-NWs/SPE; (B) Ti(2,5Cu)-NWs/SPE; (C) Ti(5Cu)-NWs/SPE.....	41
Figura 17: (A) VVL para os diferentes tipos de pH. (B) Gráfico corrente versus alargamento de pico. Experimentos conduzidos sob uma velocidade de varredura de 0,05 V s^{-1} , [GP]=5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tampão PBS 0,1 mol L^{-1} pH 7.....	44
Figura 18: A) CVs para diferentes taxas de varredura (0,01 a 0,04 V s^{-1}) em 0,1 mol L^{-1} PBS (pH 3,0). B) Relação linear entre correntes de pico e raízes quadradas de taxas de varredura. [GP]: 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 0,1 mol L^{-1} PBS (pH 3,0).....	45
Figura 19: (A) CVs para diferentes soluções tampão. (B) corrente versus solução tampão. Taxa de varredura: 0,03 V s^{-1} , pH 3, [GP]: 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$	47
Figura 20: A) Curvas VVL para diferentes concentrações de GP (0,0005-5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$). B) Curva analítica obtida a partir dos dados da Figura 19A. Taxa de varredura: 0,03 V s^{-1} , 0,1 mol L^{-1} PBS (pH 3,0).....	48
Figura 21: Medições realizadas para Ti(5Cu)-NWs/SPE A) no mesmo dia útil e B) em dias diferentes.....	51
Figura 22: Influência de possíveis interferências para (1) GP (2) GP + cloreto de cálcio; (3) GP + cloreto de sódio; (4) GP + ácido ascórbico; (5) GP + BHA; (6) GP + BHT; (7) GP + TBHQ; (8) GP + α -Tocoferol; (9) GP + β -caroteno. Os experimentos foram conduzidos em PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 3,0.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores obtidos pelo ICP-OES para os teores de cobre na amostra.....	32
Tabela 2: Fases cristalinas e parâmetros de rede das amostras de NWs à base de Ti dopados com Cu.....	37
Tabela 3: Tamanho do cristalito (D) e microdeformação (ϵ) das amostras de NWs à base de Ti dopados com Cu.....	38
Tabela 4: Parâmetros obtidos com NWs Cu-baseados em Ti em condições não otimizadas..	43
Tabela 5: Comparação de diferentes métodos para determinação de GP.....	50
Tabela 6: Avaliação da repetibilidade do sensor Ti(5Cu)-NWs/SPE a partir dos dados da figura 20A.....	52
Tabela 7: Avaliação da reprodutibilidade do sensor Ti(5Cu) -NWs/SPE a partir dos dados da figura 20B.....	52
Tabela 8: Estudo de adição e recuperação de GP em amostras de óleo comestível.....	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Compostos fenólicos e antioxidantes	16
3.2 Galato de Propila	19
3.3 Sensores Eletroquímicos.....	21
3.4 Screen-printed electrodes (SPE).....	22
3.5 Nanofios a base de Ti.....	23
3.6 Materiais à base de Ti dopados com Cobre (Cu)	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Reagentes e soluções	28
4.2 Síntese dos NWs baseados em Ti e Ti(XCu)-NWs	28
4.3 Caracterização dos Ti(XCu)-NWs.....	29
4.4 Medições Eletroquímicas e Preparação de Eletrodos	29
4.5 Otimização de Parâmetros Experimentais, Caracterização Analítica e Possíveis interferentes	30
4.6 Preparação de amostras de óleo comestível.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 Caracterização dos NWs baseados em Ti e Ti(Cu)-NWs	32
5.2 Caracterização do SPE modificado com Ti(Cu)-NWs por MEV e avaliação do comportamento voltamétrico na presença de GP	38
5.3 Otimização de Parâmetros Experimentais.....	43
5.3.1 pH	43
5.3.2 Velocidade de varredura.....	45
5.3.3 Eletrólito de suporte	46
5.4 Construção da curva analítica	48
5.5 Avaliação da precisão do sensor proposto	51
5.6 Avaliação da seletividade do sensor proposto	53
5.7 Aplicação em amostras reais.....	53
5. CONCLUSÃO	55
6. REFERÊNCIAS	56

1. INTRODUÇÃO

A química analítica é uma área de extrema relevância tanto para a comunidade científica quanto para o setor socioeconômico. Seu principal objetivo é desenvolver técnicas para análise da composição química de materiais, além de estudar as teorias que fundamentam esses métodos. Devido a sua abrangência e diversidade, ela é fundamental em diversos setores industriais, incluindo o alimentício. Dentre suas aplicações, destaca-se o desenvolvimento de métodos para identificação e quantificação de antioxidantes, contribuindo para a qualidade e segurança dos produtos alimentícios.

Antioxidantes são substâncias capazes de retardar, controlar ou prevenir processos oxidativos (Munteanu e Apetrei, 2021). Esses processos estão associados à deterioração da qualidade dos alimentos e ao desenvolvimento de doenças degenerativas no corpo (Zeb, 2020; Martinello e Mutinelli, 2021). Embora vários antioxidantes sejam encontrados naturalmente nos alimentos, é comum a adição de antioxidantes sintéticos, denominados aditivos alimentares, na indústria alimentícia. Entre esses, os compostos fenólicos, como o galato de propila (GP), destacam-se entre os mais utilizados (Xu et al., 2021). No entanto, apesar de serem eficazes na prolongação da vida útil dos alimentos, a possível toxicidade desses agentes pode ameaçar a saúde humana (Liu e Mabury, 2020; Carochio et al., 2014).

O galato de propila (GP) é um antioxidante sintético utilizado na indústria alimentícia como aditivo (E310) para preservar gorduras, óleos, margarinas e alimentos que contêm gordura, prevenindo a rancificação (Javaheri-Ghezeldizaj et al., 2023; Nguyen et al., 2021). O uso do galato de propila em alimentos é regulamentado por lei em muitos países. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu um limite máximo de 200 mg/kg de GP em óleos e gorduras vegetais na Instrução Normativa (IN) nº 211, de 1º de março de 2023 (ANVISA, 2023).

O Comitê Misto FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares (JECFA) estabelece uma ingestão diária aceitável (IDA) máxima para o GP de 1,4 mg/kg de peso corporal e um limite máximo de 200 mg/kg em alimentos (Scientific, 2014). Dessa forma, a análise de GP em alimentos é essencial para assegurar a conformidade com as regulamentações vigentes e atender aos padrões de controle de qualidade da indústria alimentícia.

O desenvolvimento de novos métodos analíticos para detectar e quantificar antioxidantes continua a ser um desafio significativo. No entanto, com o avanço das tecnologias, métodos de análise cada vez mais eficientes estão sendo desenvolvidos. Entre esses, destacam-se os métodos eletroquímicos, amplamente utilizados para identificar e

quantificar diversas espécies (Sharma e Simsek, 2019). Esses métodos são baseados em processos redox, em que a aplicação de uma diferença de potencial no sistema influencia o processo de oxidação-redução da substância analisada, gerando um sinal elétrico mensurável.

Vários métodos analíticos são usados para determinar GP, incluindo cromatografia líquida de alta eficiência (Sun et al., 2020; Abad-Gil et al., 2022; Saad et al., 2007; He et al., 2016), técnicas fluorescentes (Yang et al., 2023; Chen et al., 2023; Dwiecki et al., 2016) e técnicas quimioluminescentes (Kang et al., 2014). Contudo, a utilização destas técnicas muitas vezes requer investimentos significativos em equipamentos e processos complexos. Nesse sentido, os métodos eletroquímicos se destacam pela sensibilidade, baixo custo, fácil operação e curto tempo de análise para identificação e quantificação de diversos compostos eletroativos (Saeb e Asadpour-Zeynali, 2022; Magdy et al., 2022). No campo da eletroquímica, os sensores eletroquímicos são particularmente proeminentes.

Sensores eletroquímicos são dispositivos que convertem a interação entre a substância a ser analisada (analito) e o receptor na superfície do eletrodo em sinais analíticos mensuráveis através de processos eletroquímicos (Ermiş e Tinkiliç, 2021). Esses dispositivos oferecem diversas vantagens, como capacidade de miniaturização, boa seletividade e sensibilidade. Além disso, eles podem ser modificados quimicamente com diversos materiais, incluindo nanomateriais, para determinar espécies com alta sensibilidade (Neto et al., 2023; Ferreira et al., 2023; Mashhadizadeh et al., 2020; Oghli e Soleymanpour, 2021; Li et al., 2021).

Nanomateriais como os óxidos metálicos têm atraído atenção nos últimos anos devido às suas vantagens, como alta porosidade e propriedades físicas e químicas especiais (Agnihotri e Varghese, 2021). Entre os diferentes óxidos usados para aplicações de detecção, vários nanomateriais inovadores à base de Titânio (Ti) têm sido empregados em diversas aplicações de sensores (Ruíz-Ramírez et al., 2020; Mehmandoust et al., 2021; Bai e Zhou, 2014; Chen et al., 2021). O desempenho eletrocatalítico desses materiais pode ser melhorado pela dopagem/modificação com metais de transição como ferro (Fe), prata (Ag) e cobre (Cu) (Tian et al., 2018; Chang et al., 2022; Kusior et al., 2020).

Entre eles, o cobre se apresenta como um material relativamente barato e um excelente condutor elétrico, por isso a integração de Cu ao Ti melhora significativamente a condutividade elétrica dos sensores, facilitando processos de transferência de elétrons mais eficientes, essenciais para uma detecção eletroquímica de alto desempenho (Tobaldi et al., 2020; Nassef et al., 2023; Sohoulí et al., 2020). Ainda, as propriedades catalíticas do Cu podem melhorar a sensibilidade e especificidade geral dos sensores quando integrados racionalmente com outros materiais (Sivakumar et al., 2022). Além disso, a estabilidade e durabilidade dos sensores

baseados em Ti podem ser melhoradas quando modificados com Cu, prolongando a vida útil operacional dos sensores e garantindo desempenho consistente sob condições adversas (Kumar e Sinha, 2023). A eficiência desses sistemas pode ser aprimorada pelo ajuste da forma, do tamanho e da composição dos nanomateriais (Ramya et al., 2022).

Neste contexto, os nanofios (NWs) têm atraído atenção devido às suas propriedades únicas como alta razão superfície-volume, propriedades de transporte de elétrons ajustáveis devido ao efeito de confinamento quântico, e potenciais aplicações, com suas propriedades sendo controladas com precisão através da manipulação das condições de síntese e técnicas de dopagem (Yogeswaran e Chen, 2008). Optar por não usar estabilizadores durante a síntese de nanoestruturas leva a superfícies mais limpas, essenciais para atingir alto desempenho (Pu et al., 2022). A ausência de impurezas evita obstruções nas superfícies das nanoestruturas, aumentando a sensibilidade e a seletividade. A obtenção de nanoestruturas sem estabilizadores também torna o processo de síntese mais econômico, eliminando a necessidade de etapas de purificação caras e demoradas (Coutinho et al., 2023). Além disso, é ecologicamente correto, reduzindo o uso de produtos químicos.

Portanto, considerando o potencial risco do GP à saúde e a necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos mais eficientes e sensíveis, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um sensor eletroquímico empregando NWs à base de Ti dopado com Cu como modificador para detecção de GP em amostras de óleo comestível.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um sensor eletroquímico empregando nanofios à base de Ti dopado com Cu para detecção de galato de propila em amostras de óleo comestível. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os nanofios à base de Ti dopado com Cu empregando Microscopia Eletrônica de Varredura, EDS, ICP-OES, Difração de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Modificar o SPE com os nanofios à base de Ti dopado com Cu e avaliar a resposta do material frente ao GP.
- Avaliar a resposta do sensor proposto frente a diferentes porcentagens de Cu.
- Avaliar e otimizar os parâmetros operacionais e experimentais para determinação de GP.
- Construir a curva analítica referente ao analito e avaliar o efeito de possíveis interferentes sobre a resposta do sensor frente ao analito estudado, bem como verificar a estabilidade, repetibilidade e seletividade do sensor proposto.
- Aplicar o sensor desenvolvido em amostras de óleo comestível e avaliar a exatidão do método proposto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compostos fenólicos e antioxidantes

Do ponto de vista químico, compostos fenólicos são substâncias que contêm um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila. Existem aproximadamente cinco mil tipos diferentes de fenóis, que variam desde os fenólicos simples, como os ácidos fenólicos, até compostos mais complexos, como os taninos (Alara et al., 2021). Esses compostos estão presentes em quase todos os alimentos de origem vegetal e seus subprodutos. Alimentos com alta concentração desses compostos incluem cebola, chá, vinho tinto, cacau e azeite de oliva virgem, entre outros.

Os compostos fenólicos influenciam a qualidade, aceitabilidade e estabilidade dos alimentos, funcionando como corantes, antioxidantes e agentes de sabor (Lama-Munoz e Contreras, 2022; Rocchetti et al., 2022). Eles são amplamente usados como conservantes alimentares para retardar processos oxidativos, sendo eficazes na neutralização de radicais livres, o que os torna excelentes na prevenção da auto-oxidação.

A oxidação é o processo pelo qual uma molécula, átomo ou íon perde elétrons ou aumenta seu estado de oxidação. No contexto biológico, é definida como a transferência de elétrons de um átomo para outro e é fundamental para a vida aeróbica e o metabolismo, uma vez que o oxigênio atua como o aceptor final de elétrons no sistema de fluxo de elétrons que gera energia na forma de ATP (Davies, 1995; Jones, 2008). No entanto, problemas podem ocorrer quando o fluxo de elétrons é interrompido, resultando na formação de radicais livres. Radicais livres são átomos, moléculas ou íons com elétrons desemparelhados em sua camada de valência. Eles podem ter carga positiva, negativa ou neutra, e, exceto em alguns casos, os elétrons desemparelhados tornam esses radicais altamente reativos quimicamente (Gülçin e Beydemir, 2013; Choe e Min, 2009; Jones, 2008; et al., 2019).

Assim, antioxidantes são substâncias encontradas em alimentos ou no corpo humano em pequenas quantidades que podem retardar, controlar ou prevenir processos oxidativos (Munteanu e Apetrei, 2021; Gulci, 2020). Esses processos estão ligados à deterioração da qualidade dos alimentos e ao desenvolvimento e progressão de doenças degenerativas no organismo (Zeb, 2020).

Antioxidantes podem ser classificados como primários ou secundários, com base em seu mecanismo de ação. Antioxidantes primários atuam interrompendo a reação em cadeia ao doar hidrogênio (1) ou doar elétrons (2) para os radicais livres, transformando-os em produtos termodinamicamente estáveis. Eles também podem reagir diretamente com os

radicais livres, formando complexos lipídio-antioxidante que podem interagir com outros radicais livres (Nimse e Pal et al., 2015). Os mecanismos dos antioxidantes primários seguem as reações abaixo (Badhani et al., 2015):

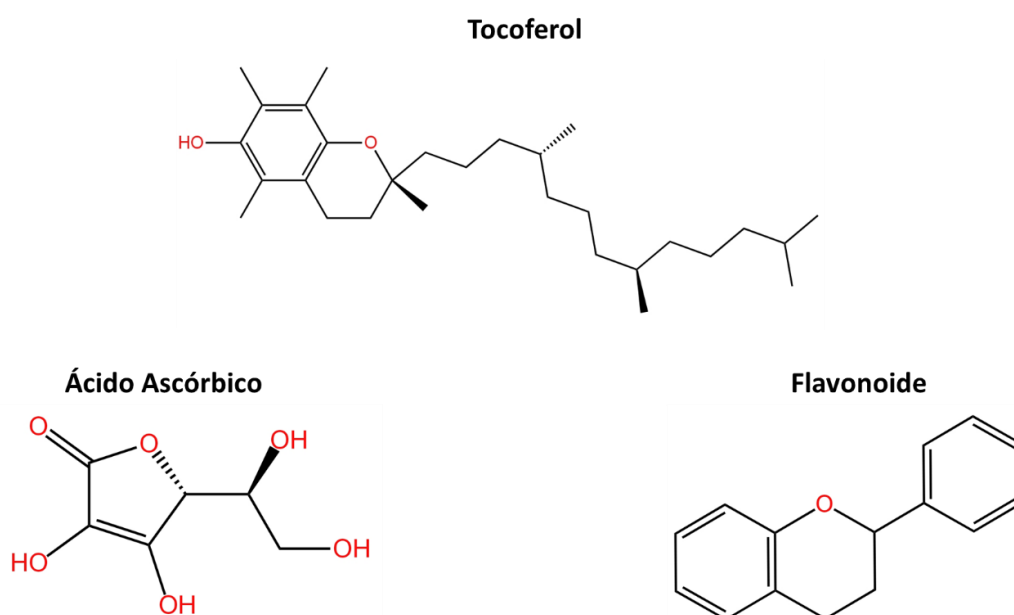


Onde, R=Radical e ArOH=Antioxidante

Os antioxidantes secundários desempenham um papel crucial na redução de espécies reativas ao complexar metais, sequestrar oxigênio, decompor hidroperóxidos para formar espécies não-radicaais, absorver radiação ultravioleta ou desativar oxigênio singlete (Maisuthisakul et al., 2007; Decker, 2002). Além disso, esses compostos podem ser classificados conforme sua origem, em naturais ou sintéticos.

Antioxidantes naturais ocorrem espontaneamente nos alimentos. Eles são encontrados em alta concentração em cereais, vegetais, frutas, sementes oleaginosas, legumes, produtos de cacau, bebidas como chá, café, vinho tinto, cerveja e sucos de frutas, além de ervas e especiarias (Parcheta et al., 2021; Romola et al., 2021). Exemplos incluem o ácido ascórbico (vitamina C), os tocoferóis (vitamina E) e os flavonoides. Suas estruturas podem ser observadas na Figura 1.

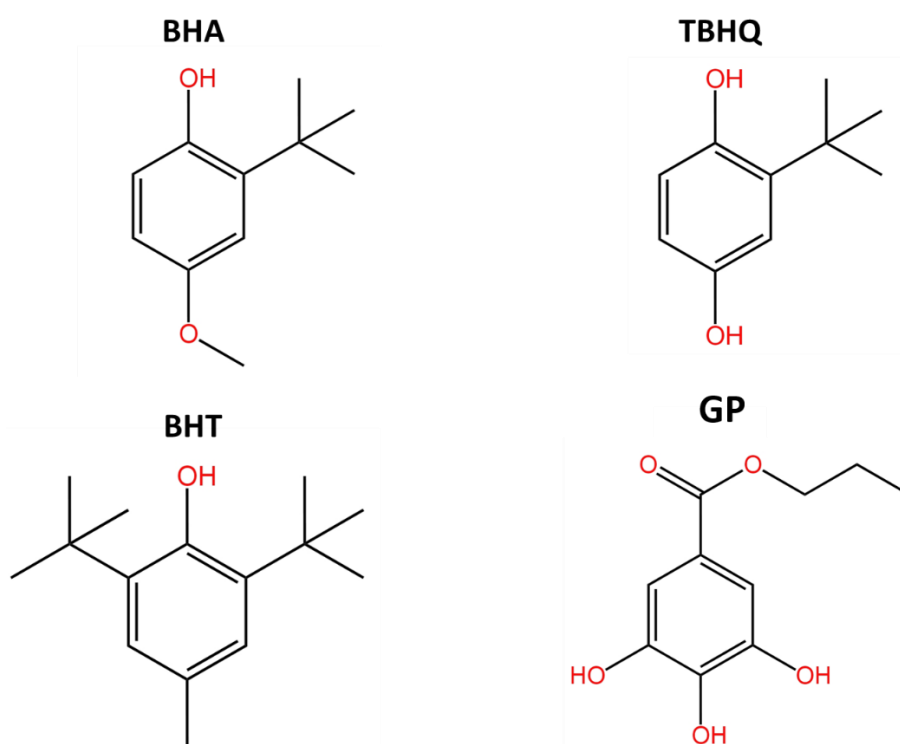
Figura 1: Estrutura dos principais antioxidantes naturais.



Fonte: Autor.

Os antioxidantes sintéticos são compostos quimicamente elaborados que não ocorrem naturalmente. Eles são adicionados aos alimentos como conservantes para prevenir a oxidação lipídica. Devido à instabilidade dos antioxidantes naturais, diversos antioxidantes sintéticos são utilizados para estabilizar gorduras e óleos (Atta et al., 2017; Xu et al., 2021). Entre os mais utilizados estão o hidroxianisol butilado (BHA), a terc-butil-hidroquinona (TBHQ), o hidroxitolueno butilado (BHT) e o galato de propila (GP), cujas estruturas podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2: Estrutura dos principais antioxidantes sintéticos.



Fonte: Autor.

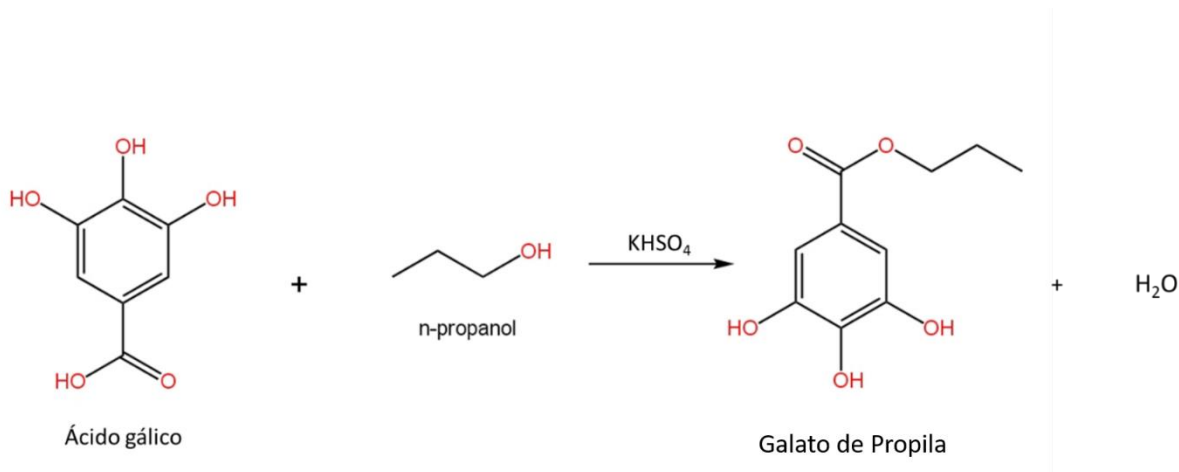
Na indústria alimentícia, é comum a adição de antioxidantes sintéticos, conhecidos como aditivos alimentares. Eles são incorporados aos alimentos para resistir a diversos tratamentos e condições, além de prolongar a vida útil dos produtos devido à sua acessibilidade e eficácia aprimorada (Gulcin, 2020; Parcheta et al., 2021). No entanto, apesar de sua eficácia em prolongar a durabilidade dos alimentos, a possível toxicidade desses agentes pode representar um risco para a saúde humana (Liu e Mabury, 2020; Carocho et al., 2014). Entre os antioxidantes mais utilizados, destaca-se o Galato de propila (Xu et al., 2021).

3.2 Galato de propila

O galato de propila (GP), também conhecido como 3,4,5-tri-hidroxi-benzoato de propila, é um antioxidante sintético que se apresenta como um sólido cristalino branco, com massa molecular de 212,21 g/mol. Sua estrutura química envolve um anel fenólico, geralmente substituído na posição orto por substituintes de cadeia longa, como mostrado na Figura 2 (Wang et al., 2021). Esse composto tem sido utilizado desde 1948 como aditivo alimentar, além de ser empregado em revestimentos e embalagens. Sua principal função é evitar a peroxidação lipídica, contribuindo também para a manutenção das propriedades organolépticas, frescor, aroma e cor dos alimentos (Carocho et al., 2018).

O GP é obtido pela esterificação do ácido gálico com *n*-propanol, em uma faixa de temperatura entre 100°C e 180°C. A reação é catalisada por ácidos fortes, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido *p*-tolueno sulfônico, conforme ilustrado na Figura 3. A água gerada durante a reação é removida por destilação azeotrópica com o álcool alquílico não reagido. Após a reação, o produto é isolado e purificado por cristalização. Os cristais resultantes são lavados e recristalizados para eliminar impurezas, sendo o produto final seco, peneirado e embalado (Efesa, 2014; Dolatabadi e Kashanian, 2010).

Figura 3: Preparo do galato de propila a partir de ácido gálico e *n*-propanol.

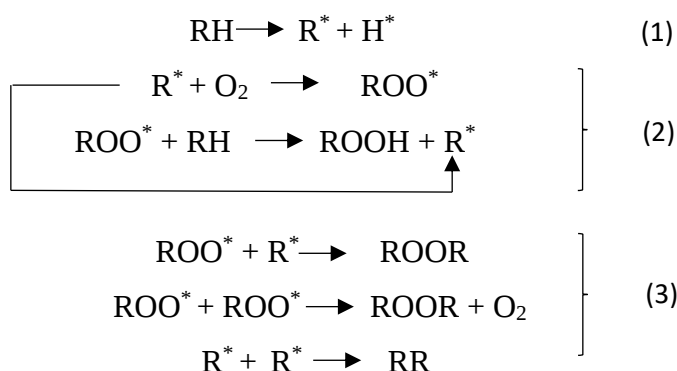


Fonte: Nguyen et al., 2021. Adaptado pelo autor.

O Galato de Propila (GP) é utilizado na indústria alimentícia como aditivo (E310) para preservar gorduras, óleos e alimentos que contêm gordura, prevenindo o surgimento de ranço (Javaheri-Ghezeldizaj et al., 2023; Nguyen et al., 2021). Assim, o GP atua como um antioxidante ativo em óleos vegetais, como óleo de soja e óleo de girassol.

Os óleos são substâncias insolúveis em água, provenientes de fontes animais ou vegetais, compostos predominantemente por triglicerídeos, que são produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos. Os óleos vegetais são majoritariamente formados por triacilgliceróis e geralmente contêm altos níveis de ácidos graxos poli-insaturados. Além desses, podem incluir lipídios formados durante o processamento, como mono e diacilgliceróis e ácidos graxos livres, bem como pequenas quantidades de esteróis, tocoferóis, tocotrienóis, pigmentos e metais de transição (Aluyor e Ori-jesu, 2008; Rafiq et al., 2015).

Auto-oxidação é o principal mecanismo de oxidação em óleos e gorduras. Farmer et al. (1942) propuseram uma sequência de reações para explicar o processo de auto-oxidação dos lipídios. Como pode ser observado, a auto-oxidação está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:



Onde RH=ácido graxo insaturado; R^* = radical livre; ROO^* = radical peróxido e ROOH = radical hidroperóxido

1. Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor.

2. Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico

3. Término – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (Ramalho et al, 2006).

A deterioração lipídica é a principal causa da formação de compostos que conferem aromas e sabores indesejáveis, levando à rejeição de alimentos lipídicos e comprometendo a qualidade físico-química, nutricional e sensorial dos produtos. A oxidação lipídica é

influenciada por diversos fatores, incluindo a composição de ácidos graxos, temperatura, tempo de armazenamento, luz, presença de metais de dupla valência e, especialmente, a presença de oxigênio. Para retardar esse processo oxidativo, é essencial controlar esses fatores (Ravelli, 2007; dos Santos et al., 2018).

3.3 Sensores Eletroquímicos

Nesse contexto, o GP é um antioxidante amplamente utilizado para retardar esses processos oxidativos, e seu uso em óleos e gorduras é regulamentado por lei em muitos países. No Brasil, a instrução normativa (IN) nº 211, 1º de março de 2023 – da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece um limite máximo de 200 mg/kg de GP em óleos e gorduras vegetais. O Comitê Misto FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares (JECFA) recomenda uma ingestão diária máxima aceitável (IDA) de GP de 1,4 mg/kg (miligrama de aditivo por quilograma de peso corporal) e um teor máximo de 200 mg/kg nos alimentos (Scientific, 2014).

Portanto, a análise de GP em alimentos é essencial para assegurar a conformidade com as normas legais, além de atender aos padrões de controle de qualidade nas empresas do setor alimentício. Vários métodos analíticos são usados para determinar GP, incluindo cromatografia líquida de alta eficiência (Sun et al., 2020; Abad-Gil et al., 2022), técnicas fluorescentes (Yang et al., 2023; Chen et al., 2023) e técnicas quimioluminescentes (Kang et al., 2014). Contudo, a utilização dessas técnicas muitas vezes requer investimentos significativos em equipamentos e processos complexos.

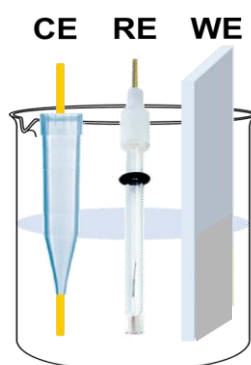
Nesse sentido, os métodos eletroquímicos se destacam pela sensibilidade, baixo custo, fácil operação e curto tempo de análise para a identificação e quantificação de diversos compostos eletroativos (Saeb e Asadpour-Zeynali, 2022; Magdy et al., 2023). No campo da eletroquímica, os sensores eletroquímicos são particularmente proeminentes.

Sensores são dispositivos que transformam a interação entre o analito e o receptor na superfície do eletrodo em sinais analíticos mensuráveis, utilizando processos químicos (Ermiş e Tinkiliç, 2021). Em sua maioria, um sensor é constituído por duas unidades funcionais essenciais: um receptor e um transdutor físico-químico. Os receptores podem variar desde superfícies ativadas ou dopadas até (macro)moléculas complexas que estabelecem interações altamente específicas com o analito. O receptor interage com o analito e converte o evento de reconhecimento em um sinal de saída predefinido. Se o receptor for de origem biológica (como DNA, anticorpos ou enzimas), o dispositivo é denominado biossensor.

Já o transdutor é responsável por converter o sinal gerado pela interação entre o receptor e o analito em um valor legível. Dependendo do tipo de transdutor utilizado, o monitoramento dos eventos de reconhecimento pode ser realizado por diferentes métodos, como óptico, gravimétrico ou eletroquímico (Baranwal et al., 2022). Os sensores eletroquímicos são amplamente empregados devido a suas diversas vantagens, como baixo custo, capacidade de miniaturização, boa seletividade e sensibilidade. O princípio inerente é que uma ou mais reações químicas acabam por produzir ou utilizar íons e/ou elétrons, provocando alterações nas propriedades elétricas das amostras (Montês, 2015).

Estes sensores geralmente compõem-se de um sistema com dois ou três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (RE), constituindo a chamada célula eletroquímica, conforme representado na Figura 4.

Figura 4: Representação de uma célula eletroquímica com três eletrodos.



Fonte: Autor.

Este sistema baseia-se na passagem de corrente do eletrodo de trabalho (onde ocorre a reação eletroquímica) para o eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência serve como um ponto de potencial constante e conhecido. Diversos tipos de eletrodos de trabalho são utilizados neste sistema, incluindo: Eletrodo de carbono vítreo; Eletrodo de estanho dopado com flúor; Eletrodo de diamante dopado com boro. Além disso, os eletrodos serigrafados impressos (SPE) destacam-se pela sua miniaturização e versatilidade.

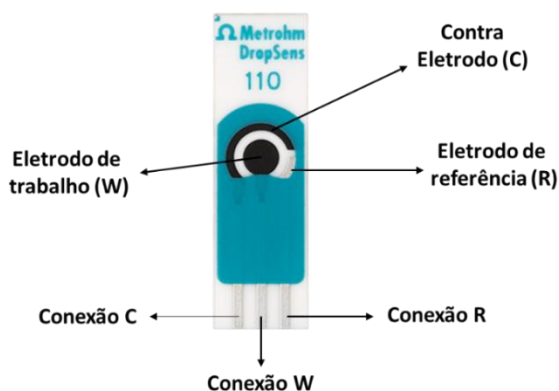
3.4 Screen-printed electrodes (SPE)

A introdução dos eletrodos serigrafados (SPEs) ocorreu na década de 1990. Em comparação com os eletrodos tradicionais, os SPEs são notáveis por serem descartáveis, terem um design flexível e serem miniaturizados, o que os torna adequados para análises no local. Recentemente, a nanotecnologia e o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação têm

aprimorado as características eletroanalíticas dos SPEs. (Wang et al., 2022; Beitollahi et al., 2020).

Os SPEs são ferramentas que integram a célula eletroquímica convencional em um único dispositivo e podem ser projetados de diferentes formas e fabricados com diferentes materiais. Esses dispositivos podem apresentar o apenas o eletrodo de trabalho (WE) obrigatoriamente em conjunto com um eletrodo de referência (RE) e caso necessário, um contra-eletrodo (CE), todos em um mesmo dispositivo como pode ser observado na Figura 5. Os SPEs são empregados imersos em um eletrólito de suporte com volume suficiente para cobrir a superfície ativa do eletrodo.

Figura 5: Ilustração do eletrodo impresso modelo DropSens 110.



Fonte: DropSens, 2010. Adaptado pelo autor.

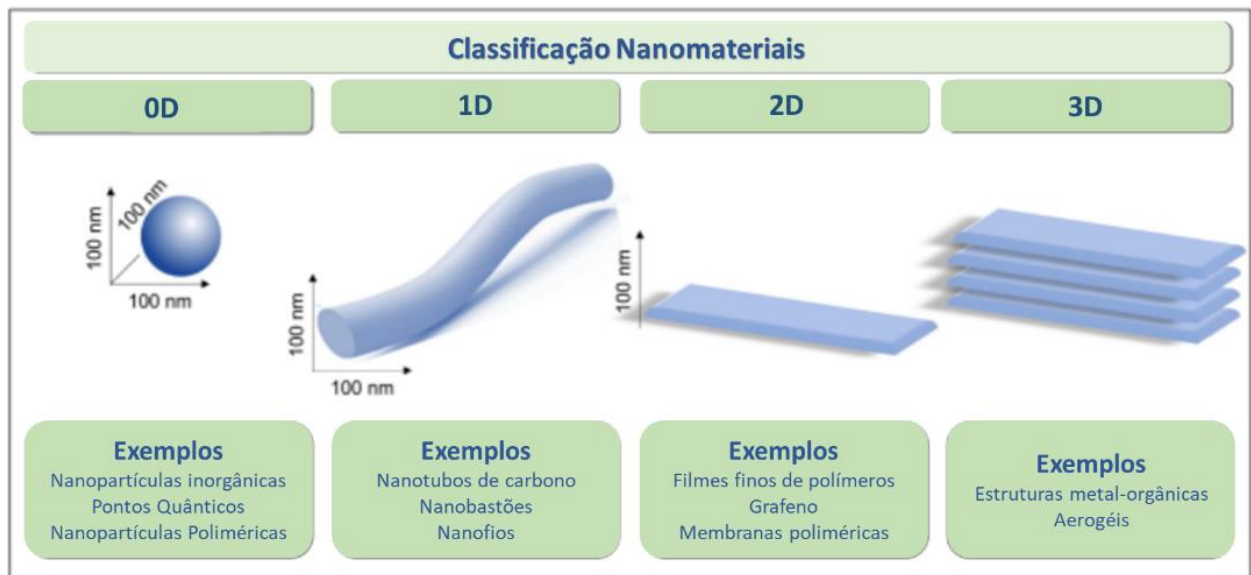
Os eletrodos serigrafados oferecem várias vantagens em relação aos eletrodos convencionais, como a capacidade de operar com volumes reduzidos, o que possibilita o desenvolvimento de sensores reprodutíveis, precisos e sensíveis. Recentemente, o uso dos SPEs tem se expandido para criar novas plataformas de detecção eletroquímica e aprimorar seu desempenho, graças ao baixo custo, facilidade e rapidez na produção em massa desses dispositivos, utilizando tecnologia de filme espesso (Taleat et al., 2014). Ainda, esses eletrodos podem ser modificados quimicamente com diversos materiais, incluindo nanomateriais ou nanofios, para determinar espécies com alta sensibilidade (Neto et al., 2023; Ferreira et al., 2023).

3.5 Nanofios a base de Ti

A nanotecnologia vem permitindo avanços revolucionários em diversas áreas que vão desde eletrônica, optoeletrônica e energia, até assistência médica. Dentre tais avanços estão os

materiais em nanoescala e os nanodispositivos que ganham destaque nessas áreas de aplicação (Lieber e Wang, 2007). Os nanomateriais são estruturas que possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1 – 100 nm) e podem ser classificados com base na dimensão do material conforme ilustrado na Figura 6 (Baig et al., 22021; Sanfelice et al., 2022).

Figura 6: Representação da classificação dos nanomateriais.



Fonte: Sanfelice et al., 2022. Adpatado pelo autor.

Nanofios (NWs) são uma classe significativa de nanoestruturas unidimensionais (1D) que estão na vanguarda da nanociência e nanotecnologia. Esses nanofios são tipicamente anisotrópicos, com diâmetros pequenos e com uma alta relação superfície-volume (Dresselhaus et al., 2010; Hsu et al., 2023).

Esses nanomateriais podem ser sintetizados como cristais únicos, com todos os parâmetros-chave controlados durante o crescimento, incluindo composição química, diâmetro, comprimento, dopagem, direção de crescimento e, possivelmente, a superfície. Assim, representam uma das classes mais bem definidas e controladas em escala nanométrica, especialmente quando comparados a nanotubos de carbono. (Lieber e Wang, 2007; Lu e Lieber, 2006). Existem diferentes tipos de nanofios em termos de materiais, incluindo nanofios metálicos como níquel, platina, ouro ou várias ligas de base metálica (Jiu e Suganuma, 2016; Chala et al., 2020) semicondutores como Si (Raman et al., 2023) e TiO_2 (Stroe et al., 2023).

Vários trabalhos inovadores baseados em Ti apresentando novas composições e estruturas têm sido empregados em diversas aplicações de sensores. Nesse sentido, descrever-se-á alguns desses trabalhos relatados na literatura:

Ramgir et al (2020) desenvolveram um sensor de NO_2 baseado em nanofios de heteroestrutura de TiO_2/ZnO . Estudos de XPS indicaram que o Ti está presente na forma de TiO_2 na superfície de NWs. O sensor apresentou uma resposta estável para o período de medição de mais de 70 dias e um mecanismo de detecção foi estabelecido com base nos resultados das características de detecção, fotoluminescência, espectroscopia de fotoelétrons de raios X e estudos de sonda Kelvin. Os resultados indicaram que o filme de heteroestrutura TiO_2/ZnO NW é altamente sensível e seletivo em relação ao NO_2 .

Khan et al (2020) desenvolveram um sensor para O_2 sensível e confiável baseado em NWs de TiO_2/GaN que foi fabricado e operado sob radiação UV em temperatura ambiente. Os desempenhos de detecção dos sensores com várias espessuras de filme de TiO_2 (0, 2, 5, 10 nm) foram investigados sistematicamente. Os resultados experimentais mostram que quando a espessura do TiO_2 é de 5 nm, a resposta de O_2 atinge o máximo. Além disso, a resposta do sensor sob iluminação UV em diferentes comprimentos de onda também foi medida. A repetibilidade, seletividade e estabilidade de longo prazo do sensor foram avaliadas, e o mecanismo básico de detecção de O_2 de NWs de TiO_2/GaN sob iluminação UV foi discutido. Além disso, o sensor tem boa repetibilidade, seletividade e estabilidade de longo prazo, portanto, tem uma ampla aplicação no campo de detecção de O_2 .

Zhu e Huang (2024) desenvolveram e caracterizaram uma nanoestrutura híbrida CuO-TiO_2 para detecção de cloridrato de donepezila (DZ), um medicamento crucial para o tratamento da doença de Alzheimer. O sensor mostrou características de desempenho aprimoradas com um limite de quantificação computado de $0,211 \mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $0,063 \mu\text{mol L}^{-1}$. Essas qualidades incluíram estabilidade, seletividade e sensibilidade aprimoradas. O processo de fabricação demonstrou repetibilidade, com um desvio padrão relativo de 4,27%. Após 10 leituras sucessivas, o sensor manteve 95% de sua resposta inicial, demonstrando sua estabilidade de longo prazo. Notavelmente, o sensor atingiu uma taxa de recuperação notável de 97,00–99,41% e uma faixa de desvio padrão relativo adequada de 3,29–4,71%.

A atividade fotocatalítica dos materiais à base de Ti é grandemente influenciada por sua estrutura cristalina, tamanho de partícula/grão, cristalinidade, área de superfície e porosidade. A redução do tamanho das partículas de Ti para a escala nanométrica aumenta sua atividade catalítica. Além disso, várias técnicas têm sido empregadas para aumentar sua atividade, como a dopagem com elementos não metálicos ou metálicos, como por exemplo o Cobre (Bensouici et al., 2017)

3.6 Materiais à base de Ti dopados com Cobre (Cu)

O cobre é um metal de transição comum amplamente encontrado na natureza e considerado um metal pesado apresentando características como ductibilidade, maleabilidade e coloração avermelhada. Este elemento é extremamente útil e tem sido muito empregado na obtenção de ligas metálicas, desde os tempos antigos, também como condutores de eletricidade, e na confecção de moedas e em obras de artes (Rodrigues et al., 2012).

No campo da eletroquímica, este metal é amplamente empregado devido a diversas características como alta condutividade e bom custo-benefício. Ainda, a dopagem de Ti com cobre é muito relatada na literatura nos mais diversos campos, como aplicações fotocatalíticas e construção de sensores. A seguir são descritos alguns desses trabalhos:

Takij et al (2018) relataram a construção de um sensor baseado no nanocompósito Cu/TiO₂ (Cu/ /TiO₂/GCE) para detectar metildopa por voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso (DPV). Comparado com GCE nua, o Cu/TiO₂/GCE exibiu boa atividade eletroquímica para a oxidação de metildopa. Usando a técnica DPV, a curva de calibração para metildopa apresentou uma faixa de concentração de 0,5–800,0 μmol^{-1} e o limite de detecção foi calculado em 0,23 μmol^{-1} . Além disso, o sensor eletroquímico preparado de Cu/TiO₂/GCE demonstrou uma viabilidade prática em comprimidos de metildopa e na análise de amostras de urina.

Bhattacharyya et al (2022) apresentaram fotocatalisadores de TiO₂ dopados com Cu sintetizados pelo método sol-gel e caracterizados usando várias técnicas para redução fotocatalítica de CO₂ sob condições ambientais. Esses fotocatalisadores converteram a mistura reagente de CO₂ seletivamente em metano e oxigênio sob irradiação visível sem o uso de qualquer agente de sacrifício. O dopante de Cu reduziu consideravelmente a banda proibida de TiO₂, tornando viável para TiO₂ dopado absorver luz na região visível. Os materiais de TiO₂ dopados com Cu foram muito superiores em comparação com TiO₂ anatase para a redução de CO₂ para CH₄, e a menor concentração de dopagem (Cu-1%) na rede de TiO₂ mostra a produção máxima de CH₄, enquanto a maior dopagem (Cu-10%) mostra a menor atividade. As espécies de Cu¹⁺ de superfície eletronegativa juntamente com as vacâncias de O parecem desempenhar o papel mais importante na redução fotocatalítica de CO₂ para CH₄.

Hampel et al (2020) sintetizaram nanopartículas de cobre que foram depositadas na superfície de duas diferentes titânias comerciais Evonik Aeroxide P25(89% anatase e 11% fotocatalisador de rutilo — abreviado como P25) e anatase. Durante a síntese, a concentração de cobre foi sistematicamente variada (0,5%, 1,0%, 1,5%, 5,0% e 10% em peso) para otimizar a composição composta. A atividade fotocatalítica foi avaliada sob luz UV, usando alaranjado

de metila e rodamina B como modelo e cetoprofeno como poluente real. Para a capacidade de produção de hidrogênio, ácido oxálico foi usado como agente de sacrifício. O aumento da concentração de cobre favoreceu a atividade fotocatalítica para a degradação do alaranjado de metila no caso de compósitos baseados em anatase. Para a degradação da solução de Rodamina B, 1,5% de nanopartículas de cobre foi o mais adequado. Quando a capacidade de produção de hidrogênio foi avaliada, os compósitos baseados em P25 mostraram maior desempenho do que os baseados em anatase.

Como exposto, nota-se que a integração de Cu ao Ti melhora significativamente sua resposta catalítica e eletroquímica. Assim, o presente trabalho relatou os efeitos de diferentes adições de Cu nas propriedades eletroquímicas e físicas de NWs baseados em Ti e avaliou seu potencial como materiais ativos em aplicações de sensores, especificamente para detectar GP.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Fosfato monopotássico, fosfato dissódico, cloreto de potássio, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido bórico, hidróxido de sódio, etanol, ácido clorídrico, cloreto de sódio, cloreto de cálcio foram obtidos da Isofar-Indústria de Comércios e Produtos Químicos Ltda (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil). Ferricianeto de potássio, galato de propila, TBHQ (Tert-butilhidroquinona), BHA (hidroxianisol butilado), BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), Nafion®, α -Tocoferol e β -caroteno foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). O TiO_2 de grau analítico (P25, ReagentPlus, $\geq 99,5\%$) foi adquirido da Sigma – Aldrich. O tampão McIlvaine foi preparado a partir de uma solução de fosfato dissódico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ajustado com ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O tampão Britton-Robson foi preparado a partir de uma mistura de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, todos na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e depois ajustado com NaOH concentrado. A solução estoque de GP foi preparada diariamente em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Suspensões dos nanofios foram preparadas utilizando 5 mg de cada material, dispersos em 100 μL de água deionizada, a suspensão foi agitada manualmente. Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico.

4.2 Síntese dos NWs baseados em Ti e Ti(XCu)-NWs

A síntese foi obtida através de uma abordagem hidrotérmica (Silva et al., 2020). 1 g de TiO_2 (P25 Degussa) foi disperso em 75 mL de solução aquosa de NaOH 10 mol L^{-1} . Em seguida, a dispersão foi agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente antes de ser transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon. Posteriormente, a autoclave foi aquecida e agitada a 250°C por 72 h; depois, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente. O precipitado resultante foi introduzido em 500 mL de solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e agitado, em seguida a suspensão foi submetida à centrifugação, produzindo um sólido através da decantação do sobrenadante. Este processo de lavagem com HCl foi repetido várias vezes. Após o tratamento com HCl, o sólido foi posteriormente lavado com água através de sucessivas centrifugações e rodadas de remoção do sobrenadante para atingir um pH neutro. O material obtido foi submetido a tratamento térmico em atmosfera de ar a 400°C por 2 h para produzir nanofios à base de Ti. O mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar nanofios à base de Ti dopados com Cu com composições variadas de Cu. Assim, foi empregada

a mesma quantidade do P25 Degussa, no entanto, diferentes quantidades de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram incorporados individualmente ao sistema, visando 1,0; 2,5 e 5,0% em peso de Cu.

4.3 Caracterização dos Ti(XCu)-NWs

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais antes da modificação do eletrodo foram obtidas usando um microscópio modelo EVO HD (Zeiss, Jena, Alemanha). As imagens de MEV de eletrodos SPE não modificados e modificados foram realizadas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 200 FEG. Para as análises, as amostras foram colocadas em um toco de carbono. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura (STEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram adquiridas usando um microscópio JEOL JEM 2100F (JEOL, Tóquio, Japão) operado a 200 kV; as amostras foram lançadas em uma grade de Cu para avaliação. Padrões de Difração de Raios X em Pó (DRX) foram obtidos com um difratômetro D2 Phaser (Bruker, Massachusetts, EUA) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha 1$ em um comprimento de onda de 1,5406 Å. O teor de Cu foi determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) utilizando equipamento Spectro Arcos (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Alemanha).

4.4 Medições Eletroquímicas e Preparação de Eletrodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato portátil DropSens μStart da DropSens (Oviedo, Espanha), conectado a um computador contendo o software DropView para aquisição de dados. Um eletrodo de carbono serigrafado (SPE) adquirido da DropSens (Oviedo, Espanha) foi empregado como plataforma eletroquímica. O SPE consistia em um eletrodo de trabalho de disco de carbono (4 mm de diâmetro), um eletrodo de pseudo-referência de prata (Ag) e um contra-eletrodo de carbono, todos os três eletrodos na mesma plataforma cerâmica. O SPE foi modificado utilizando 10 μL da dispersão de NWs a base de Ti-Cu e deixado secar em temperatura ambiente. Para melhor fixação do material na superfície do eletrodo foram adicionados 10 μL de solução de Nafion®. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se a voltametria cíclica (CV) e Voltametria de Varredura Linear (VVL), empregando-se uma mistura de 20 μL de tampão fosfato + 20 μL de solução GP como eletrólito de suporte.

Figura 7: Representação ilustrativa das medições eletroquímicas com potenciostato portátil DropSens μ Start conectado a um computador contendo o software DropView.



Fonte: Autor.

4.5 Otimização de Parâmetros Experimentais, Caracterização Analítica e Possíveis interferentes

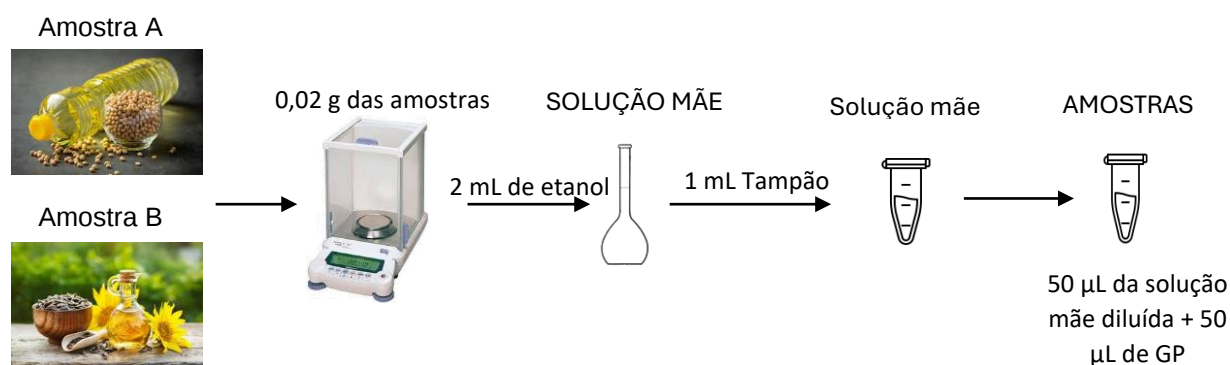
O efeito do pH do eletrólito de suporte foi investigado em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pHs 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. O efeito da velocidade de varredura no sistema também foi investigado variando a velocidade de 0,01 a 0,04 V s⁻¹. Finalmente, o efeito da resposta eletrolítica de suporte foi estudado usando tampão Fosfato, tampão McIlvaine, tampão Britton-Robinson e tampão Citrato. A curva analítica foi construída utilizando 20 μ L de tampão fosfato + 20 μ L de diferentes concentrações de GP, e para cada concentração adicionada à célula contendo o SPE modificado com Ti(XCu)-NWs, o sinal eletroquímico foi medido. Para estudar possíveis interferências, foram testados cloreto de sódio, cloreto de cálcio, ácido ascórbico, BHA, BHT, TBHQ, α -Tocoferol e β -caroteno na proporção de 1:1 em relação ao GP.

4.6 Preparação de amostras de óleo comestível

Para análise de amostras de óleo comestível foram utilizadas duas amostras: óleo de soja (Amostra A) e óleo de girassol (Amostra B), essas amostras foram adquiridas comercialmente e propositalmente não continham GP. Uma massa de 0,02 g de cada amostra foi pesada e

misturada com 2 mL de etanol e depois agitada manualmente (solução mãe) (Lima et al., 2019). Para a realização dos testes, 100 μL da solução mãe foram diluídos em 1 mL de tampão fosfato pH 3. Em seguida, foi preparada uma mistura de 50 μL da solução mãe diluída + 50 μL de GP, e desta mistura, uma alíquota de 20 μL foram retirados e adicionados a 20 μL de tampão fosfato pH 3, como demonstrado na figura 8. Foram testadas concentrações de 50 mg/kg e 100 mg/kg para cada amostra.

Figura 8: Esquema representativo do preparo das amostras de óleo comestível.



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos NWs baseados em Ti e Ti(XCu)-NWs

O preparo dos nanofios (NWs) puros baseados em Ti inicialmente utilizou o Degussa P25 como precursor de óxido de titânio. Este precursor foi escolhido devido ao seu status bem estabelecido como um material comercialmente disponível, consistindo em uma mistura de fases anatase e rutilo de TiO_2 (Ohtani et al., 2010). O processo de síntese envolveu uma abordagem hidrotérmica a 250 °C por 72 horas, onde o Degussa P25 foi colocado sob alta temperatura e pressão em uma solução aquosa de NaOH, um agente de direcionamento de estrutura (Tsunoji et al., 2012). Essa seleção e método de síntese garantem a formação de nanofios com as propriedades desejadas para a aplicação pretendida.

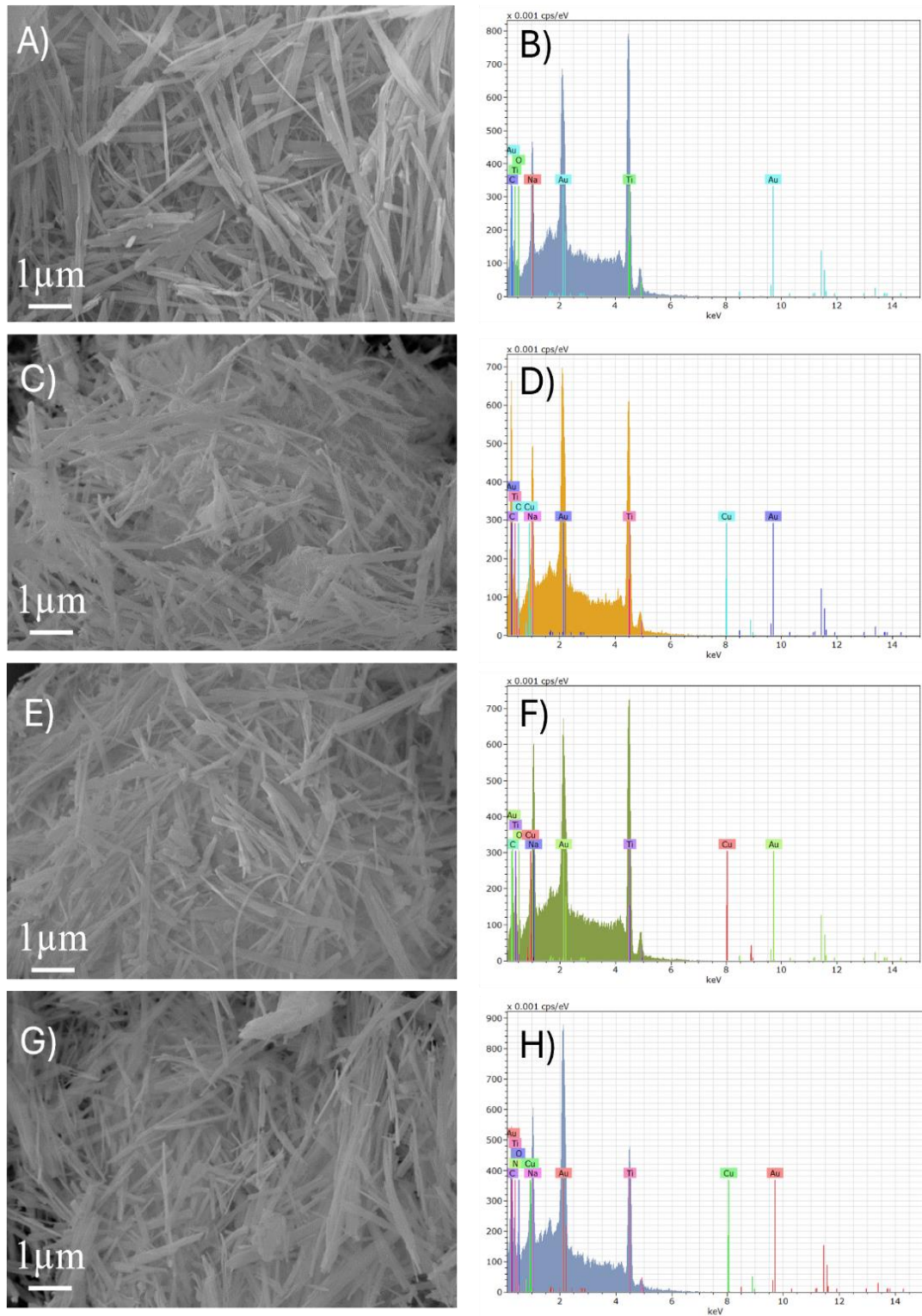
Ao analisar a imagem MEV dos NWs (Figura 9A) baseados em Ti, é evidente que a morfologia desejada foi alcançada. Conforme ilustrado na Figura 9B, a análise EDS confirmou a presença de Ti e O no material. Além disso, Na, C e Au estão disponíveis. O teor de Na é atribuído a resíduos do agente direcionador de estrutura, enquanto o Au é associado ao revestimento aplicado à amostra para geração de imagens MEV. Na etapa subsequente, modificou-se a síntese introduzindo quantidades variáveis de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, com quantidades de cobre selecionadas para atingir porcentagens de 1,0, 2,5 e 5,0% em peso de Cu. Aplicando a técnica ICP-OES, os teores de Cu ficaram próximos do esperado, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores obtidos pelo ICP-OES para os teores de cobre na amostra.

Amostra	%Cu
Ti(1Cu)-NWs	0,98
Ti(2,5Cu)-NWs	2,50
Ti(5Cu)-NWs	4,95

Assim, as amostras foram designadas como Ti(XCu)-NWs/SPE, onde X é a porcentagem de cobre incorporada em cada material ($X = 1,0, 2,5$ e $5,0\%$), como Ti(5Cu)-NWs/SPE. Passando para as análises das amostras modificadas com Cu (Figura 9C, E, G), pode-se notar que as imagens MEV de todos os materiais nessa ampliação são semelhantes aos NWs à base de Ti não modificadas. Além disso, suas análises de EDS (Figura 9D, F, H) mostram os mesmos elementos da amostra anterior, exceto pela presença de Cu.

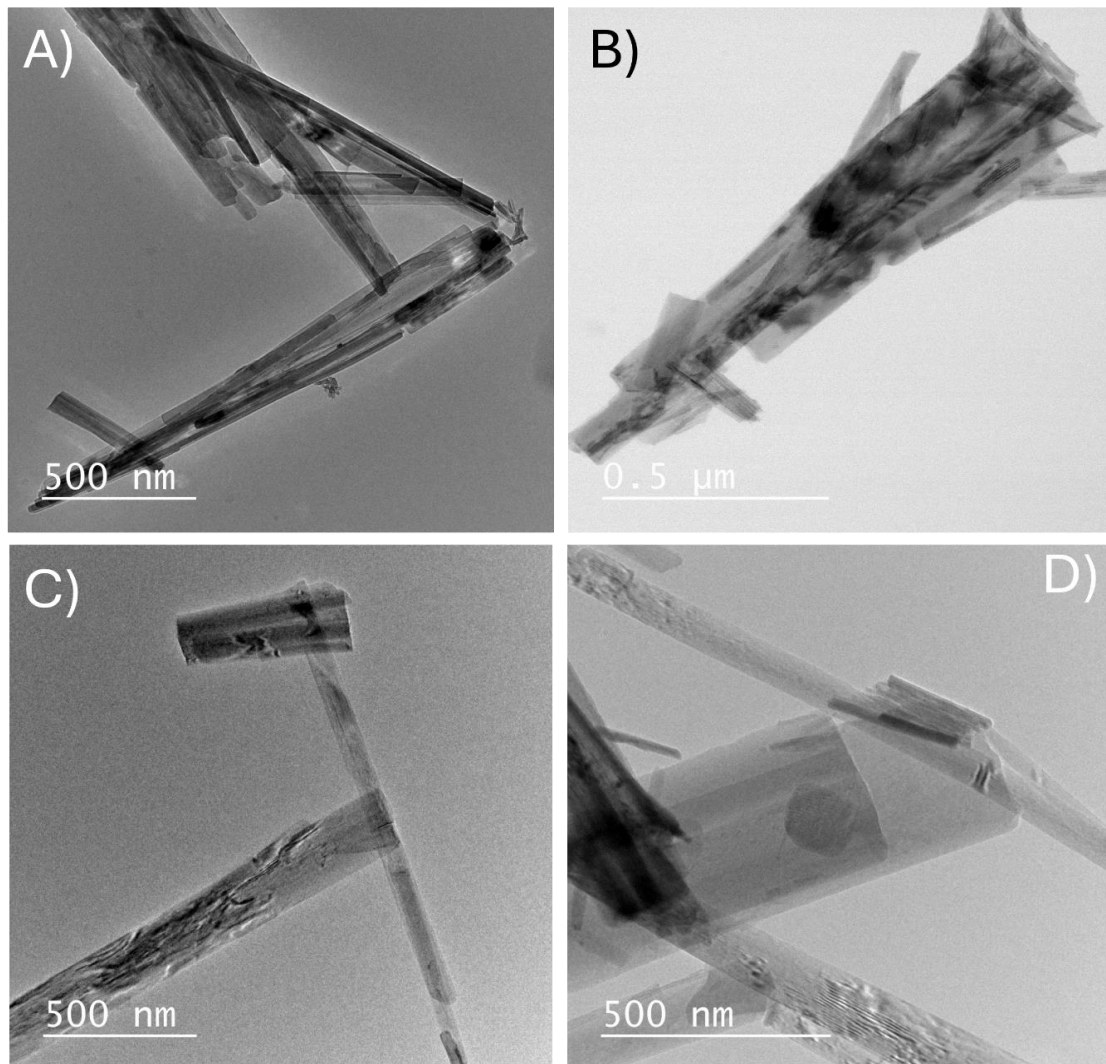
Figura 9: Imagem MEV de A) amostras de NWs à base de Ti e NWs à base de Ti modificados com Cu com C) 1,0, E) 2,5 e G) 5,0% em peso de Cu. Análises de EDS de B) amostras de NWs à base de Ti não modificados e modificados com Cu com D) 1,0, F) 2,5 e H) 5,0% em peso de Cu.



Fonte: Autor.

A Figura 10 mostra a morfologia de NWs à base de Ti não modificados e modificados com quantidades variáveis de Cu. A Figura 10A exibe os NWs à base de Ti não modificados, mostrando uma morfologia limpa e reta com uma estrutura uniforme. A Figura 10B demonstra os Ti(1Cu)-NWs na qual é possível observar as regiões escuras devido à superposição de vários NWs. Nas Figuras 10C e 10D, as quais mostram os Ti(2,5Cu)-NWs e Ti(5Cu)-NWs pode-se observar algumas regiões escuras em um único NW, indicando a presença de defeitos na estrutura cristalina dos materiais.

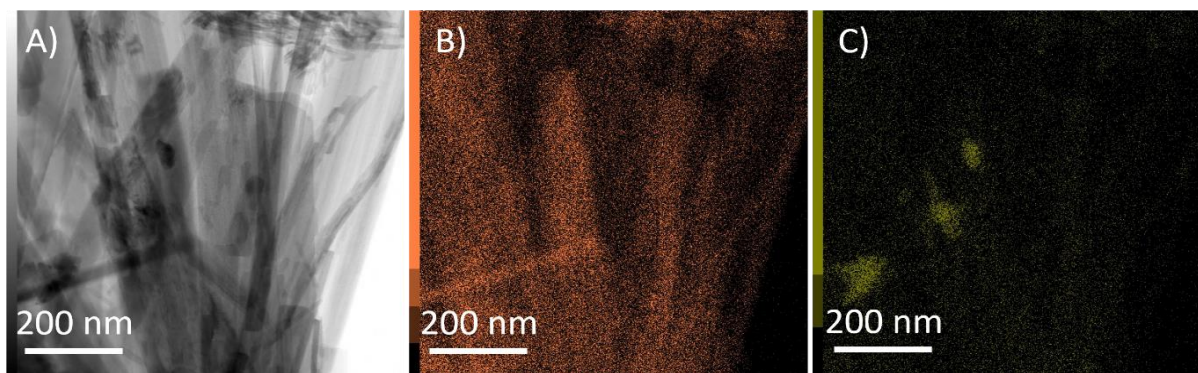
Figura 10: Imagens TEM de A) amostras de NWs à base de Ti não modificados e NWs à base de Ti modificados com Cu com B) 1,0, C) 2,5 e D) 5,0% em peso de Cu.



Fonte: Autor.

Com base nos estudos anteriores e no desempenho eletroquímico dos materiais, decidimos mostrar o mapeamento químico para a amostra Ti(5Cu)-NWs. A Figura 11A mostra uma imagem TEM em que as regiões escuras são devidas à superposição de vários NWs com diferentes espessuras. A Figura 11B mostra o mapeamento químico EDS da distribuição de Ti na amostra. A coloração laranja uniforme em toda a imagem indicou uma distribuição consistente em toda a área observada. A Figura 11C destaca a distribuição de Cu dentro da mesma área (manchas amarelas). Ao contrário do Ti, o Cu aparece mais localizado em áreas específicas (onde as ilhas foram formadas); entretanto, o cobre é distribuído por todo o material. Assim, essas estruturas ilhas resultam da interação do Cu com o Ti durante o processo de dopagem, influenciando a dinâmica de crescimento do material. No entanto, tais resultados sugerem que as ilhas são compostas por ambos os metais, embora o Cu esteja mais concentrado nestas áreas.

Figura 11: A) Imagem TEM dos Ti(5Cu)-NWs e mapeamentos químicos de B) Ti e C) Cu.



Fonte: Autor

A Figura 12 mostra os padrões de DRX para os NWs baseados em Ti não modificados e modificados com Cu. Ao realizar o refinamento Rietveld das amostras, foi observada a presença das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (ICSD-23877 (Sten & Wadsley, 1962)) e $\text{TiO}_2\text{-B}$ (ICSD-57154 (Banfield, et al 1961)) nas amostras modificadas. Com foco nas amostras modificadas, as variações nos parâmetros de rede observadas na Tabela 2 sugerem que a incorporação de Cu nos NWs baseados em Ti influencia a estrutura cristalina, embora as mudanças sejam relativamente sutis. A contração observada nos eixos a e c do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ com o aumento do teor de Cu pode indicar a incorporação de Cu na rede, o que corrobora a ampla distribuição de Cu nas amostras, conforme observado no mapeamento elementar.

Figura 12: A) Padrões de DRX das amostras de NWs baseadas em Ti não modificadas e modificadas. Padrões de DRX com refinamento de Rietveld para B) Ti(1Cu)-NWs, C) Ti(2,5Cu)-NWs e D) Ti(5Cu)-NWs. I_{exp} representa a intensidade do sinal experimental (bolas pretas); I_{calc} é a intensidade do sinal calculada (linha vermelha) e a diferença entre os sinais experimentais e calculados ($I_{exp} - I_{calc}$) é representada pela linha azul.

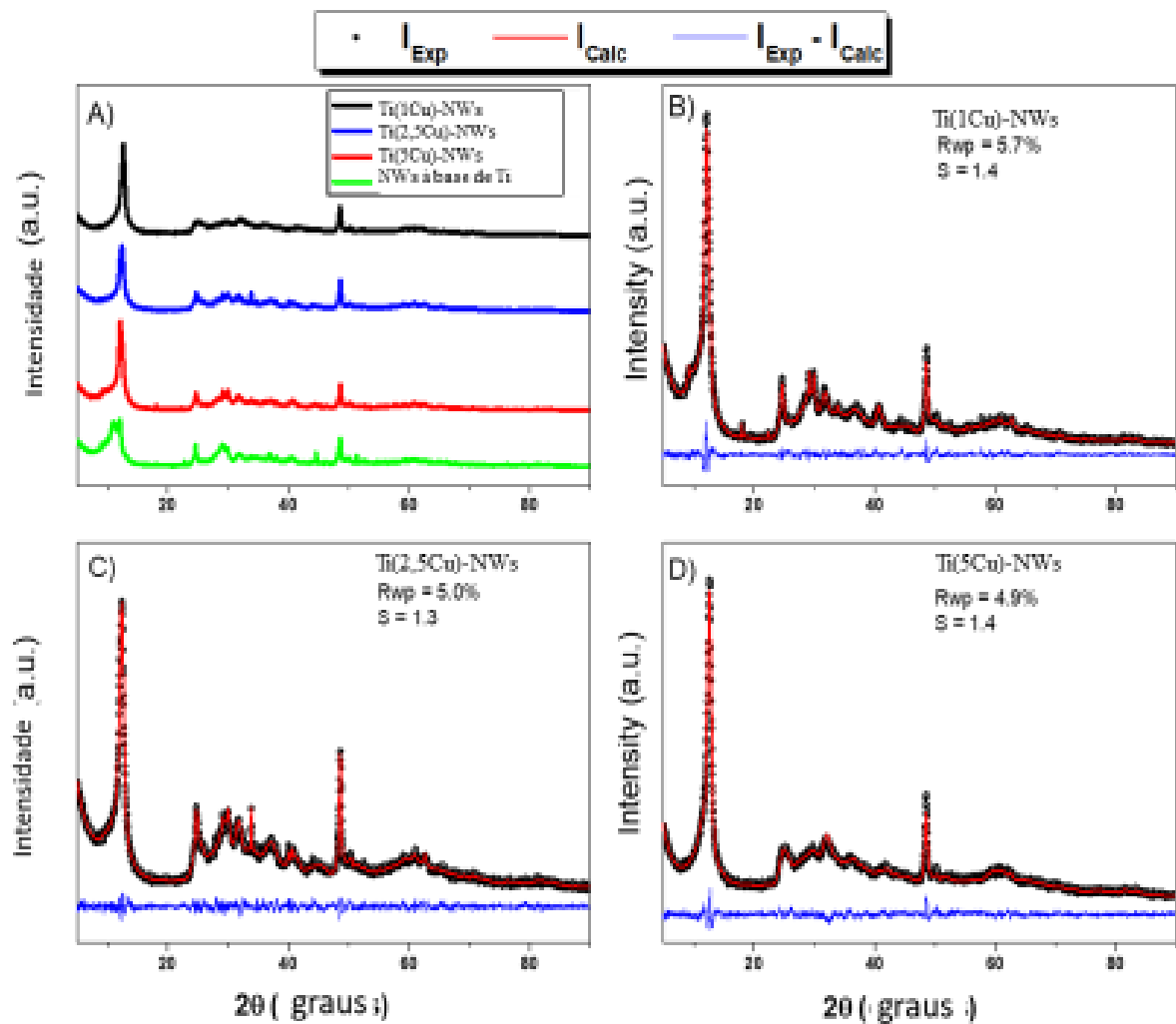
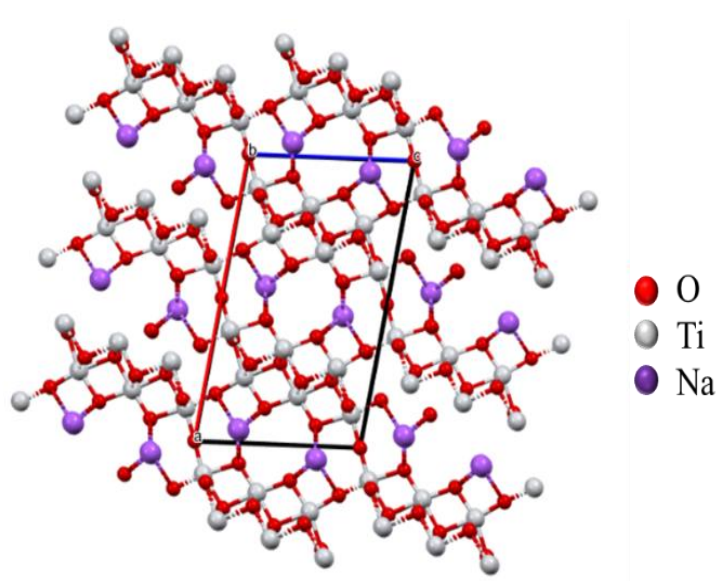


Tabela 2: Fases cristalinas e parâmetros de rede das amostras de NWs à base de Ti dopados com Cu.

Amostras	Parâmetros de rede							
	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃				TiO ₂ -B			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Ti(1Cu)-NWs	16,75 (9)	3,77(2)	9,91(6)	108,2(6)	13,84(1)	3,760(7)	6,232(4)	105,7(4)
Ti(2,5Cu)-NWs	16,70 (9)	3,78(2)	9,88(9)	108,2(7)	13,78(1)	3,768(1)	6,260(4)	106,1(6)
Ti(5Cu)-NWs	16,43 (9)	3,79(4)	9,75(9)	107,8(7)	13,85(2)	3,774(5)	6,249(8)	106,1(7)

A fase Na₂Ti₆O₁₃ da amostra de NW à base de Ti puro apresenta dois picos próximos a 12 graus que correspondem aos planos cristalográficos (200) e (201). A intensidade do plano (200) diminui para os NWs à base de Ti modificados com Cu, sugerindo que o átomo de Cu está sendo incorporado de forma intersticial no canal localizado no centro do plano a x c ou substituindo os átomos de Na, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13: Célula unitária da fase Na₂Ti₆O₁₃



Fonte: Autor

Na Tabela 3 é possível ver que o tamanho do cristalito diminui com o aumento do teor de Cu, e a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ das amostras de NWs à base de Ti modificados com Cu apresenta altos valores de microdeformação (ε (%)), corroborando os defeitos observados nas imagens TEM. A consistência no eixo a do TiO_2 -B sugere que esta fase é estruturalmente mais estável em relação à adição de Cu.

Tabela 3: Tamanho do cristalito (D) e microdeformação (ε) das amostras de NWs à base de Ti dopados com Cu.

Amostras	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$		TiO_2 -B	
	D (nm)	ε (%)	D (nm)	ε (%)
Ti(1Cu)-NWs	93(8)	0,92(5)	28,0(6)	0,06(3)
Ti(2,5Cu)-NWs	61(6)	0,89(6)	31(8)	0,05(2)
Ti(5Cu)-NWs	53(3)	0,91(4)	18(4)	-

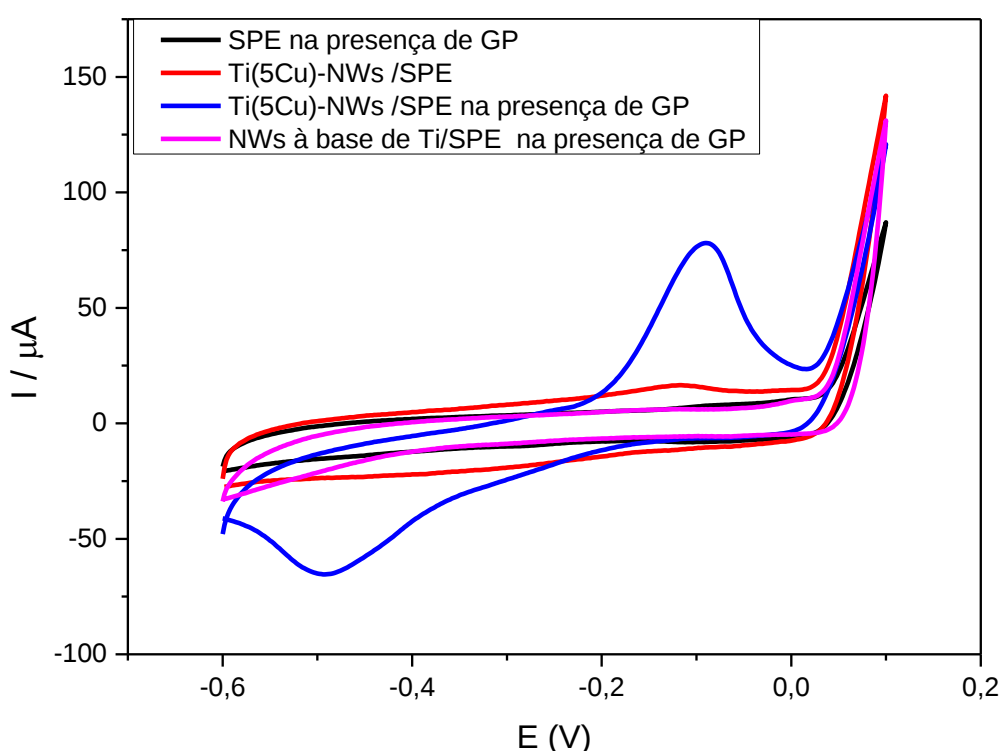
5.2 Caracterização do SPE modificado com Ti(5Cu)-NWs por MEV e avaliação do comportamento voltamétrico na presença de GP

Após as caracterizações físico-químicas dos materiais, o SPE foi modificado com o material Ti(5Cu)-NWs para se verificar a resposta voltamétrica do SPE modificado na presença do analito, compará-la com a resposta voltamétrica do SPE não modificado também na presença do analito e avaliar o efeito dos Ti(5Cu)-NWs no sinal analítico do sistema proposto (corrente elétrica). A Figura 14A ilustra os voltamogramas cíclicos para o SPE não modificado (linha preta), SPE modificado com os Ti(5Cu)-NWs (linha azul) na presença de $5000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP, os Ti(5Cu)-NWs/SPE na ausência de GP (linha vermelha) e com os NWs à base de Ti (linha roxa) na presença de $5000 \mu\text{mol L}^{-1}$ GP. Seu comportamento voltamétrico foi verificado na faixa de potencial de -0,6 a 0,1 V vs. eletrodo de pseudo-referência Ag em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (solução tampão de fosfato) e pH 7,0.

Observa-se que sem GP, o Ti(5Cu)-NWs/SPE exibe um pico anódico com uma magnitude de corrente de $2,34 \mu\text{A}$. Além disso, nota-se que o SPE não modificado na presença do analito não mostra nenhum pico de oxidação ou redução; no entanto, sob as mesmas condições, o

Ti(5Cu)-NWs/SPE exibiu pico anódico e catódico com magnitudes de corrente de 63,2 μA e -23,3 μA , respectivamente.

Figura 14: Curvas CV na presença de GP para o SPE não modificado (linha preta) e modificado (Ti(5Cu)-NWs/SPE linha azul) na presença de GP; para comparação, Ti(5Cu)-NWs/SPE sem GP (linha vermelha) e Ti(5Cu)-NWs/SPE na presença de GP. [GP]: 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 0,05 V s^{-1} .



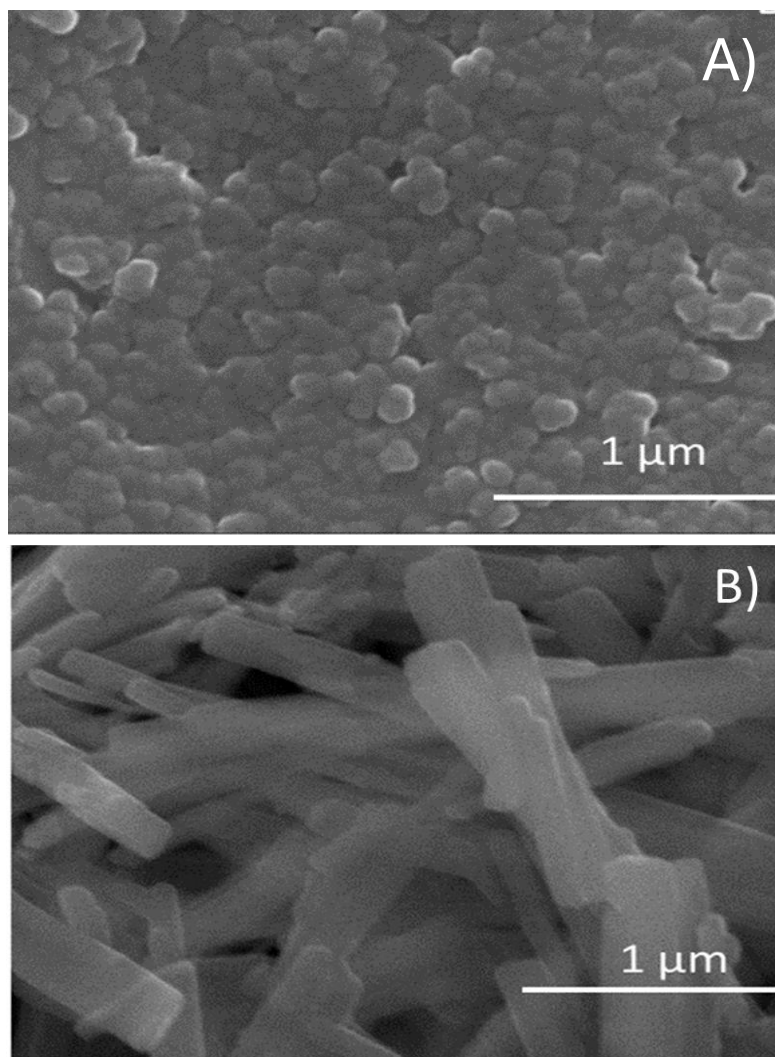
Fonte: Autor.

Neste contexto, a comparação entre as curvas CV preta e azul destaca que a interação entre o material preparado e o analito é essencial para a detecção de GP, pois o eletrodo não modificado não exibiu picos de oxidação e redução. Além disso, como visto na curva em azul, os Ti(5Cu)-NWs/SPE resultam em uma corrente de pico anódica aproximadamente 25 vezes maior do que a corrente observada para o sensor na ausência de GP (curva em vermelho). Ainda, observa-se que os NWs baseados em Ti/SPE (curva lilás) não apresentou picos anódicos ou catódicos, tal resultado evidencia que o cobre é essencial para o sistema e ainda sugere-se que ao nanofios podem atuar como suporte para dispersão do Cobre. Finalmente, é perceptível que o material proposto desempenhou um papel fundamental na detecção de GP, aumentando a

sensibilidade do sistema. Tal fenômeno é sugerido como sendo atribuído à alta área de superfície ativa do nanomaterial, que melhora a transferência de elétrons.

Em seguida, novas caracterizações foram realizadas no SPE após ele ter sido modificado com a amostra de Ti(5Cu)-NWs/SPE. A Figura 15A-B mostra as imagens MEV do SPE não modificado e modificado com uma barra de escala de 1,0 μm , (Figura 9). A Figura 15A mostra a típica estrutura flocular e rugosa sobreposta do SPE (Rana et al., 2017; Della et al., 2018) enquanto a Figura 15B demonstra que os Ti(5Cu)-NWs/SPE exibem características semelhantes às vistas antes, mesmo após a imobilização. A comparação entre as duas imagens de MEV destaca que o compósito foi aplicado com sucesso na superfície do eletrodo, pois o material cobriu totalmente a área.

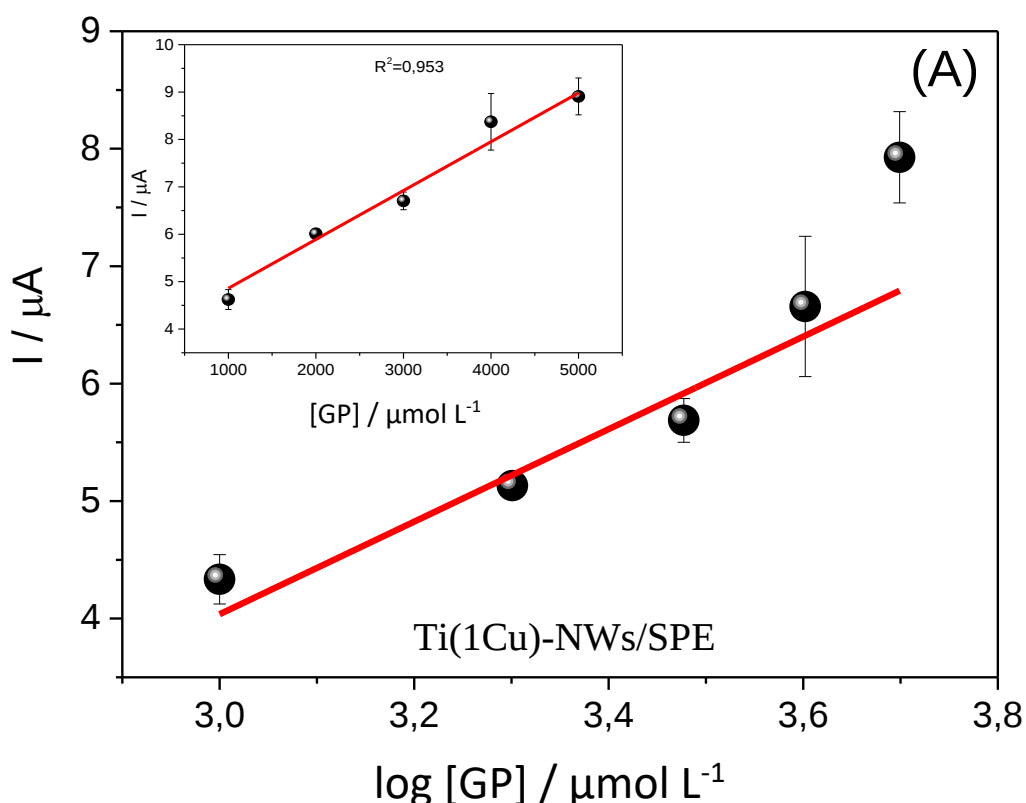
Figura 15: Imagens MEV de A) superfície SPE não modificada e B) Ti(5Cu)-NWs/SPE.

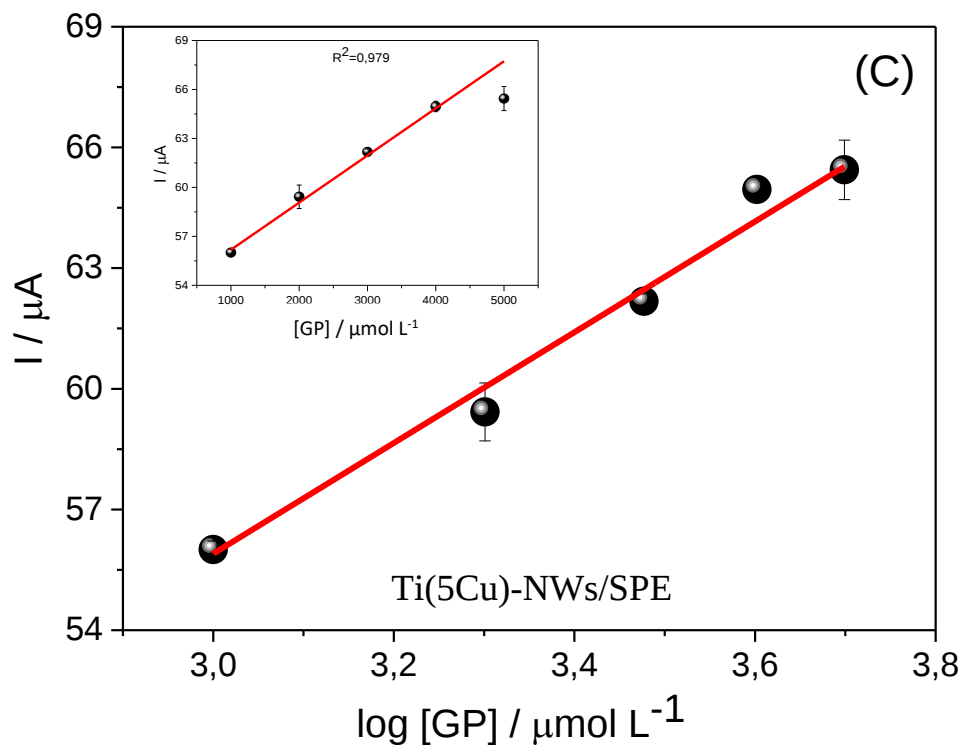
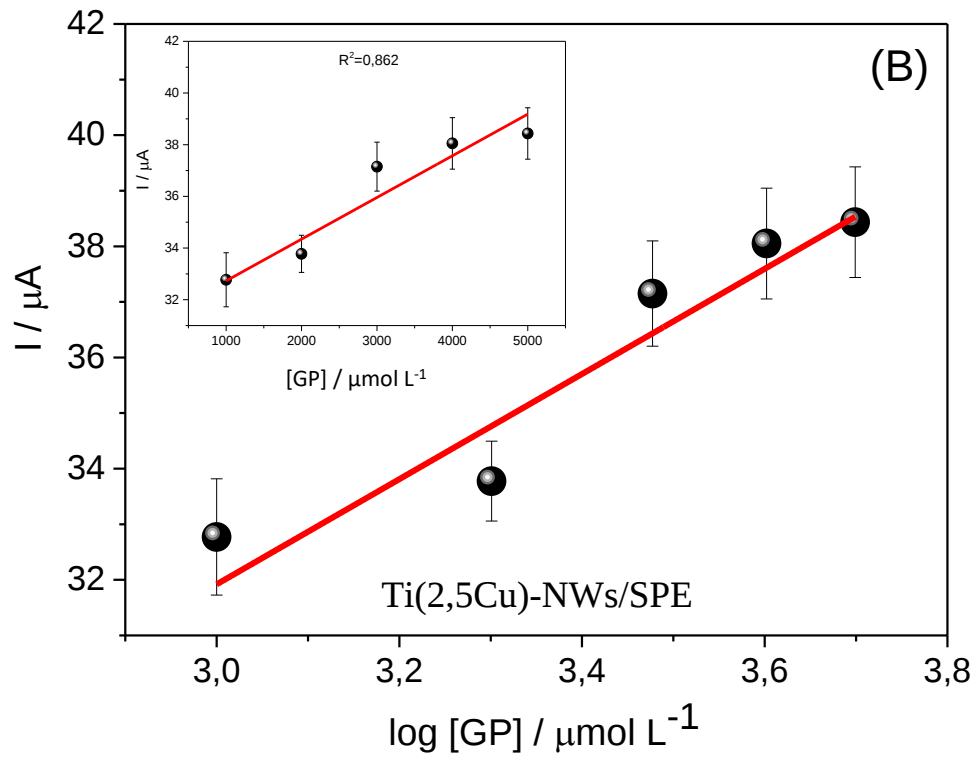


Fonte: Autor.

Além disso, o comportamento eletroquímico de cada material preparado imobilizado na superfície do SPE (Ti(1Cu)-NWs/SPE, Ti(2,5Cu)-NWs/SPE e Ti(5Cu)-NWs/SPE) foi avaliado em diferentes concentrações de GP (1000 e 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Esses estudos foram realizados em solução tampão fosfato, pH 7. Os gráficos da corrente em função do logaritmo das concentrações de GP foram plotados (Figura 16) para obter a equação linear da curva de calibração ($Y = a + b \times \log(X)$) para cada sensor, onde Y = corrente elétrica, a = coeficiente linear, b = coeficiente angular, r = coeficiente de correlação linear e X = [GP] (concentração de GP)). Assim, foi possível determinar a sensibilidade e a faixa de resposta linear de cada eletrodo modificado, respectivamente (Tabela 4).

Figura 16: Gráficos da corrente em função do logaritmo das concentrações de GP para cada material: (A) Ti(1Cu)-NWs/SPE; (B) Ti(2,5Cu)-NWs/SPE; (C) Ti(5Cu)-NWs/SPE. Inserção dos gráficos: Gráficos da corrente em função das concentrações de GP.





Fonte: Autor.

Tabela 4: Parâmetros obtidos com NWs Cu- baseados em Ti em condições não otimizadas.

Modificação do SPE	Faixa de trabalho ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Equação	$**r^2$
Ti(1Cu)-NWs/SPE	1000-5000	$Y(\mu\text{A}) = -7,78 (\pm 3,35) + *3,94 (\pm 1,01) \log[\text{GP}]$	0,778
Ti(2,5Cu)-NWs/SPE	1000-5000	$Y(\mu\text{A}) = -3,53 (\pm 6,54) + *9,45 (\pm 1,92) \log[\text{GP}]$	0,835
Ti(5Cu)-NWs/SPE	1000-5000	$Y(\mu\text{A}) = 14,61 (\pm 2,91) + *13,76 (\pm 0,87) \log[\text{GP}]$	0,984

*Sensibilidade; **Coeficiente de correlação

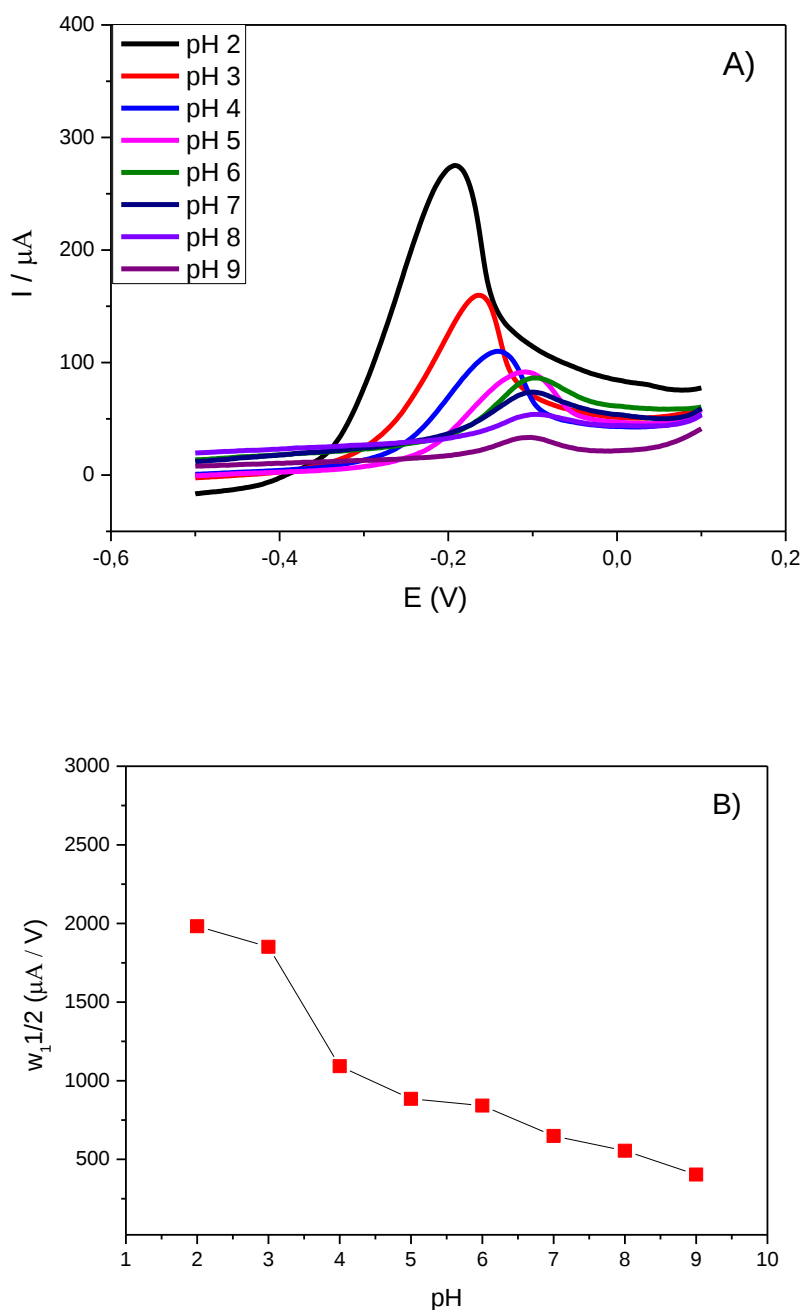
Considerando a equação linear, um valor de r mais próximo de 1 implica uma boa relação linear entre os dois fatores correlacionados (corrente e logaritmo da concentração). Os resultados da Tabela 3 mostram que uma maior sensibilidade analítica é obtida com Ti(5Cu)-NWs/SPE. Além disso, os resultados indicam que o maior valor de r foi obtido com o sensor Ti(5Cu)-NWs/SPE (0,984), o que é extremamente importante na análise quantitativa. Esses resultados sugerem que uma maior concentração de cobre (5%) aumenta significativamente a atividade eletroquímica dos sensores. Nesse sentido, implica-se que a incorporação de mais Cu nos NWs baseados em Ti leva a uma melhor capacidade de transferência de elétrons ou redução da resistência à transferência de carga, o que é crucial para aplicações que exigem respostas com altos valores de corrente, ainda sugere-se que os nanofios baseados em Ti são excelentes meios para dispersão de Cobre sendo essencial para a análise de GP. Com base nesses resultados, o sensor Ti(5Cu)-NWs/SPE foi selecionado para estudos posteriores.

5.3 Otimização de Parâmetros Experimentais

5.3.1 pH

O efeito do pH foi inicialmente analisado em relação ao potencial de pico e densidade de corrente para GP. Para tanto, foram preparadas soluções eletrolíticas PBS com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e valores de pH de 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0 e 9,0. Posteriormente, uma varredura potencial de -0,5 a +0,1 V vs. Ag|AgCl foi realizada a uma taxa de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ (Figura 17A).

Figura 17: (A) VVL para os diferentes tipos de pH. (B) Gráfico corrente versus alargamento de pico. Experimentos conduzidos sob uma velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $[\text{GP}]=5000 \mu\text{mol L}^{-1}$, tampão PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7.



Fonte: Autor.

Como ilustrado na Figura 17, os valores de densidade de corrente são mais elevados em meio ácido. Isso pode ser atribuído à maior estabilidade do GP nesse ambiente (Tomáľková et al, 2016). Em pH 7,0, observa-se uma redução na densidade de corrente o que pode estar

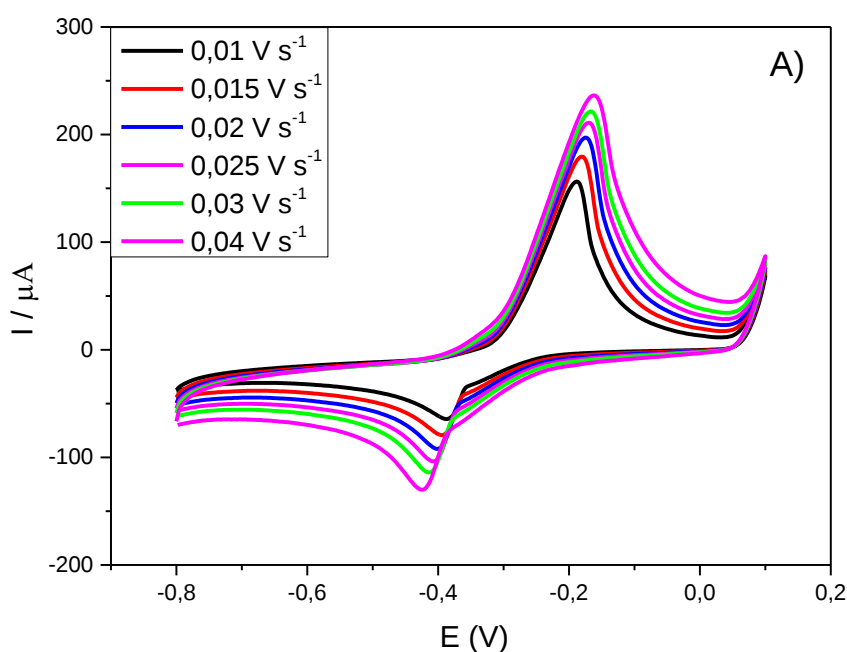
associado à neutralidade do meio. Em soluções com pH acima de 7,0, há uma diminuição significativa na resposta do sensor, o que pode estar relacionado a instabilidade em meio alcalino, sugere-se que possa ocorrer hidrólise alcalina (EFSA,2014; Tewari et al, 1996).

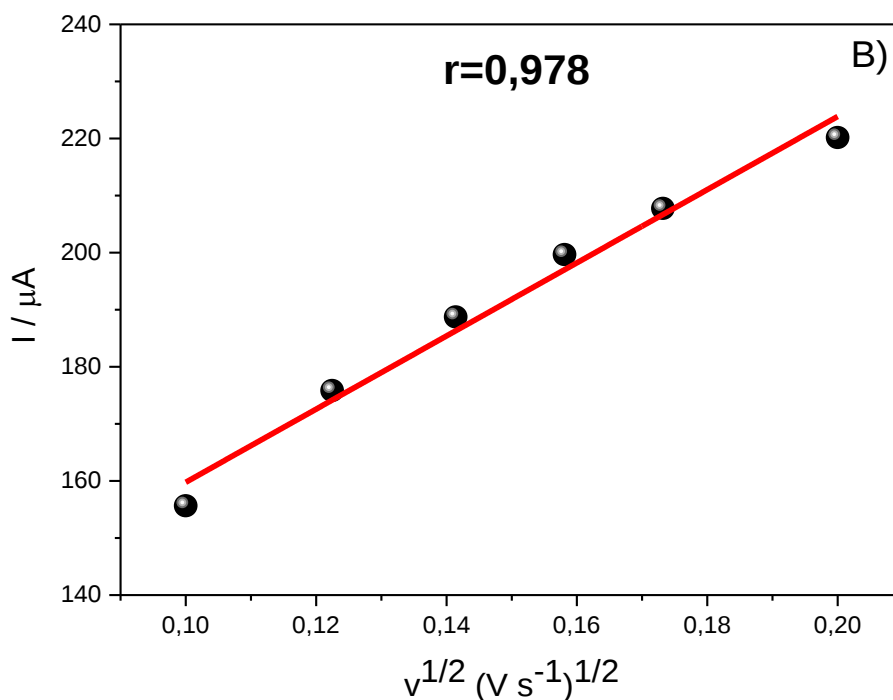
Ainda, observa-se que a resposta ótima foi alcançada a um pH de 2,0, contudo houve um alargamento notável do pico de oxidação que pode ser observado na Figura 17A. Neste sentido, o valor da corrente foi calculado com base no alargamento do pico (Figura 17B), e constatou-se que o pH 3,0 responde tão bem quanto o pH 2,0. Portanto, o pH 3,0 foi definido para estudos posteriores.

5.3.2 Velocidade de varredura

Em seguida, a velocidade de varredura foi otimizada durante a varredura potencial de -0,8 a +0,1 V vs. Ag|AgCl em tampão PBS pH 3,0 variando em: 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,04 V s^{-1} .

Figura 18: (A) CVs para diferentes taxas de varredura (0,01 a 0,04 V s^{-1}) em 0,1 mol L^{-1} PBS (pH 3,0). (B) Relação linear entre correntes de pico e raízes quadradas de taxas de varredura. [GP]: 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 0,1 mol L^{-1} PBS (pH 3,0).





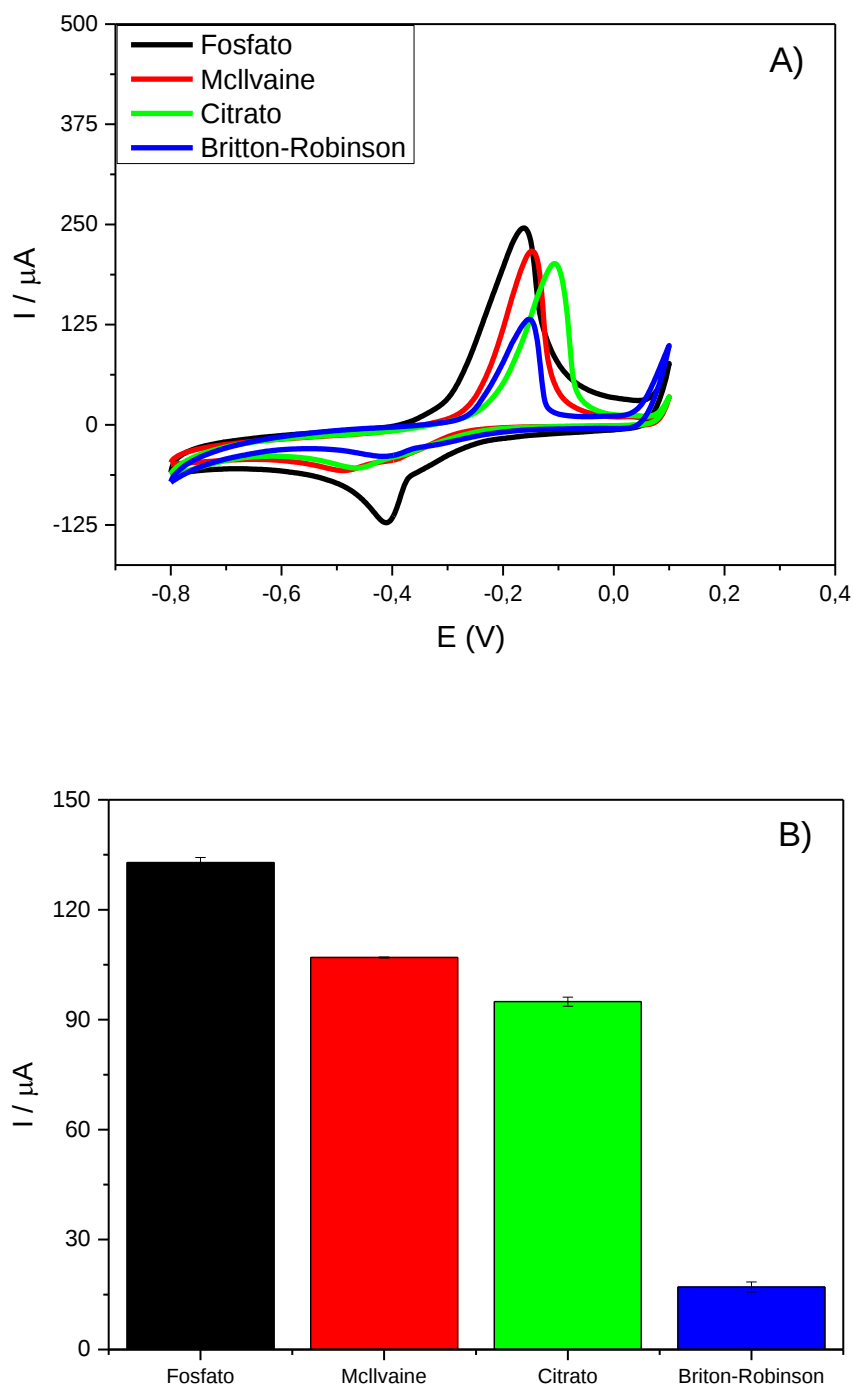
Fonte: Autor.

Conforme ilustrado na Figura 18A, o pico de oxidação aumentou com o aumento das velocidades de varredura. A corrente de pico de oxidação foi proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, com coeficiente de correlação de 0,978 (Figura 18B). Tal resultado sugere que a reação do GP no Ti(5Cu)-NWs/SPE foi controlada por difusão.

5.3.3 Eletrólito de suporte

O efeito do eletrólito de suporte também foi investigado, para isso quatro soluções foram analisadas: McIlvaine, Citrato, Fosfato (PBS) e Britton-Robinson. A varredura potencial variou de -0,8 a +0,1 V vs. Ag|AgCl a uma taxa de varredura de 0,03 V s⁻¹. De acordo com a figura 19, pode-se notar que o PBS alcançou a maior corrente de pico, exibindo uma atividade eletroquímica robusta em comparação aos demais, isto pode estar associado a alta mobilidade iônica dos íons fosfato o que melhora a transferência eletrônica entre o eletrodo e o analito em solução. Portanto, os testes subsequentes foram conduzidos em tampão PBS pH 3,0 com taxa de varredura de 0,03 V s⁻¹.

Figura 19: (A) CVs para diferentes soluções tampão. (B) corrente versus solução tampão. Taxa de varredura: $0,03 \text{ V s}^{-1}$, pH 3, [GP]: $5000 \mu\text{mol L}^{-1}$.

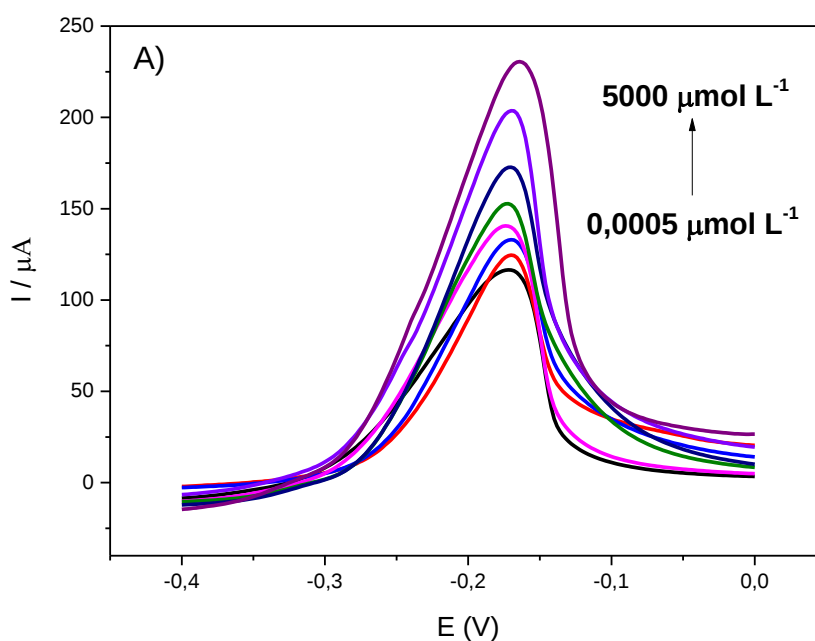


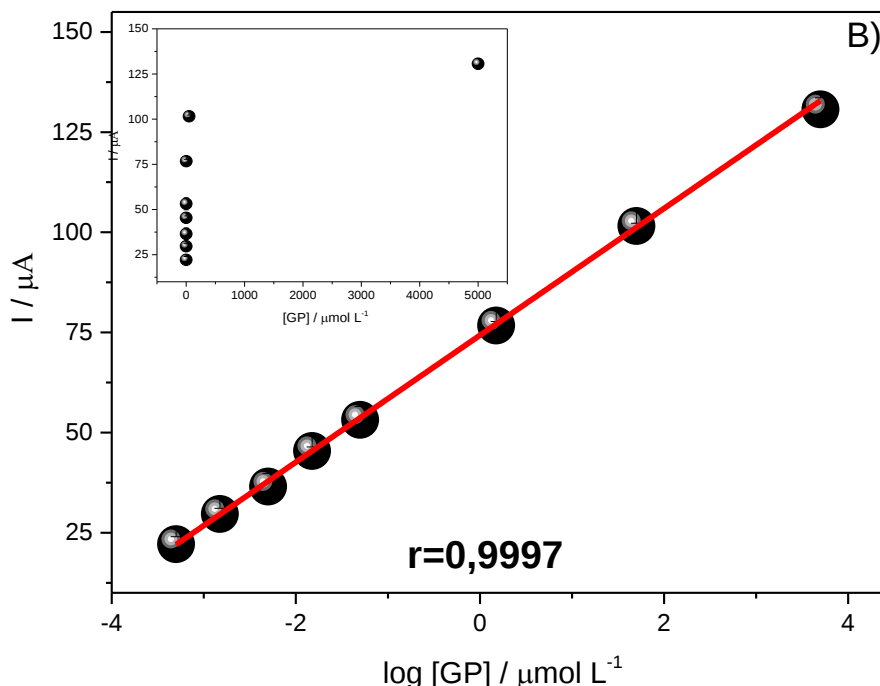
Fonte: Autor.

5.4 Construção da curva analítica

Sob condições otimizadas, a curva analítica para o sensor proposto foi construída utilizando VVL. A Figura 20A apresenta uma série de curvas VVL para concentrações de GP variando de $0,0005 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $5000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Observa-se na figura 20A que a corrente de pico observada nestes voltamogramas aumenta com a concentração de GP, indicando que a resposta eletroquímica é dependente da concentração do analito. Pode-se notar também que a corrente aumentou linearmente com o logaritmo da concentração de GP. A Figura 20B representa uma relação linear entre o logaritmo da concentração de GP e as correntes de pico resultantes, conforme evidenciado por um alto coeficiente de correlação de 0,9997. O gráfico da corrente vs. $\log [\text{GP}]$ foi construído com uma equação de regressão $y = 75,43 + 15,45[\text{GP}] \mu\text{mol L}^{-1}$. Tal linearidade confirma um mecanismo de reação consistente em toda a faixa de concentração estudada e sugere que a resposta eletroquímica pode ser diretamente correlacionada ao logaritmo da concentração de GP. O limite de detecção experimental foi de $0,0005 \mu\text{mol L}^{-1}$ considerando a relação sinal/ruído, $S/N = 3$.

Figura 20: (A) Curvas VVL para diferentes concentrações de GP ($0,0005$ - $5000 \mu\text{mol L}^{-1}$). (B) Curva analítica obtida a partir dos dados da Figura 20A. Taxa de varredura: $0,03 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 3,0), inserção do gráfico: corrente em função da concentração de GP.





Fonte: Autor.

Observa-se na figura 20A que a corrente de pico observada nestes voltamogramas aumenta com a concentração de GP, indicando que a resposta eletroquímica é dependente da concentração do analito. Pode-se notar também que a corrente aumentou linearmente com o logaritmo da concentração de GP. A Figura 20B representa uma relação linear entre o logaritmo da concentração de GP e as correntes de pico resultantes, conforme evidenciado por um alto coeficiente de correlação de 0,9997. O gráfico da corrente vs. $\log [GP]$ foi construído com uma equação de regressão $y = 75,43 + 15,45[GP] \mu mol L^{-1}$. Tal linearidade confirma um mecanismo de reação consistente em toda a faixa de concentração estudada e sugere que a resposta eletroquímica pode ser diretamente correlacionada ao logaritmo da concentração de GP. O limite de detecção experimental foi de $0,0005 \mu mol L^{-1}$ considerando a relação sinal/ruído, $S/N = 3$.

A técnica utilizada, a faixa de trabalho alcançada e o limite de detecção obtido foram comparados com outros estudos da literatura (ver Tabela 5). A análise comparativa dos métodos revela que o sensor proposto demonstrou desempenho analítico satisfatório, apresentando ampla faixa de trabalho e baixo limite de detecção (LOD). Esses resultados são comparáveis ou superiores aos encontrados em estudos anteriores para determinação do GP. Notavelmente, o uso deste sensor para determinação de GP requer pequenos volumes de amostra, apenas 40

μL , e assim se apresenta como uma abordagem simples e rápida que não requer mão de obra especializada.

Tabela 5: Comparação de diferentes métodos para determinação de GP.

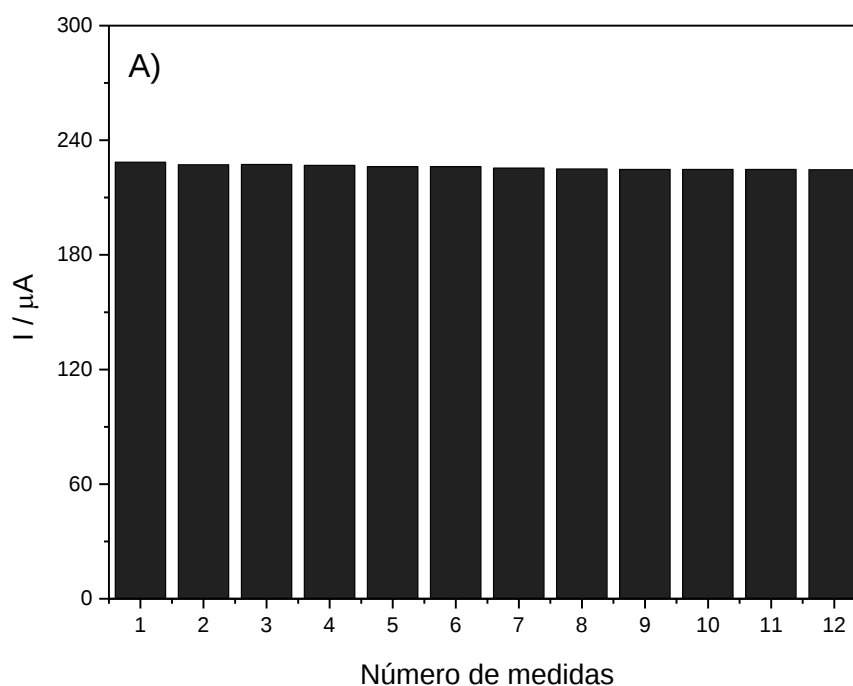
Método	Faixa Linear	LOD	Ref.
VPD	0,075 a 460,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$	16,35 nmol L^{-1}	Chen et al., 2018
VC	0,06 a 3,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,001 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ma et al., 2022
PEC	1×10^{-10} a 1×10^{-3} mol L^{-1}	$0,05 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}	Ye et al., 2022
VDP	1×10^{-4} a 1×10^{-5} mol L^{-1}	$6,30 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}	Vikraman et al., 2013
Amperometria	0,1 a 1104,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,075 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Priscilla et al., 2022
Amperometria	7×10^{-8} a 1×10^{-5} mol L^{-1}	$2,51 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}	Cui et al., 2015
CLAE	9×10^{-6} a 1×10^{-4} mol L^{-1}	2×10^{-7} mol L^{-1}	He et al., 2017
Espectometria	2×10^{-7} a 4×10^{-6} mol L^{-1}	$7,1 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}	Morosanova et al., 2016
Fluorescente	-	63 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Dwiecki et al., 2016
VVL	0,5 a 5×10^6 nmol L^{-1}	0,5 nmol L^{-1}	Este trabalho
	0,0005 a 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,0005 $\mu\text{mol L}^{-1}$	
	$0,5 \times 10^{-9}$ a 5×10^{-3} mol L^{-1}	$0,5 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}	

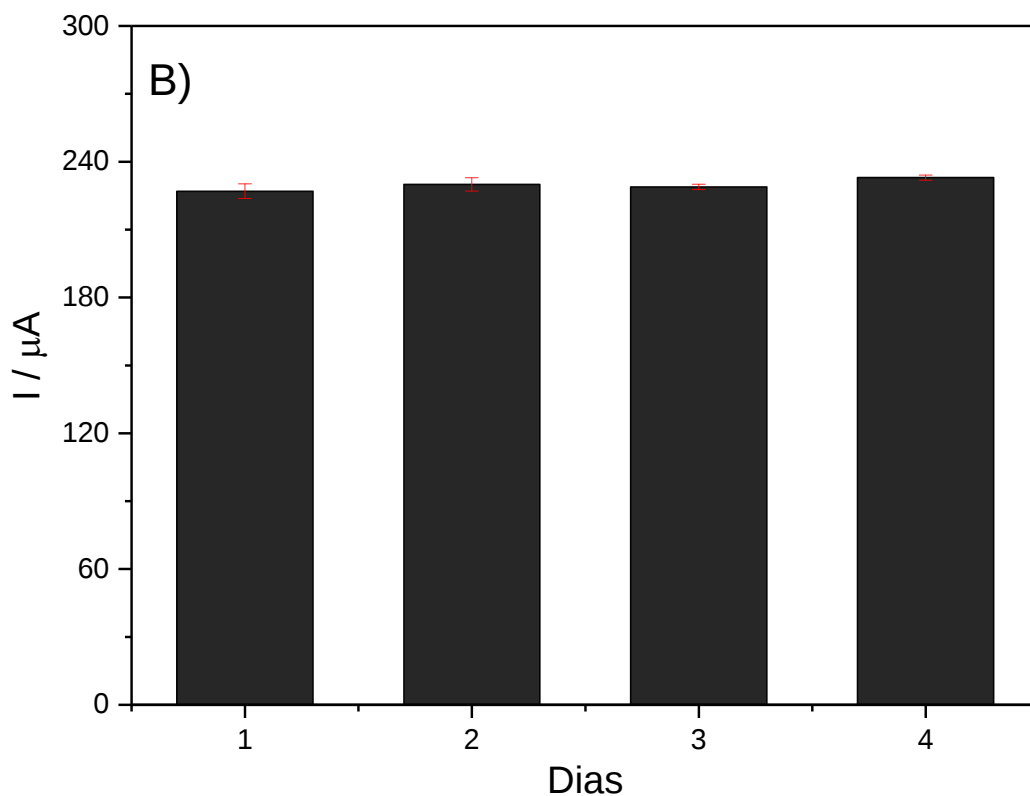
VPD: voltametria de pulso diferencial; VC: voltametria cíclica; PEC: fotoeletroquímica; CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência; VVL: voltametria de varredura linear

5.5 Avaliação da precisão do sensor proposto

A reprodutibilidade e repetibilidade do sensor foram investigadas em condições otimizadas. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 21. A precisão do sensor proposto foi examinada através do desvio padrão relativo (DPR) de medições realizadas no mesmo dia (Figura 21A) e em dias diferentes (Figura 21B). Conforme observado na Tabela 6, o sensor proposto apresentou um DPR de 0,57% para 12 medições realizadas no mesmo dia, indicando excelente precisão. O DPR também foi calculado para a Figura 21B, rendendo um valor de 1,1% (Tabela 7), indicando excelente reprodutibilidade.

Figura 21: Medições realizadas para Ti(5Cu)-NWs/SPE A) no mesmo dia útil e B) em dias diferentes.





Fonte: Auror

Tabela 6: Avaliação da repetibilidade do sensor Ti(5Cu)-NWs/SPE a partir dos dados da Figura 20A.

Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Média	DRP %
228,5 μA	227,2 μA	227,3 μA	226,8 μA	226,2 μA	226,2 μA	225,95 μA	0,57
Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10	Ciclo 11	Ciclo 12		
225,5 μA	224,9 μA	224,7 μA	224,7 μA	224,7 μA	224,6 μA		

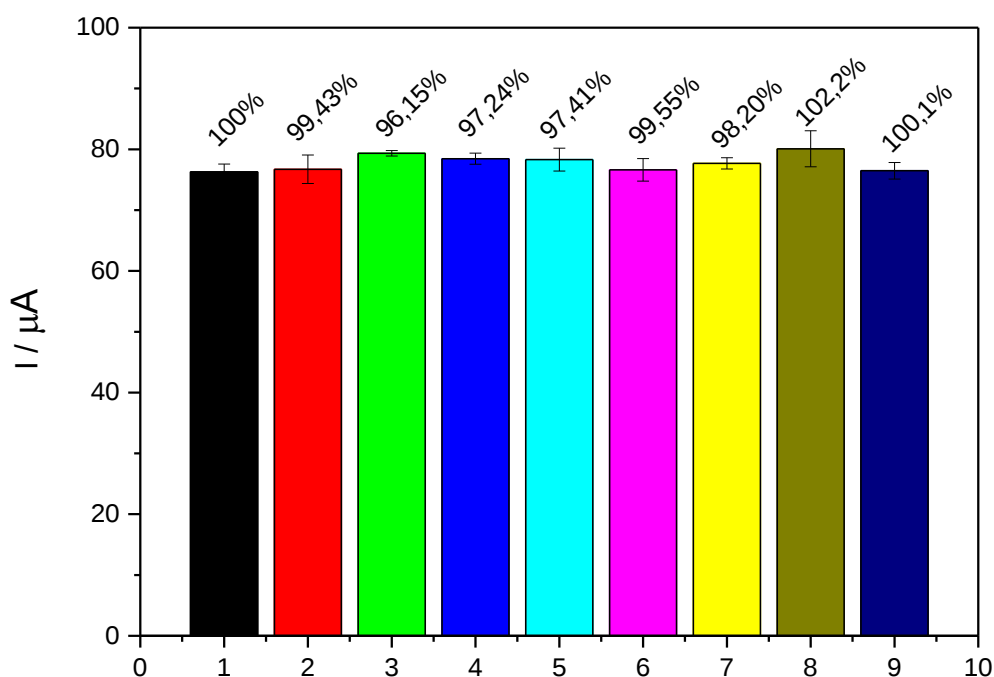
Tabela 7: Avaliação da reprodutibilidade do sensor Ti(5Cu)-NWs/SPE a partir dos dados da Figura 20B.

Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Média	DRP (%)
226,95 μA	229,93 μA	228,87 μA	232,95 μA	229,67 μA	1,092

5.6 Avaliação da seletividade do sensor proposto

A seletividade do método também foi avaliada utilizando oito compostos potencialmente interferentes na determinação do GP: cloreto de sódio, cloreto de cálcio, ácido ascórbico, BHA, BHT, TBHQ, α -Tocoferol e β -caroteno (Figura 22). As medições foram obtidas em condições otimizadas e na proporção de 1:1. Conforme observado na figura, nenhum dos compostos alterou significativamente a resposta recebida pelo GP, sugerindo excelente seletividade para o sensor proposto.

Figura 22: Influência de possíveis interferências para (1) GP; (2) GP + cloreto de cálcio; (3) GP + cloreto de sódio; (4) GP + ácido ascórbico; (5) GP + BHA; (6) GP + BHT; (7) GP + TBHQ; (8) GP + α -Tocoferol; (9) GP + β -caroteno. Os experimentos foram conduzidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0.



Fonte: Auror

5.7 Aplicação em amostras reais

Por fim, o sensor foi aplicado em duas amostras de óleos comestíveis: Óleo de Soja (Amostra 1) e Óleo de Girassol (Amostra 2) nas concentrações de 50 mg/kg e 100 mg/kg para cada amostra. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8, indicando bons valores de

recuperação de 101,12% e 101,87% para a Amostra 1, e 96,3% e 100,4% para a Amostra 2. Esses resultados sugerem que o sensor proposto demonstra boa precisão e pode ser aplicado com sucesso em alimentos comestíveis. amostras de óleo.

Tabela 8: Estudo de adição e recuperação de GP em amostras de óleo comestível.

Amostra	[GP] adicionada (mg/kg)	[GP] esperada (mg/kg)	[GP] encontrada (mg/kg)	Recuperação (%)
Amostra 1	50	50	50,56 ($\pm 0,5$)	101,12
	100	100	101,87 ($\pm 0,9$)	101,87
Amostra 2	50	50	48,15($\pm 0,5$)	96,3
	100	100	100,4 ($\pm 0,6$)	100,4

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs a preparação de NWs à base de Ti com concentrações de 1,0; 2,5 e 5,0% em massa de Cu para determinação de GP sem o uso de estabilizadores orgânicos para fornecer superfícies nanoestruturadas limpas, visando melhorar seu desempenho. Análises de EDS, TEM e varreduras de mapeamento químico confirmaram a presença de Cu. As análises de DRX sugeriram que a adição de Cu alterou a estrutura cristalina dos NWs à base de Ti. Após a caracterização físico-química, avaliou-se o comportamento voltamétrico do GP em eletrodos Ti(XCu)-NWs/SPE. Ao contrário do SPE não modificado, os eletrodos modificados exibiram picos de oxidação e redução bem definidos na presença de GP.

Além disso, o sensor Ti(5Cu)-NWs/SPE demonstrou sensibilidade aprimorada e um par redox distinto na presença de GP, indicando interação bem-sucedida entre o material e o analito. Assim, explorou-se a influência do pH, da velocidade de varredura e dos eletrólitos de suporte na detecção de GP para este eletrodo. O sensor exibiu a melhor resposta em pH 3,0, com picos de oxidação aumentando proporcionalmente à raiz quadrada da velocidade de varredura, sugerindo comportamento controlado por difusão. O tampão PBS foi identificado como o eletrólito de suporte ideal.

Em condições otimizadas, construiu-se a curva analítica para determinação de GP, demonstrando uma relação linear entre o logaritmo da concentração e a corrente. O sensor proposto exibiu uma ampla faixa de trabalho e um baixo limite de detecção, comparável ou superior aos materiais existentes na literatura. Além disso, o sensor demonstrou excelente precisão, reprodutibilidade e seletividade, conforme evidenciado pelos valores DPR e testes de interferência. Finalmente, aplicou-se o sensor a amostras de óleo comestível, obtendo bons valores de recuperação para detecção de GP. Portanto, esses resultados apresentam o potencial do sensor para aplicações práticas em análise de alimentos.

6. REFERÊNCIAS

- ABAD-GIL, Lucía; GARCÍA-RÍOS, Mayte; ISABEL-CABRERA, Carmen; GISMERA, M. Jesús; SEVILLA, M. Teresa; PROCOPIO, Jesús R.. A MWCNTs-COOH/PSS nanocomposite–modified screen-printed electrode for the determination of synthetic phenolic antioxidants by HPLC with amperometric detection. **Microchimica Acta**, [S.L.], v. 189, n. 12, 24 nov. 2022. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-022-05552-7>
- AGNIHOTRI, Ananya s; VARGHESE, Anitha; M, Nidhin. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: a state-of-art review. **Applied Surface Science Advances**, [S.L.], v. 4, p. 100072, jun. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100072>.
- ALARA, Oluwaseun Ruth; ABDURAHMAN, Nour Hamid; UKAEGBU, Chinonso Ishamel. Extraction of phenolic compounds: a review. **Current Research In Food Science**, [S.L.], v. 4, p. 200-214, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crfs.2021.03.011>
- ALUYOR, Eo; Ori-Jesu. The use of antioxidants in vegetable oils – A review. **African Journal Of Biotechnology**, [S.I.], v. 7, n. 25, p. 4836-4842, 2008.
- ANDERSSON, S.; WADSLEY, A. D.. The structures of Na₂Ti₆O₁₃ and Rb₂Ti₆O₁₃ and the alkali metal titanates. **Acta Crystallographica**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 194-201, 10 mar. 1962. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0365110x62000511>.
- ANVISA. Instrução Normativa - In N° 211, de 1° de Março de 2023. 46. ed. Brasília, 8 mar. 2023. Seção 1, p. 110. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-211-de-1-de-marco-de-2023-468509746>. Acesso em: 3 set. 2024
- ATTA, Emad M; MOHAMED, Nawal H.; ABDELGAWAD, Ahmed A. M.. ANTIOXIDANTS: an overview on the natural and synthetic types. **European Chemical Bulletin**, [S.L.], v. 6, n. 8, p. 365, 5 set. 2017. JCFCorp SG PTE LTD. <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2017.6.365-375>
- AZAB, Azab Elsayed; A ADWAS, Almokhtar; ELSAYED, Ata Sedik Ibrahim; A ADWAS, Almokhtar; ELSAYED, Ata Sedik Ibrahim; QUWAYDIR, Fawzia Amhimmid. Oxidative stress and antioxidant mechanisms in human body. **Journal Of Applied Biotechnology & Bioengineering**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 43-47, 21 fev. 2019. MedCrave Group, LLC. <http://dx.doi.org/10.15406/jabb.2019.06.00173>.

BADHANI, Bharti; SHARMA, Neha; KAKKAR, Rita. Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 35, p. 27540-27557, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra01911g>.

BAI, Jing; ZHOU, Baoxue. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 19, p. 10131-10176, 12 jun. 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/cr400625j>.

BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, [S.L.], v. 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ma00807a>.

BANFIELD, Jillian F.; VEBLEN, David R.; Smith, David J. The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. **American Mineralogist** .v.76, n.3-4, p.343–353, 1991

BARANWAL, Jaya; BARSE, Brajesh; GATTO, Gianluca; BRONCOVA, Gabriela; KUMAR, Amit. Electrochemical Sensors and Their Applications: a review. **Chemosensors**, [S.L.], v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors10090363>.

BEITOLLAHI, Hadi; MOHAMMADI, Sayed Zia; SAFAEI, Mohadeseh; TAJIK, Somayeh. Applications of electrochemical sensors and biosensors based on modified screen-printed electrodes: a review. **Analytical Methods**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 1547-1560, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ay02598g>.

BENSOUICI, F.; BOUOUDINA, M.; DAKHEL, A.A.; TALA-IGHIL, R.; TOUNANE, M.; IRATNI, A.; SOUIER, T.; LIU, S.; CAI, W.. Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 395, p. 110-116, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.034>.

BHATTACHARYYA, Kaustava; MANE, Gurudas P.; RANE, Vinayak; TRIPATHI, Arvind K.; TYAGI, Avesh K.. Selective CO₂ Photoreduction with Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst: delineating the crucial role of cu-oxidation state and oxygen vacancies. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 125, n. 3, p. 1793-1810, 12 jan. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08441>.

CAROCHO, Márcio; BARREIRO, Maria Filomena; MORALES, Patricia; FERREIRA, Isabel C.F.R.. Adding Molecules to Food, Pros and Cons: a review on synthetic and natural food additives. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 377-399, 21 jun. 2014. <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12065>

CHALA, Soressa Abera; TSAI, Meng-Che; SU, Wei-Nien; IBRAHIM, Kassa Belay; THIRUMALRAJ, Balamurugan; CHAN, Ting-Shan; LEE, Jyh-Fu; DAI, Hongjie; HWANG, Bing-Joe. Hierarchical 3D Architected Ag Nanowires Shelled with NiMn-Layered Double Hydroxide as an Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst. **Acs Nano**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 1770-1782, 31 jan. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.9b07487>.

CHANG, Chunwen; WANG, Qun; XUE, Qiang; LIU, Fei; HOU, Lili; PU, Shengyan. Highly efficient detection of chloramphenicol in water using Ag and TiO₂ nanoparticles modified laser-induced graphene electrode. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 173, p. 107037, fev. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2021.107037>.

CHEN, Dongyan; WU, Zisen; ZHANG, Yize; LI, Dong; WEI, Jie; JIAO, Tianhui; CHEN, Qingmin; OYAMA, Munetaka; CHEN, Quansheng; CHEN, Xiaomei. Boric acid group-functional Tb-MOF as a fluorescent and captured probe for the highly sensitive and selective determination of propyl gallate in edible oils. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 418, p. 136012, ago. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136012>.

CHEN, Shen-Ming; MANAVALAN, Shaktivel; RAJAJI, Umamaheswari; GOVINDASAMY, Mani; CHEN, Tse-Wei; ALI, M. Ajmal; ALNAKHLI, Alaa Kazhem; AL-HEMAID, Fahad M. A.; ELSHIKH, M. S.. Determination of the antioxidant propyl gallate in meat by using a screen-printed electrode modified with CoSe₂ nanoparticles and reduced graphene oxide. **Microchimica Acta**, [S.L.], v. 185, n. 11, p. 0, 26 out. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-018-3048-3>.

CHEN, Ying; LIU, Bin; CHEN, Zhengbo; ZUO, Xia. Innovative Electrochemical Sensor Using TiO₂ Nanomaterials to Detect Phosphopeptides. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 93, n. 30, p. 10635-10643, 21 jul. 2021. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01973>.

CHOE, Eunok; MIN, David B.. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 345-358, 16 set. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00085.x>.

COUTINHO, José William Diniz; FIGUEIREDO, Patrick Benedito Silva de; COLMATI, Flávio; TOFANELLO, Aryane; PEREIRA, Laíse Nayra dos Santos; SILVA, Augusto César Azevedo; GARCIA, Marco Aurélio Suller; LIMA, Roberto Batista de. Correlating composition and electronic effects of self-assembled PtMo electrocatalysts for ethylene glycol oxidation: an experimental and theoretical approach. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 48, n. 87, p. 33875-33885, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.250>.

CUI, Min; HUANG, Jiadong; WANG, Yu; WU, Yumin; LUO, Xiliang. Molecularly imprinted electrochemical sensor for propyl gallate based on PtAu bimetallic nanoparticles modified graphene–carbon nanotube composites. **Biosensors And Bioelectronics**, [S.L.], v. 68, p. 563-569, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.01.029>

DAVIES, Kelvin J.A.. Oxidative stress: the paradox of aerobic life. **Biochemical Society Symposia**, [S.L.], v. 61, p. 1-31, 1 nov. 1995. Portland Press Ltd.. <http://dx.doi.org/10.1042/bss0610001>.

DECKER, Eric A.. **Food Lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. 2.ed. New York, 2002. p.517-542.

DELLA, Flavio Pelle; ANGELINI, Claudia; SERGI, Manuel; CARLO, Michele del; PEPE, Alessia; COMPAGNONE, Dario. Nano carbon black-based screen printed sensor for carbofuran, isoprocarb, carbaryl and fenobucarb detection: application to grain samples. **Talanta**, [S.L.], v. 186, p. 389-396, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.082>.

DOLATABADI, Jafar Ezzati Nazhad; KASHANIAN, Soheila. A review on DNA interaction with synthetic phenolic food additives. **Food Research International**, [S.L.], v. 43, n. 5, p. 1223-1230, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.03.026>

DOS SANTOS, Rayani Maciel; Deyzi Santos Gouveia; Rebeca de Lima Dantas. Antioxidantes presentes nos rótulos dos óleos vegetais. In: iv encontro nacional da agroindústria, João Pessoa. Anais eletrônicos.Campinas, Galoá, 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/enag/enag-2018/trabalhos/antioxidantes-presentes-nos-rotulos-dos-oleos-vegetais?lang=pt-br>> Acesso em: 01 Set. 2024.

DRESSELHAUS, Mildred S.; LIN, Yu-Ming; RABIN, Oded; BLACK, Marcie R.; KONG, Jing; DRESSELHAUS, Gene. Nanowires. **Springer Handbook Of Nanotechnology**, [S.L.], p. 119-167, 2010. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-02525-9_4.

DWIECKI, Krzysztof; TOMCZYK, Łukasz; NOGALA-KAŁUCKA, Małgorzata; POLEWSKI, Krzysztof. Novel method of propyl gallate determination in rapeseed oil using CdSe/ZnS quantum dots. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, [S.L.], v. 118, n. 11, p. 1788-1794, 13 abr. 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201500453>.

ERMIS, Nihal; TINKILIÇ, Nihat. Development of an Electrochemical Sensor for Selective Determination of Dopamine Based on Molecularly Imprinted Poly(p-aminothiophenol) Polymeric Film. **Electroanalysis**, [S.L.], v. 33, n. 6, p. 1491-1501, 24 mar. 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202060556>.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. **Trans. Faraday Soc**, v.38, p.348-356, 1942

FERREIRA, Rayse M.; MORAWSKI, Franciele M.; PESSANHA, Emanuel C.; LIMA, Scarlett L. S. de; COSTA, Diana S. da; RIBEIRO, Geyse A. C.; VAZ, João; MOUTA, Rodolpho; TANAKA, Auro A.; LIU, Liying. Facile Gram-Scale Synthesis of NiO Nanoflowers for Highly Selective and Sensitive Electrocatalytic Detection of Hydrazine. **Acs Omega**, [S.L.], v. 8, n. 13, p. 11978-11986, 21 mar. 2023 <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.2c07638>

GULCIN, İlhami. Antioxidants and antioxidant methods: an updated overview. **Archives Of Toxicology**, [S.L.], v. 94, n. 3, p. 651-715, mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.1007/s00204-020-02689-3>.

GULCIN, İlhami; BEYDEMİR, Sukru. Phenolic Compounds as Antioxidants: carbonic anhydrase isoenzymes inhibitors. **Mini Reviews In Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 408-430, 1 mar. 2013. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/138955713804999874>.

HAMPEL, Boglárka; PAP, Zsolt; SAPI, Andras; SZAMOSVOLGYI, Akos; BAIA, Lucian; HERNADI, Klara. Application of TiO₂-Cu Composites in Photocatalytic Degradation Different Pollutants and Hydrogen Production. **Catalysts**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 85, 7 jan. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal10010085>

HE, Y.; XU, S.; Deng, M.; Yang, D.; Chen, F. Determination of propyl gallate in edible oil by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. **Instrumentation Science & Technology**, v.45, n.4, p.404–411, 2017.

<https://doi.org/10.1080/10739149.2016.1263963>

HSU, Chou-Yi; RHEIMA, Ahmed Mahdi; ABBAS, Zainab Sabri; FARYAD, Muhammad Usman; KADHIM, Mustafa M.; ALTIMARI, Usama S.; DAWOOD, Ashour H.; AL-BAYATI, Alaa Dhari Jawad; ABED, Zainab Talib; RADHI, Rusul Saeed. Nanowires Properties and Applications: a review study. **South African Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 46, p. 286-311, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2023.08.006>

JAVAHERI-GHEZELDIZAJ, Fatemeh; ALIZADEH, Adel Mirza; DEHGHAN, Parvin; DOLATABADI, Jafar Ezzati Nazhad. Pharmacokinetic and toxicological overview of propyl gallate food additive. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 423, p. 135219, out. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135219>.

JIU, Jinting; SUGANUMA, Katsuaki. Metallic Nanowires and Their Application. **Ieee Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology**, [S.L.], v. 6, n. 12, p. 1733-1751, dez. 2016. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tcpmt.2016.2581829>

JONES, Dean P.. Radical-free biology of oxidative stress. **American Journal Of Physiology-Cell Physiology**, [S.L.], v. 295, n. 4, p. 849-868, out. 2008. American Physiological Society. <http://dx.doi.org/10.1152/ajpcell.00283.2008>.

KANG, Jing; HAN, Lu; CHEN, Zhonglin; SHEN, Jimin; NAN, Jun; ZHANG, Yihua. Sensitized chemiluminescence of 2-phenyl-4,5-di(2-furyl)-1H-imidazole/K₃Fe(CN)₆/propyl gallate system combining with solid-phase extraction for the determination of propyl gallate in edible oil. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 159, p. 445-450, set. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.042>.

KHAN, Md Ashfaque Hossain; THOMSON, Brian; DEBNATH, Ratan; MOTAYED, Abhishek; RAO, Mulpuri V.. Nanowire-Based Sensor Array for Detection of Cross-Sensitive Gases Using PCA and Machine Learning Algorithms. **Ieee Sensors Journal**, [S.L.], v. 20, n. 11, p. 6020-6028, 1 jun. 2020. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/jsen.2020.2972542>.

KUMAR, Bittu; SINHA, Sudip Kumar. Nanostructured Cu₂O deposited on TiO₂ nanotube arrays for ultra-sensitive non-enzymatic cholesterol electrochemical biosensor. **Materials Today Communications**, [S.L.], v. 37, p. 107171, dez. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107171>

KUSIOR, Anna; KAROŃ, Iwona; RADECKA, Marta. Electrochemical sensors based on TiO₂–Fe₂O₃ coupled system. **Metrology And Measurement Systems**, [S.L.], p. 301-311, 9 mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.24425/mms.2020.132776>.

LAMA-MUÑOZ, Antonio; CONTRERAS, María del Mar. Extraction Systems and Analytical Techniques for Food Phenolic Compounds: a review. **Foods**, [S.L.], v. 11, n. 22, p. 3671, 16 nov. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/foods11223671>

LI, Yuzhen; HUANG, Lu; WENG, Xuexiang; LIU, Zhenmin; YOU, Chunping. Black Phosphorene Modified Electrochemical Sensor for Fast Determination of 5-Hydroxymethyl-2-furfural in Milk. **Electroanalysis**, [S.L.], v. 33, n. 12, p. 2452-2459, 13 set. 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202100302>.

LIEBER, Charles M.; WANG, Zhong Lin. Functional Nanowires. **Mrs Bulletin**, [S.L.], v. 32, n. 2, p. 99-108, fev. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2007.41>.

LIMA, Fernanda Maria dos Reis; SILVA, Saimon Moraes; FREIRES, André da Silva; GOULART, Marília Oliveira Fonseca; DAMOS, Flavio Santos; LUZ, Rita de Cassia Silva. Photoelectrochemical platform for sensing propyl gallate in edible oil samples based on CdTe quantum dots and poly(D-glucosamine). **Journal Of Solid State Electrochemistry**, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 725-734, 2 jan. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-018-04177-2>

LIU, Runzeng; MABURY, Scott A.. Synthetic Phenolic Antioxidants: a review of environmental occurrence, fate, human exposure, and toxicity. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 54, n. 19, p. 11706-11719, 11 set. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c05077>.

LU, Wei; LIEBER, Charles M. Semiconductor nanowires. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 39, n. 21, p. 387-406, 20 out. 2006. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/21/r01>.

MA, Xinying; LV, Huiping; CHEN, Meifeng; LIU, Hua; XUE, Shouqing; ZHU, Qi; WANG, Xueliang. Novel electrochemical sensor for determination of propyl gallate based on poly(γ -aminobutyric acid) incorporating gold nanoclusters. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 183, p. 107954, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2022.107954>.

MAGDY, Nancy; SOBANH, Ahmed E.; HUSSEIN, Lobna A.; MAHMOUD, Amr M.. Graphene-based Disposable Electrochemical Sensor for Chlorhexidine Determination. **Electroanalysis**, [S.L.], v. 35, n. 2, p. 0, 19 jul. 2022. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202200119>.

MAISUTHISAKUL, Pitchaon; SUTTAJIT, Maitree; PONGSAWATMANIT, Rungnaphar. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 100, n. 4, p. 1409-1418, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.032>.

MARTINELLO, Marianna; MUTINELLI, Franco. Antioxidant Activity in Bee Products: a review. **Antioxidants**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 71, 7 jan. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antiox10010071>

MASHHADIZADEH, Mohammad Hossain; KALANTARIAN, S. Marzieh; AZHDEH, Afsaneh. A Novel Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol, and Resorcinol Using a Carbon Paste Electrode Modified by Zn-MOF, Nitrogen-doped Graphite, and AuNPs. **Electroanalysis**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 160-169, 3 set. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202060326>.

MEHMANDOUST, Mohammad; MEHMANDOUST, Amirhossein; ERK, Nevin. Construction of a simple and selective electrochemical sensor based on Nafion/TiO₂ for the voltammetric determination of olopatadine. **Journal Of Electrochemical Science And Engineering**, [S.L.], 20 nov. 2021. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.1117>.

MONTÊS, Vanessa. **Desenvolvimento e Otimização de Sensores Eletroquímicos Impressos**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2015.

MOROSANOVA, Maria A.. A silica–titania sensor material prepared by cetylpyridinium chloride assisted sol–gel synthesis for solid phase spectrophotometric and visual test determination of propyl gallate in food samples. **Analytical Methods**, [S.I.], v. 8, p. 8092-8098, 2016. <https://doi-org.ez14.periodicos.capes.gov.br/10.1039/C6AY02473D>

MUNTEANU, Irina Georgiana; APETREI, Constantin. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: a review. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 22, n. 7, p. 3380, 25 mar. 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms22073380>.

NASSEF, Hossam M.; BASHAL, Ali H.; OTHMAN, Abdelhameed M.. Electrochemical determination of formic acid using Cu-TiO₂-NAF nanocomposite grafted onto Pt electrode. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 184, p. 108140, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2022.108140>.

NETO, Antonio Gomes dos Santos; SANTOS, Ana Caroline Ferreira; JUNIOR, Jose Antonio de Oliveir; JOST, Cristiane Luisa; SOUSA, Camila Silva de; GOULART, Marília Oliveira Fonseca; SANTANA, Antônio Euzébio Goulart; GONZALEZ, Sergio Yesid Gomez; SILVA, Ederson Esteves da; FONSACA, Jéssica Eliza Silva. Exploiting synergistic effects: cheap ultra-sensitive electrochemical rutin detection using wo₃/rgo nanocomposite in combination with multiwalled carbon nanotubes. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 193, p. 109090, out. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2023.109090>.

NGUYEN, Van Hai; LE, Minh Ngoc; NGUYEN, Hoa Binh; HA, Kieu Oanh; VAN PHAM, Thai Ha; NGUYEN, Thi Hong; DAO, Nguyet Suong Huyen; NGUYEN, Van Giang; NGUYEN, Dinh Luyen; TRINH, Nguyen Trieu. Propyl Gallate. **Molbank**, [S.L.], v. 2021, n. 2, p. 1201, 12 abr. 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/m1201>.

NIMSE, Satish Balasaheb; PAL, Dilipkumar. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 35, p. 27986-28006, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra13315c>.

OGHLI, Abbas Hassan; SOLEYMANPOUR, Ahmad. Ultrasensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of sumatriptan and paroxetine using molecular imprinted polymer/sol-gel/polyoxometalate/rGO modified pencil graphite electrode. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 344, p. 130215, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2021.130215>

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O.O.; LI, D.; ABE, R.. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 216, n. 2-3, p. 179-182, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>

PARCHETA, Monika; ŚWISŁOCKA, Renata; ORZECOWSKA, Sylwia; AKIMOWICZ, Monika; CHOIŃSKA, Renata; LEWANDOWSKI, Włodzimierz. Recent Developments in Effective Antioxidants: the structure and antioxidant properties. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 8, p. 1984, 15 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14081984>.

PRISCILLAL, I. Jenisha Daisy; WANG, Sea-Fue. Synchronously activated strontium aluminate nanoflakes anchored functionalized carbon nanofiber nanocomposite for sensitive amperometric detection of food additive: propyl gallate. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 389, p. 133119, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133119>.

PU, Houkang; DAI, Huizhen; ZHANG, Te; DONG, Kaiyu; WANG, Yingying; DENG, Yujia. Metal nanoparticles with clean surface: the importance and progress. **Current Opinion In Electrochemistry**, [S.L.], v. 32, p. 100927, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100927>.

QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. v. 34, n.3, p. 161-162, 2012

RAFIQ, M.; LV, Y.Z.; ZHOU, Y.; MA, K.B.; WANG, W.; LI, C.R.; WANG, Q.. Use of vegetable oils as transformer oils – a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 52, p. 308-324, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.032>

RAMALHO, V.C; JORGE, Neuza. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p.755-760, 2006.

RAMAN, Srinivasan; A, Ravi Sankar; M, Sindhuja. Advances in silicon nanowire applications in energy generation, storage, sensing, and electronics: a review. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 34, n. 18, p. 182001, 20 fev. 2023. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/acb320>.

RAMGIR, Niranjana; BHUSARI, R.; RAWAT, N.s.; PATIL, S.J.; DEBNATH, A.K.; GADKARI, S.C.; MUTHE, K.P.. TiO₂/ZnO heterostructure nanowire based NO₂ sensor. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 106, p. 104770, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104770>

RAMYA, M.; KUMAR, P. Senthil; RANGASAMY, Gayathri; SHANKAR, V. Uma; RAJESH, G.; NIRMALA, K.; SARAVANAN, A.; KRISHNAPANDI, Alagumalai. A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors. **Chemosphere**, [S.L.], v. 308, p. 136416, dez. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136416>.

RANA, Sonia; MITTAL, Susheel K.; SINGH, Narinder; SINGH, Jasminder; BANKS, Craig E.. Schiff base modified screen printed electrode for selective determination of aluminium(III) at trace level. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 239, p. 17-27, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.133>.

RAVELLI, D. Estabilidade oxidativa de óleo de soja adicionado de extratos de especiarias: correlação entre parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial. 2007. 113f. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Piracicaba

ROCCHETTI, Gabriele; GREGORIO, Rosa Perez; LORENZO, Jose M.; BARBA, Francisco J.; OLIVEIRA, Paula García; PRIETO, Miguel A.; SIMAL-GANDARA, Jesus; MOSELE, Juana I.; MOTILVA, Maria-Jose; TOMAS, Merve. Functional implications of bound phenolic compounds and phenolics–food interaction: a review. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 811-842, 12 fev. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12921>.

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Cobre. ROMOLA, C.V. Jemima; MEGANAHARSHINI, M.; RIGBY, S.P.; MOORTHY, I. Ganesh; KUMAR, R. Shyam; KARTHIKUMAR, Sankar. A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 145, p. 111109, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111109>.

RUÍZ-RAMÍREZ, Mirza Mariela; HINOSTROZA-MOJARRO, Juan José; SILVA-CARRILLO, Carolina; TRUJILLO-NAVARRETE, Balter; FÉLIX-NAVARRO, Rosa María; REYNOSO-SOTO, Edgar Alonso. Sensor Electroquímico Basado en Nanoflores de TiO₂ para la Determinación de Nitrobenceno. **Revista de Ciencias Tecnológicas**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 23-26, 1 ago. 2020. Facultad de Ciencias de la Ingenieria y Tecnologia de la UABC. <http://dx.doi.org/10.37636/recit.v112326>.

SAAD, B; SING, Y; NAWI, M; HASHIM, N; A MOHAMEDALI; SALEH, M; SULAIMAN, S; TALIB, K; AHMAD, K. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food items using reversed-phase HPLC. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 105, n. 1, p. 389-394, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.025>

SAEB, Elhameh; ASADPOUR-ZEYNALI, Karim. A novel ZIF-8@ZIF-67/Au core–shell metal organic framework nanocomposite as a highly sensitive electrochemical sensor for nitrite

determination. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 417, p. 140278, jun. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140278>.

SANFELICE, Rafaela C.; PAVINATTO, Adriana ; CORRÊA, Daniel S. Introdução à nanotecnologia. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**, [S.L], cap. 1, p.27-47, São Paulo: Blucher, 2022.

SCIENTIFIC Opinion on the re-evaluation of propyl gallate (E 310) as a food additive. **Efsa Journal**, [S.L.], v. 12, n. 4, abr. 2014. . <http://dx.doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3642>

SHARMA, Swati; SIMSEK, Halis. Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: a comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods. **Chemosphere**, [S.L.], v. 221, p. 630-639, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.066>

SILVA, Anderson G.M. da; FERNANDES, Cibele G.; HOOD, Zachary D.; PENG, Rui; WU, Zili; DOURADO, André H.B.; PARREIRA, Luanna S.; OLIVEIRA, Daniela C. de; CAMARGO, Pedro H.C.; TORRESI, Susana I. Córdoba de. PdPt-TiO₂ nanowires: correlating composition, electronic effects and o-vacancies with activities towards water splitting and oxygen reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 277, p. 119177, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119177>.

SIVAKUMAR, Mani; MUTHUKUTTY, Balamurugan; CHEN, Tse-Wei; CHEN, Shen-Ming; VIVEKANANDAN, Alangadu Kothandan; CHEN, Shih-Hsun; HATSHAN, Mohammad Rafe; ALI, M. Ajmal; KUMAR, Mohanraj. Electrocatalytic detection of noxious antioxidant diphenylamine in fruit samples with support of Cu@nanoporous carbon modified sensor. **Chemosphere**, [S.L.], v. 292, p. 133400, abr. 2022 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133400>.

SOHOULI, Esmail; GHALKHANI, Masoumeh; ROSTAMI, Mojtaba; RAHIMI-NASRABADI, Mehdi; AHMADI, Farhad. A noble electrochemical sensor based on TiO₂@CuO-N-rGO and poly (L-cysteine) nanocomposite applicable for trace analysis of flunitrazepam. **Materials Science And Engineering: C** [S.L.], v. 117, p. 111300, dez. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2020.111300>.

STROE, Malvina; BURLANESCU, Teodora; PARASCHIV, Mirela; LÖRINCZI, Adam; MATEI, Elena; CIOBANU, Romeo; BAIBARAC, Mihaela. Optical and Structural Properties

of Composites Based on Poly(urethane) and TiO₂ Nanowires. **Materials**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 1742, 20 fev. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma16041742>.

TAJIK, Somayeh; BEITOLLAHI, Hadi; BIPARVA, Pourya. Methyldopa electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with Cu/TiO₂ nanocomposite. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, [S.L.], v. 83, n. 7-8, p. 863-874, 2018. National Library of Serbia. <http://dx.doi.org/10.2298/jsc170930024t>.

TALEAT, Zahra; KHOSHROO, Alireza; MAZLOUM-ARDAKANI, Mohammad. Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008:2013). **Microchimica Acta**, [S.L.], v. 181, n. 9-10, p. 865-891, 8 abr. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-014-1181-1>.

TEWARI, Y.B; SCHANTZ, M.M.; REKHARSKY, M.V.; GOLDBERG, R.N. Thermodynamics of the hydrolysis of 3,4,5-trihydroxybenzoic acid propyl ester (n-propylgallate) to 3,4,5-trihydroxybenzoic acid (gallic acid) and propan-1-ol in aqueous media and in toluene. **J. Chem. Thermodynamics**, v.28, p.171–185, 1996

TIAN, Xike; LIU, Lin; LI, Yong; YANG, Chao; ZHOU, Zhaoxin; NIE, Yulun; WANG, Yanxin. Nonenzymatic electrochemical sensor based on CuO-TiO₂ for sensitive and selective detection of methyl parathion pesticide in ground water. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 256, p. 135-142, mar. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.066>.

TOBALDI, David Maria; ESPRO, Claudia; LEONARDI, Salvatore Gianluca; LAJAUNIE, Luc; SEABRA, Maria Paula; CALVINO, José Juan; MARINI, Silvia; LABRINCHA, João António; NERI, Giovanni. Photo-electrochemical properties of CuO–TiO₂ heterojunctions for glucose sensing. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 8, n. 28, p. 9529-9539, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/d0tc01975e>.

TOMÁLKOVÁ, Markéta; CHÝLKOVÁ, Jaromíra; HELEŠOVSKÁ, Renáta; JANÍKOVÁ, Lenka. Voltammetric method for rapid determination of propyl gallate and its application for monitoring of biofuels quality. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, [S.L.], v. 148, n. 3, p. 457-461, 28 out. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-016-1860-1>.

TSUNOJI, Nao; IKEDA, Takuji; IDE, Yusuke; SADAKANE, Masahiro; SANO, Tsuneji. Synthesis and characteristics of novel layered silicates HUS-2 and HUS-3 derived from a SiO₂–

choline hydroxide–NaOH–H₂O system. **Journal Of Materials Chemistry**, [S.L.], v. 22, n. 27, p. 13682, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm31872e>.

VIKRAMAN, Anuja Elevathoor; RASHEED, Zafna; RAJITH, Leena; LONAPPAN, Laina Angamaly; KRISHNAPILLAI, Girish Kumar. MWCNT-Modified Gold Electrode Sensor for the Determination of Propyl Gallate in Vegetable Oils. **Food Analytical Methods**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 775-780, 12 ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-012-9485-4>.

WANG, Wanyi; XIONG, Ping; ZHANG, He; ZHU, Qingqing; LIAO, Chunyang; JIANG, Guibin. Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: a review. **Environmental Research**, [S.L.], v. 201, p. 111531, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2021.111531>.

WANG, Xuyao; ZHANG, Zhenqi; WU, Guolin; XU, Chunxia; WU, Jianping; ZHANG, Xingguo; LIU, Jian. Applications of electrochemical biosensors based on functional antibody-modified screen-printed electrodes: a review. **Analytical Methods**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 7-16, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d1ay01570b>.

XU, Xiaoqing; LIU, Aimei; HU, Siyi; ARES, Irma; MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, María-Rosa; WANG, Xu; MARTÍNEZ, Marta; ANADÓN, Arturo; MARTÍNEZ, María-Aránzazu. Synthetic phenolic antioxidants: metabolism, hazards and mechanism of action. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 353, p. 129488, ago. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129488>

XU, Xiaoqing; LIU, Aimei; HU, Siyi; ARES, Irma; MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, María-Rosa; WANG, Xu; MARTÍNEZ, Marta; ANADÓN, Arturo; MARTÍNEZ, María-Aránzazu. Synthetic phenolic antioxidants: metabolism, hazards and mechanism of action. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 353, p. 129488, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129488>.

YANG, Gang-Gang; ZHAO, Ying Qing; LIU, Wei; KE, Can; ZHANG, Sai; CAO, Qian; SUN, Su Juan. Boric acid group-functional ruthenium complex as a novel fluorescence probe for robust detection of propyl gallate and tert-butyl hydroquinone by tuning the pH. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 429, p. 136956, dez. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136956>.

YE, Cui; XU, Songmin; WU, Zhen; WANG, Minqiang. Cu₃(PO₄)₂/BiVO₄ photoelectrochemical sensor for sensitive and selective determination of synthetic antioxidant propyl gallate. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 414, n. 14, p. 4139-4147, 20 abr. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-022-04065-9>.

YOGESWARAN, Umasankar; CHEN, Shen-Ming. A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material. **Sensors**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 290-313, 21 jan. 2008. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s8010290>.

ZEB, A. Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods. **Journal of Food Biochemistry** v.44, n.9, 20 set 2020. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13394>

ZHU, Ye; HUANG, Yueyan. Development of a novel sensor for the detection of donepezil hydrochloride as Alzheimer's disease drug utilizing CuO-TiO₂ hybrid nanostructures. **Alexandria Engineering Journal**, [S.L.], v. 95, p. 14-23, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2024.03.070>