



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

FERNANDA MARIA DOS REIS LIMA

MÉTODOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE
ANTIOXIDANTES

São Luís – MA

2019

FERNANDA MARIA DOS REIS LIMA

**MÉTODOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE
ANTIOXIDANTES**

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

Área de concentração: Química Analítica.

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

São Luís – MA

2019

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

Lima, Fernanda Maria dos Reis.

Métodos fotoeletroquímicos para determinação de
antioxidantes / Fernanda Maria dos Reis Lima. - 2019.
108 f.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

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

1. Ácido Tânico. 2. Galato de Propila. 3. PDG. 4.
Pontos Quânticos de CdTe. 5. Sensores Fotoeletroquímicos.
I. Luz, Rita de Cássia Silva. II. Título.

FERNANDA MARIA DOS REIS LIMA

**MÉTODOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE
ANTIOXIDANTES**

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

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Eliane Rodrigues de Sousa/Membro titular
Departamento de Química/UFMA

Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva/Membro titular
Departamento de Tecnologia/UFMA

Prof. Dra. Rita de Cássia Silva Luz/Presidente
Departamento de Química/UFMA

*“O que verdadeiramente somos é aquilo
que o impossível cria em nós”.*

Clarice Lispector

AGRADECIMENTOS

A Deus, por seu amor e presença viva em todos os momentos da minha vida, me dando força para que eu pudesse prosseguir em minha caminhada em busca dos meus sonhos;

A minha mãe Alzenira e ao meu pai Edilson, pela dedicação e incentivo em todas as fases da minha vida; aos meus irmãos Rodrigo e Rafael, pela força, cuidado e carinho;

Ao Júlio, pela paciência, amor, compreensão e companheirismo;

À minha orientadora Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz, em especial, pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho e por ter me acolhido tão bem em seu laboratório. Obrigada por todos os ensinamentos valiosos para minha evolução, tanto acadêmica como pessoal; pela paciência, disposição constante, conselhos e pela compreensão;

Ao Prof. Dr. Flávio Santos Damos, pelos ensinamentos e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho e dos artigos científicos obtidos a partir deste;

Aos amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), agradeço pela parceria, amizade, cooperação, momentos de descontração e pelas discussões científicas que contribuíram muito para meu aprendizado acadêmico;

Às minhas grandes amigas Greicy Kelly e Andréia Rodrigues que sempre estiveram presentes durante todo meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço pela força, incentivo e amizade;

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA, pelos ensinamentos, cooperação e experiências compartilhadas;

À Profa. Glauro Goulart Silva e a Neuma das Mercês Pereira, pela viabilização das análises no microscópio eletrônico de varredura no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);

Ao CNPq, pela bolsa concedida, e à FAPEMA e CAPES pelo auxílio financeiro, os quais foram fundamentais para realização desse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho baseia-se no desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de dois antioxidantes, o galato de propila (GP) e o ácido tânico (AT), respectivamente. Para tanto, dois sensores fotoeletroquímicos foram desenvolvidos: o primeiro foi composto por pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe) e um polieletrólito, a quitosana, utilizando-se como superfície eletródica o óxido de índio e estanho (ITO). Este sensor foi utilizado para a detecção/quantificação de GP. O segundo sensor foi composto por dióxido de titânio (TiO₂) - metilsulfato de N-metilfenazônio (MSF) co-sensibilizado com pontos quânticos de CdTe e fixados com um filme de nafion (Nf) sobre uma superfície de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Este foi aplicado para a detecção/quantificação de AT. Os sensores desenvolvidos foram denominados ITO/CdTe-PDG e FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf. Em ambos os sistemas fotoeletroquímicos utilizou-se uma lâmpada LED comercial como fonte de irradiação. A caracterização dos materiais foi realizada pelas técnicas Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE) ou Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Amperometria. Os dois sensores desenvolvidos apresentaram excelentes respostas eletroquímicas para os analitos de interesse, quando comparados com as respostas obtidas com os materiais individuais. O sensor ITO/CdTe-PDG apresentou grande sensibilidade ao oxigênio dissolvido na solução eletrolítica contendo o analito (GP), sendo comprovada a importância dessa molécula na solução tampão utilizada. Após a otimização das condições experimentais e operacionais foi possível obter uma faixa linear de resposta para o GP de 0,3 a 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o sensor ITO/CdTe-PDG e de 0,2 a 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf, com limites de detecção de 0,13 e 0,06 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O sensor ITO/CdTe-PDG foi aplicado em amostras de óleo babaçu e óleo de soja para quantificação de GP, mostrando valores de recuperação de 96,2 e 100,4%, respectivamente. Já o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf, foi aplicado em amostras de extratos de plantas medicinais para quantificação de AT, com valores de recuperação entre 101,1 a 103,9%. O método de adição de padrão foi aplicado para quantificação dos analitos em ambos os tipos de amostras. Os dois sensores apresentaram ainda boa seletividade frente às espécies interferentes comumente encontradas nestas amostras, além de boa precisão e exatidão.

Palavras-chave: Galato de propila; Ácido Tânico; sensores fotoeletroquímicos; pontos quânticos de CdTe; PDG; TiO₂; extratos de plantas medicinais; óleos comestíveis.

ABSTRACT

The present work is based on the development of analytical methods for the determination of two antioxidants, propyl gallate (GP) and tannic acid (AT), respectively. In order to do this, two photoelectrochemical sensors were developed: the first one consisted of quantum dots of cadmium telluride (CdTe) and a polyelectrolyte, chitosan, using indium and tin oxide (ITO) as the electrode surface. This sensor was used for PG detection/quantification. The second sensor was composed of titanium dioxide (TiO₂) - N-methylphenazone (PMS) methylsulfate co-sensitized with CdTe quantum dots and fixed with a film of nafion (Nf) on a surface of fluorine-doped tin oxide (FTO). This was applied for the detection/quantification of TA. The sensors developed were named ITO/CdTe-PDG and FTO/TiO₂-PMS/CdTe/Nf. In both photoelectrochemical systems a commercial LED lamp was used as the source of irradiation. The characterization of the materials was performed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) or Scanning Electron Microscopy (SEM) and Amperometry. The two developed sensors presented excellent electrochemical responses to the analytes of interest when compared to the responses obtained with the individual materials. The ITO/CdTe-PDG sensor showed great sensitivity to the dissolved oxygen in the electrolyte solution containing the analyte (PG), being proved the importance of this molecule in the buffer solution used. After optimization of the experimental and operational conditions, it was possible to obtain a linear range of response for the PG from 0.3 to 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the ITO/CdTe-PDG sensor and from 0.2 to 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the sensor FTO/TiO₂-PMS/CdTe/Nf, with detection limits of 0.13 and 0.06 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The ITO/CdTe-PDG sensor was applied in samples of babassu oil and soybean oil for PG quantification, showing recovery values of 96.2 and 100.4%, respectively. The FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf sensor was applied in samples of medicinal plants extracts for TA quantification, with recovery values between 101.1 and 103.9%. The standard addition method was applied for quantification of the analytes in both types of samples. The two sensors showed good selectivity against the interfering species commonly found in these samples, besides good precision and accuracy.

Keywords: Propyl gallate; Tannic Acid; photoelectrochemical sensors; CdTe quantum dots; PDG; TiO₂; extracts of medicinal plants; edible oils.

LISTA DE ABREVIATURAS

A·	Radical inerte
AT	Ácido tânico
<i>b</i>	Coeficiente angular da equação da reta
BC	Banda de condução
BF	<i>Byrsonina fagifolia</i>
BHA	Butil hidroxianisol
BHT	Butil hidroxitolueno
B-R	Solução tampão Britton-Robinson
BV	Banda de valência
DPR	Desvio padrão relativo
VPD	Voltametria de pulso diferencial
e^-/h^+	Par elétron/lacuna
E_{apl}	Potencial aplicado
E_g	Região proibida
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EO	<i>Euterpe oleracea</i>
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FP	<i>Fridericia platyphyla</i>
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
EO	Eletrodo de ouro
GP	Galato de propila
HEPES	2-[4-(2-hidroxietil)piperazina]-ácido etanossulfônico
ITO	Óxido de índio e estanho
JECFA	<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
LD	Limite de detecção
LED	<i>Light emitting diode</i>
LiTCNE	Tetracianoetileno
MCV	McIlvaine

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSF	Metilsulfato de N-metilfenazônico
PDG	Poli-D-Glucosamina
PQs	Pontos quânticos
$R\cdot$	Radical livre
R	Coeficiente de correlação
$ROO\cdot$	Radical peróxido
S	Sensibilizador no estado fundamental
S^*	Sensibilizador no estado excitado
S^+	Sensibilizador no estado oxidado
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
TAGs	Triacilgliceróis
TBHQ	Terc-butil hidroquinona
TF	Solução tampão fosfato
TGs	Triglicerídeos
σ_{bl}	Desvio padrão de 10 medidas do branco

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estruturas dos principais antioxidantes sintéticos.....	23
Figura 2. Estrutura do Galato de Propila.	26
Figura 3. Estrutura do Ácido Tânico.	28
Figura 4. Transferência eletrônica em um semicondutor. Adaptado de Bard, 1980.	32
Figura 5. Esquema da geração de fotocorrente a) anódica e b) catódica. Adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2009.....	33
Figura 6. Efeito do confinamento quântico. Adaptado de Bajorowicz et al., 2018.....	35
Figura 7. Esquema do processo fotoeletroquímico em um material compósito de TiO ₂ -sensibilizador. Adaptado de Wang et al., 2009.	37
Figura 8. Sistema fotoeletroquímico utilizado: (A) Sistema de processamento de dados; (B) Potenciostato/Galvanostato; (C) Fonte de radiação: lâmpada LED; (D) Eletrodo de trabalho; (E) Eletrodo de referência; (F) Contra-eletrodo. (Fonte: o próprio autor).	43
Figura 9. Autolab modelo PGSTAT 128 N utilizado para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). (Fonte: o próprio autor)	43
Figura 10. Gráfico de Nyquist para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.....	48
Figura 11. Gráfico de Nyquist para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ contendo 200 µmol L ⁻¹ de GP, realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.	49
Figura 12. Resposta fotoeletroquímica para (a) eletrodo ITO, (b) eletrodo ITO modificado com CdTe, e (c) eletrodo ITO modificado com CdTe-PDG na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) de 200 µmol L ⁻¹ de GP em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0) com solução não desaerada. E _{ap1} = -0,25 V vs Ag/AgCl saturado.....	50
Figura 13. Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG.	52

Figura 14. Amperogramas obtidos para o sensor fotoeletroquímico CdTe-PDG em: (1) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF purgado com nitrogênio na ausência de GP (linha rosa); (2) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF na ausência de GP (linha preta); (3) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF purgado com nitrogênio na presença de GP (linha azul) e (4) Solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF na presença de GP (linha vermelha). E _{apl.} = -0,25 V vs. Ag/AgCl (sat.).	53
Figura 15. Resposta fotoeletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG na presença de diferentes concentrações de GP em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0). Solução não desaerada. E _{apl.} = -0,25 V vs. Ag/AgCl (sat.). Inserção: Gráfico da fotocorrente em função da concentração de GP.	54
Figura 16. Resposta fotoeletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG na presença de diferentes concentrações de GP em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0). Solução desaerada. E _{apl.} = -0,25 V vs. Ag/AgCl (sat.). Inserção: Gráfico da fotocorrente em função da concentração de GP.	55
Figura 17. Influência do pH da solução sobre a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG, na presença de 150 μmol L ⁻¹ de GP. E _{apl.} = -0,25 V vs Ag/AgCl (sat.).	56
Figura 18. Influência da solução tampão (0,1 mol L ⁻¹) sobre a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG na presença de 150 μmol L ⁻¹ de GP. E _{apl.} = -0,25 V vs Ag/AgCl (sat.).	57
Figura 19. Influência do potencial aplicado sobre a resposta amperométrica do fotossensor ITO/CdTe-PDG em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 5,5) contendo 150 μmol L ⁻¹ de GP. (a) Amperogramas obtidos sob potenciais positivos; (b) Amperogramas obtidos sob potenciais negativos e (c) Gráfico da fotocorrente em função do potencial aplicado....	58
Figura 20. Amperogramas obtidos utilizando o sensor ITO/CdTe-PDG na presença de diferentes concentrações de GP (a) e Curva analítica (b). Condições experimentais: 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 5,5) e E _{apl.} = -0,40 V vs. Ag/AgCl (sat.).	59
Figura 21. Amperogramas do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 5,5) contendo 150 μmol L ⁻¹ de GP. Medições realizadas no mesmo dia.	61
Figura 22. Amperogramas do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 5,5) na presença de 75 μmol L ⁻¹ de GP, obtidos em dias diferentes.....	62

Figura 23. Estudo de possíveis compostos interferentes na detecção de GP usando o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG. (GP: galato de propila, TBHQ: terc-butil hidroquinona, BHA: butil hidroxianisol, BHT: butil hidroxitolueno, AA: ácido ascórbico, AG: ácido gálico, HQ: hidroquinona e alguns íons). Condições experimentais: 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 5,5). E _{apl} = -0,40 V vs. Ag/AgCl (sat.).....	64
Figura 24. Sistema fotoeletroquímico utilizado: (A) Sistema de processamento de dados; (B) Potenciostato/Galvanostato; (C) Fonte de radiação: lâmpada LED; (D) Eletrodo de trabalho; (E) Eletrodo de referência; (F) Contra-eletrodo. (Fonte: o próprio autor)	68
Figura 25. Imagens MEV para: pontos quânticos de CdTe (a), TiO ₂ -MSF (b) e TiO ₂ -MSF/CdTe (c) e o gráfico de distribuição do tamanho das nanopartículas para TiO ₂ -MSF (d) e TiO ₂ -MSF/ CdTe (e).	73
Figura 26. Resposta fotoeletroquímica para os eletrodos: FTO/MSF/Nf (a), FTO/CdTe/Nf (b), FTO/TiO ₂ -MSF/Nf (c) e FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf (d) na ausência (linhas vermelhas) e presença (linhas pretas) de 700 µmol L ⁻¹ de AT em 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0). E _{apl} = +0,40 V vs Ag/AgCl (sat.).	75
Figura 27. Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica do AT utilizando o sensor FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf.....	77
Figura 28. Influência do pH e potencial aplicado (a-c) sobre as respostas fotoeletroquímicas para 200 µmol L ⁻¹ de AT em 0,1 mol L ⁻¹ de TF.....	78
Figura 29. Gráfico da fotocorrente vs. potencial aplicado (E _{apl} .).....	79
Figura 30. Influência da solução tampão sobre a resposta do fotossensor para 200 µmol L ⁻¹ de AT. As medidas foram realizadas em 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) de HEPES, BR, MCV e TF. E _{apl} . = +0,40 V vs. Ag/AgCl (sat.). Inserção: Gráfico de fotocorrente versus solução tampão.	80
Figura 31. Resposta da fotocorrente para o sensor FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf (a) e Gráfico de calibração (b), obtidos sob condições otimizadas para AT em concentrações entre 0,2 a 320,0 µmol L ⁻¹	81
Figura 32. Resposta fotoeletroquímica do sensor FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf na presença das amostras (a) BF, (b) FP e (c) EO com adições dos padrões de AT em TF 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0). Figura inserida: fotocorrente vs. [AT]. E _{apl} = +0,4 V vs. Ag/AgCl (sat.).	84

Figura 33. Efeito de possíveis interferentes sobre a resposta de AT em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 50 μmol L⁻¹ de AT e 50 μmol L⁻¹ dos interferentes. E_{apl} = +0,4 V vs. Ag/AgCl (sat.). 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volume das amostras e solução padrão de GP.....	46
Tabela 2: Comparação das características analíticas dos diferentes eletrodos modificados apresentados na literatura para determinação do GP.....	60
Tabela 3: Avaliação da repetibilidade das medidas para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em solução TF 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,5), contendo 150 µmol L ⁻¹ de GP. E _{apl} = -0,40 V.....	62
Tabela 4: Avaliação da repetibilidade das medidas de cinco sensores ITO/CdTe-PDG em solução TF 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,5), contendo 75 µmol L ⁻¹ de GP. E _{apl} = -0,40 V.	63
Tabela 5: Determinação de GP em duas amostras de óleos comestíveis (n=3) e valores de recuperação.	65
Tabela 6: Volume das amostras e solução padrão de AT.....	71
Tabela 7: Comparação de algumas características analíticas de diferentes técnicas para determinação de AT.....	82
Tabela 8: Adição e recuperação de AT em amostras de extrato de plantas vegetais (n = 5).....	85

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1.	Compostos fenólicos e sua atividade antioxidante	22
2.2.	Óleos comestíveis e o processo de oxidação lipídica	24
2.3.	Galato de Propila	26
2.4.	Extratos de plantas medicinais como fonte de ácido tânico	27
2.5.	Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de GP e AT	29
2.6.	Sensores fotoeletroquímicos	31
2.6.1.	Materiais fotoeletronicamente ativos.....	33
2.6.2.	Pontos Quânticos	34
2.6.3.	Dióxido de Titânio.....	36
3.	OBJETIVOS	40
3.1.	Objetivo Geral	40
3.2.	Objetivos Específicos	40
	Capítulo 1	41
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1.	Reagentes e Soluções.....	42
4.2.	Medições fotoeletroquímicas e eletroquímicas	42
4.3.	Construção do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG	44
4.4.	Comportamento do sensor fotoeletroquímico na ausência e presença de GP e influência do oxigênio dissolvido na solução.....	44
4.5.	Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais	44
4.5.1.	Parâmetros experimentais	44
4.5.2.	Parâmetros operacionais	45

4.6.	Caracterização analítica do sensor ITO/CdTe-PDG.....	45
4.7.	Avaliação da repetibilidade das medidas e do preparo do sensor fotoeletroquímico 45	
4.8.	Estudo de interferentes	45
4.9.	Tratamento das amostras de óleos comestíveis para as medidas fotoeletroquímicas e determinação de GP aplicando o teste de adição e recuperação	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1.	Caracterização eletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG	48
5.1.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
5.2.	Comportamento dos materiais que compõem o sensor na ausência e presença de GP e influência do oxigênio dissolvido na solução	49
5.3.	Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais	55
5.3.2.	Solução tampão.....	57
5.3.3.	Potencial aplicado	57
5.4.	Caracterização analítica do sensor ITO/CdTe-PDG	59
5.5.	Avaliação da repetibilidade das medidas e da repetibilidade do preparo do sensor.....	61
5.6.	Estudo de interferentes	63
5.7.	Determinação de GP em amostras de óleos comestíveis e Estudos de adição e recuperação do analito	64
Capítulo 2		66
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	67
6.1.	Reagentes e Soluções.....	67
6.2.	Medidas fotoeletroquímicas e morfológicas.....	67
6.3.	Preparo do sensor fotoeletroquímico FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf	68
6.4.	Comportamento do sensor fotoeletroquímico na ausência e presença de AT	69

6.5.	Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais	69
6.6.	Caracterização analítica do sensor FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf.....	70
6.7.	Preparo das amostras de extratos de plantas medicinais	70
6.8.	Preparação das amostras de extratos de plantas medicinais para as medidas fotoeletroquímicas e determinação de AT aplicando o teste de adição padrão e estudos de recuperação	70
6.9.	Estudo de interferentes	71
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
7.1.	Caracterização morfológica dos materiais que compõem o sensor FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe	73
7.2.	Comportamento dos materiais que compõem o sensor na ausência e presença de AT.....	74
7.3.	Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais	78
7.3.2.	Solução Tampão	79
7.4.	Caracterização analítica do sensor FTO/TiO ₂ -MSF/CdTe/Nf.....	80
7.5.	Aplicação do sensor em extratos de plantas medicinais e estudos de adição e recuperação do analito	83
7.6.	Estudo de Interferentes	85
8.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	87

1. INTRODUÇÃO

No atual cenário da química analítica moderna, o desenvolvimento de métodos capazes de detectar/quantificar substâncias de forma rápida, precisa, seletiva e com um custo acessível é um dos grandes desafios dos principais centros de pesquisa do mundo. Neste sentido, os métodos Eletroanalíticos vêm se destacando, principalmente, em aplicações voltadas para o monitoramento ambiental e controle de qualidade de produtos, tais como óleos comestíveis e extratos de plantas medicinais (ZANONI *et al.*, 2017; PACHECO *et al.*, 2013). Dentre essas aplicações destaca-se a eletroanálise de antioxidantes, os quais são responsáveis pela proteção do organismo contra a ação oxidativa dos radicais livres, que são altamente reativos e resultam em reações em cadeias (SOARES, 2002; CHORILLI *et al.*, 2007).

Os antioxidantes são comumente encontrados em uma grande variedade de plantas e alimentos, sendo uma das suas principais funções evitar ou minimizar o processo de oxidação. Assim, a ingestão desses alimentos pode combater o excesso de radicais livres através desses antioxidantes, prevenindo e reparando os danos causados por espécies reativas de oxigênio (ERO), aumentando a defesa imunológica do organismo e diminuindo o risco de câncer e doenças degenerativas (PHAM-HUY *et al.*, 2008).

Os antioxidantes podem ser de origem sintética ou natural. Os sintéticos, como o Butil hidroxianisol (BHA), o Butil hidroxitolueno (BHT), a *Terc*-butil hidroquinona (TBHQ) e o Galato de Propila (GP), são muito utilizados como conservantes alimentares com o intuito de diminuir ou prevenir a oxidação em óleos e gorduras. Essas substâncias tiveram seu emprego aprovado em alimentos pelas agências regulamentadoras em diversos países, após investigações que comprovaram sua segurança dentro de um limite de ingestão diária (TAKEMOTO *et al.*, 2009).

Já os antioxidantes naturais, como os Taninos, os quais são extraídos de vegetais e plantas, são muito utilizados como conservantes naturais para alimentos (RICE-EVANS *et al.*, 1996; ZHENG e WANG, 2001). Além disso, esses compostos exibem uma variedade de propriedades fisiológicas, tais como efeitos antialérgicos, anti-inflamatórios e antimicrobianos (BALASUNDRAM *et al.*, 2006). Portanto, métodos alternativos e eficientes para detectar/quantificar esses compostos (sintéticos e naturais)

em diferentes tipos de amostras, são de extrema importância visto a sua relação com a alimentação e prevenção de doenças.

Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas para quantificar antioxidantes, dos quais destacam-se a cromatografia (YUAN *et al.*, 2018; XIU-QIN *et al.*, 2009; ACHILLI *et al.*, 1993), a espectrofotometria (RAVICHANDRAN *et al.*, 2014; GÁLICO *et al.*, 2015; MOYA *et al.*, 2008) e a quimiluminescência (CHRISTODOULEAS *et al.*, 2015; XIE e CUI, 2003; KANG *et al.*, 2014). Todas essas técnicas foram aplicadas para a detecção dos analitos com eficiência, sensibilidade e precisão. Entretanto, a busca pelo desenvolvimento de métodos portáteis e ambientalmente seguros, que necessitem de uma mínima quantidade de amostras e solventes, têm contribuído para o desenvolvimento de novos métodos analíticos.

Além disso, o desenvolvimento de dispositivos que requerem fontes energéticas de baixo custo tem sido um dos maiores desafios a serem superados (SANTOS *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018). Neste sentido, a área de sensores eletroquímicos apresenta-se como alternativa para a quantificação de antioxidantes, devido, principalmente, ao baixo custo dos equipamentos que podem ser utilizados, ao curto tempo de análise das amostras, à boa sensibilidade e seletividade que podem ser alcançados, dentre outras características.

Uma nova classe de sensores eletroquímicos, denominados sensores fotoeletroquímicos, vem despertando interesses crescentes na comunidade científica (ZHAO *et al.*, 2016). Seu mecanismo de detecção é baseado na mudança de fotocorrente provocada pela transferência de elétrons entre o analito e os materiais fotoativos, sob irradiação. O baixo sinal de fundo, a portabilidade e possibilidade de miniaturização, proporcionam análises fotoeletroquímicas promissoras com uma ampla gama de aplicações, principalmente analíticas (MOAKHAR *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2017).

Neste contexto, os materiais fotoativos desempenham um papel importante na eficiência dos sensores fotoeletroquímicos (GONG *et al.*, 2015). Dentre esses materiais estão inclusos os óxidos semicondutores como o dióxido de titânio (TiO₂) e pontos quânticos de telureto de cádmio (PQs de CdTe). Nanocompósitos contendo esses materiais são muito estudados e os resultados têm demonstrado uma melhor eficiência de fotocorrente quando comparados a sistemas de um só componente.

Dessa forma, o presente trabalho visa o desenvolvimento de dois sensores fotoeletroquímicos para a detecção de dois antioxidantes: um de origem sintética (Galato de Propila) e outro de origem natural (Ácido Tânico), em amostras de óleos comestíveis e extratos de plantas medicinais, respectivamente. O primeiro sensor foi baseado em um eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) modificado com pontos quânticos de telureto de cádmio (PQs de CdTe) e quitosana. O segundo, baseia-se numa plataforma de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) modificada com TiO_2 co-sensibilizado com metilsulfato de N-metilfenazônio (MSF) e PQs de CdTe. O material foi fixado no eletrodo para maior estabilidade do filme. Nos dois sistemas utilizou-se uma lâmpada LED como fonte de energia.

Vale ressaltar que os sensores propostos não necessitam de bombas peristálticas, tubulações de injeção de fluxo, conectores, etapas de pré-concentração ou co-reagentes e a necessidade de um longo tempo de preparo das amostras. Além disso, os sensores exploram um baixo volume de amostras e lâmpadas LED de luz visível de baixo custo como fonte de excitação que pode ser explorada em medições fotoeletroquímicas com segurança pelo usuário.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compostos fenólicos e sua atividade antioxidante

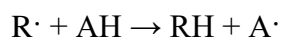
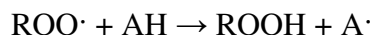
Compostos fenólicos correspondem a uma classe de compostos químicos que possuem um ou mais anéis aromáticos, com um ou mais grupos hidroxilas. São amplamente encontrados no reino vegetal e caracterizados por serem os metabólitos secundários mais abundantes de plantas (DAI e MUMPER, 2010). Entre os principais compostos fenólicos naturais identificados, a partir de plantas medicinais e dietéticas, estão os ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, estilbenos, lignanas e quinonas (HUANG *et al.*, 2009). Esses compostos apresentam uma ampla gama de propriedades fisiológicas, tais como efeitos antialérgicos, anti-inflamatórios, antimicrobianos e antioxidantes (BALASUNDRAM *et al.*, 2006; BENAVENTE-GARCÍA *et al.*, 1997; PUUPPONEN-PIMIA *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 2009). Além disso, os compostos fenólicos são responsáveis por vários fatores na qualidade dos produtos alimentares como sabor, adstringência e cor (RODRIGUEZ *et al.*, 2009).

As atividades antioxidantes, bem como outras funções biológicas dos compostos fenólicos, têm sido amplamente atribuídas às suas estruturas químicas específicas. A presença de grupos hidroxilas tornam estes compostos bons doadores de elétrons ou átomos de hidrogênio, neutralizando os radicais livres e outras espécies reativas de oxigênio (ERO) (ZHANG e TSAO, 2016).

Com o crescimento da indústria de alimentos, o desenvolvimento de novos conservantes que prolonguem a vida útil dos produtos tornou-se necessário. A rancidez alimentícia é um dos principais problemas relacionados à conservação dos alimentos, em consequência da oxidação de ácidos graxos insaturados (COMA, 2008). Assim, uma alternativa para evitar o processo oxidativo dos alimentos é a utilização de antioxidantes (THORAT *et al.*, 2013). Essas substâncias podem agir de várias maneiras, tais como: interromper a cadeia de reações oxidativas; ceder hidrogênio radicalar a um radical livre, assumindo a forma de um radical estável e diminuindo a sua quantidade, além de reduzir a velocidade da oxidação e prolongar o tempo de indução (AMAROWICZ *et al.*, 2004).

Os antioxidantes atuam interrompendo a reação em cadeia por meio da remoção ou inativação de radicais livres. Estes são formados durante a iniciação ou propagação da reação que ocorre através da doação de átomos de hidrogênio a essas

moléculas. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é capturado pelos radicais livres $R^\bullet$ e $ROO^\bullet$ mais facilmente que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Dessa forma, espécies inativas são formadas para a reação em cadeia, além de um radical inerte ($A^\bullet$) procedente do antioxidante que não é capaz de propagar as reações de oxidação (RAMALHO e JORGE, 2006). A reação a seguir mostra esse mecanismo de ação para os antioxidantes:



Onde: AH – antioxidante

Fonte: Frankel, 1980

De acordo com a sua classificação, os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos. Entre os principais antioxidantes fenólicos sintéticos, tem-se o galato de propila (GP), terc-butil hidroquinona (TBHQ), butil hidroxianisol (BHA) e o butil hidroxitolueno (BHT) (Figura 1) (NAMIKI, 1990). Os antioxidantes naturais, ao contrário dos sintéticos com vários graus de substituição alquila, podem ser taninos, compostos contendo nitrogênio, carotenóides, tocoferóis ou ácido ascórbico e seus derivados (SIMÕES *et al.*, 2001).

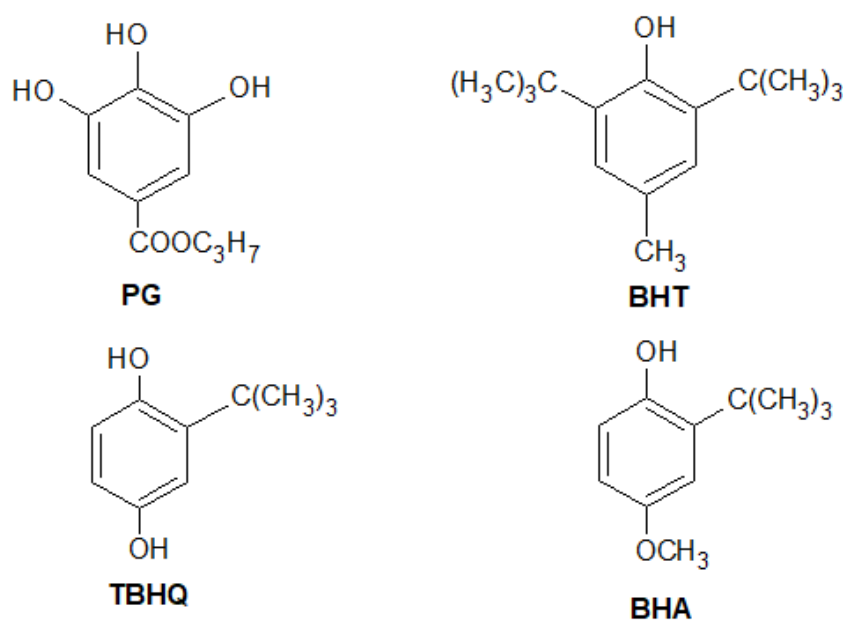


Figura 1. Estruturas dos principais antioxidantes sintéticos.

Por serem de baixo custo, largamente disponíveis e com grande desempenho em relação aos antioxidantes naturais, as indústrias de alimentos preferem usar os antioxidantes fenólicos sintéticos (KIM *et al.*, 2016). Entretanto, o excesso desses antioxidantes em alimentos pode produzir toxicidades ou mutagenicidades que geram riscos à saúde das pessoas (WILLIAMS 1993, 1994; XIU-QIN *et al.*, 2009). Por essa razão, agências regulamentadoras em diversos países têm controlado a quantidade desses antioxidantes sintéticos em alimentos, como exemplo dos óleos comestíveis, visto os efeitos prejudiciais à saúde humana.

2.2. Óleos comestíveis e o processo de oxidação lipídica

Os óleos comestíveis são misturas complexas formadas por uma grande quantidade de compostos, como triacilgliceróis (TAGs) e em menor quantidade por diacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios e outros componentes. Entre esses, os triacilgliceróis, também denominados como triglicerídeos (TGs), são considerados um dos grupos nutritivos mais importantes. Eles servem como fonte de energia armazenada nos tecidos adiposos, ácidos graxos essenciais (ácidos linoleico e linolênico), vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e outros compostos não polares (FERRO-LUZZI e BRANCA, 1995; DUGO *et al.*, 2006). Entretanto, sua ingestão em grande quantidade pode acarretar vários distúrbios humanos, como doença coronariana, dislipidemia e obesidade (ST-ONGE e JONES, 2002; ST-ONGE *et al.*, 2003; MILLER *et al.*, 2011; DUGO *et al.*, 2006).

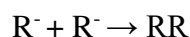
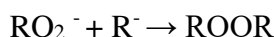
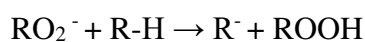
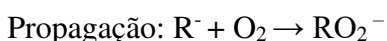
A degradação dos óleos comestíveis depende da quantidade de ácidos graxos insaturados na sua composição. Os que possuem grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados são mais sujeitos à oxidação lipídica do que os que possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados (REDA e CARNEIRO, 2007). As reações de oxidação lipídica são as principais causas da perda da estabilidade oxidativa dos óleos comestíveis e esse processo degradativo ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo, reage com ácidos graxos insaturados (CORSINI e JORGE, 2006).

O processo de oxidação lipídica consiste em três fases: iniciação, propagação e terminação. A iniciação ocorre devido à interação de um iniciador com o oxigênio, que, uma vez ativado pode reagir com o ácido graxo insaturado, retirando um átomo de

hidrogênio do carbono metilênico adjacente à ligação dupla do ácido graxo insaturado, formando radicais alílicos. Essas reações seguem em cadeia e somente cessam quando se esgotam as reservas de ácidos graxos insaturados e oxigênio (SCHAICH, 2005).

A fase de propagação começa em seguida e é caracterizada por várias reações que levam à formação de diversos peróxidos. Estes podem ser mensurados e servem como índice de oxidação lipídica em alimentos ou mesmo em organismo humano. Entretanto, esses peróxidos são instáveis e sua mensuração é limitada às fases iniciais da oxidação lipídica, já que as reações continuam a ocorrer até a fase de terminação (FERRARI, 1998; RAMALHO e JORGE, 2006).

Assim, o esgotamento dos substratos faz com que as reações de propagação cessem e os produtos finais sejam formados (FERRARI, 1998). As reações abaixo mostram esse mecanismo envolvido no processo de oxidação lipídica.



Fonte: Ferrari, 1998

A grande preocupação em apresentar produtos de alta qualidade aos consumidores levou os fornecedores a adotarem medidas que diminuíssem o processo de oxidação durante o processamento e armazenamento dos produtos. Dentre as principais ações para diminuir esse processo, está a adição de antioxidantes aos produtos. O uso dessas substâncias vem se tornando uma prática corrente e que justifica o interesse pela pesquisa de novos compostos com capacidade antioxidante (SILVA *et al.*, 1999).

2.3. Galato de Propila

O Galato de propila (GP) (Figura 2), éster propílico do ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzóico, é um antioxidante sintético muito utilizado como aditivo alimentar que contém óleos e gorduras (EFSA, 2014; BAL e TUNER, 2014). Ele é um pó fino e cristalino, branco a castanho claro, sem odor e com sabor levemente amargo. É solúvel em etanol, éter etílico e óleo, porém é pouco solúvel em água. Sua ocorrência natural não é relatada, sendo esse antioxidante comercialmente preparado por esterificação de ácido gálico com álcool propílico, seguido por destilação para remover qualquer excesso de álcool (BECKER, 2007).

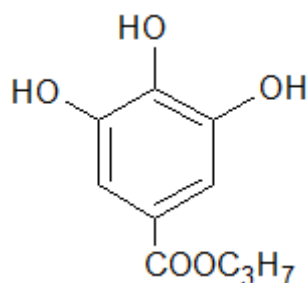


Figura 2. Estrutura do Galato de Propila.

A atividade antioxidante do GP está relacionada com seus grupos hidroxilas doadores de hidrogênio. Ele reage quimicamente inibindo a geração ou acumulação de radicais livres nos sistemas químicos ou biológicos, sendo estável em soluções neutras ou levemente ácidas, porém perde sua estabilidade em ambientes levemente alcalinos ou quando aquecido. Suas principais ações nesses sistemas são: suprimir a iniciação da cadeia ou quebrar a propagação da cadeia de peroxidação de ácidos graxos insaturados (BECKER, 2007).

O GP é muito utilizado como aditivo em uma variedade de alimentos, a fim de diminuir ou evitar a oxidação de gorduras ou óleos (MICHALKIEWICZ *et al.*, 2004). Além disso, é também muito utilizado como antioxidante em cosméticos, produtos farmacêuticos, embalagens de alimentos e lubrificantes (HAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2013). Entretanto seu principal uso, assim como outros antioxidantes sintéticos, centraliza-se na área de alimentos (processamento/armazenamento) (KANG *et al.*, 2014).

Vários estudos têm demonstrado os benefícios do GP como antioxidante (CHEN *et al.*, 2007; REDDAN *et al.*, 2003). Entre os quais pode-se citar a eficiência na

proteção de células hepáticas contra a peroxidação lipídica por radicais de oxigênio (WU *et al.*, 1994) e a eficiência contra o dano oxidativo ao DNA (CHEN *et al.*, 2007). Em contraste, o excesso de GP em alimentos exerceu propriedades pró-oxidantes (KAWANISHI *et al.*, 2005; KOBAYASHI *et al.*, 2004), mostrou-se citotóxico para hepatócitos isolados de ratos (NAKAGAWA *et al.*, 1995) e diminuiu o crescimento de microrganismos, inibindo a respiração e a síntese de ácidos nucleicos (HAN *et al.*, 2010).

Devido aos seus efeitos citotóxicos, quando em excesso, a quantidade de GP em alimentos é controlada em alguns países, sendo a sua dose diária admissível recomendada pelo Comitê Conjunto de Especialistas da FAO/OMS sobre Aditivos Alimentares (JECFA) (JECFA, 1996) de 0-1,4 mg de aditivo por quilograma de peso corporal. Já no Brasil, as leis existentes permitem a adição de GP no limite máximo de 100 mg/kg de alimento e sobre óleos cosmetíveis de 200 mg/kg sobre o teor de gordura (TAKEMOTO *et al.*, 2009; ANVISA, 2005).

Diante deste cenário, faz-se necessário a quantificação desse antioxidante em produtos alimentícios, e entre as técnicas analíticas muito utilizadas para determinação de GP, bem como outros antioxidantes sintéticos, destacam-se a cromatografia (PERRIN e MEYER, 2002; HE *et al.*, 2017; KAROVICOVA e SIMKO, 2000; XIU-QIN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2014), espectrofotometria (PRASAD *et al.*, 1987; CAPITÁN-VALLVEY *et al.*, 2001) e a quimiluminescência (KANG *et al.*, 2014). Apesar desses métodos analíticos serem aplicados com sucesso para a detecção de GP, a busca pelo desenvolvimento de novos métodos com características melhoradas tem sido uma barreira a ser vencida.

2.4. Extratos de plantas medicinais como fonte de ácido tânico

Muitos tratamentos para diversas doenças da humanidade são provenientes de plantas medicinais como fonte primária da medicina (CHITME *et al.*, 2004). Os produtos naturais originados dessas plantas são uma fonte abundante de compostos biologicamente ativos, sendo a base para o desenvolvimento de novos produtos químicos. Porém, das mais de 500.000 espécies de plantas existentes no mundo, apenas 1% foi investigado fitoquimicamente. Desta forma, existe um grande interesse para a descoberta de novos compostos bioativos (PALOMBO, 2009).

Dentro desta classe podemos destacar os taninos, compostos solúveis em água classificados em duas categorias: taninos hidrolisáveis e não hidrolisáveis ou condensados (CHUNG *et al.*, 1998). O primeiro grupo é formado por uma molécula central de glicose ou um álcool polihídrico (esterificado com ácido gálico ou ácido hexahidroxi-difênico). Esses compostos formam galotaninos e elagitaninos (altamente instáveis), respectivamente, que são hidrolisáveis em ácidos, bases ou enzimas e metanol. O segundo grupo, são polímeros de catequina e/ou leucoantocianidina, os quais não são prontamente hidrolisáveis em ácidos e são responsáveis pelas características de adstringência dos vegetais (GIADA, 2013).

O AT (Figura 3), da classe de taninos hidrolisáveis, é um polifenol que ocorre naturalmente a partir do metabolismo secundário das plantas. Sua estrutura é formada por uma molécula de glicose e 10 grupos galoil, sendo amplamente encontrado em frutos, flores e folhas de plantas (SHI *et al.*, 2017; ANDRADE *et al.*, 2005).

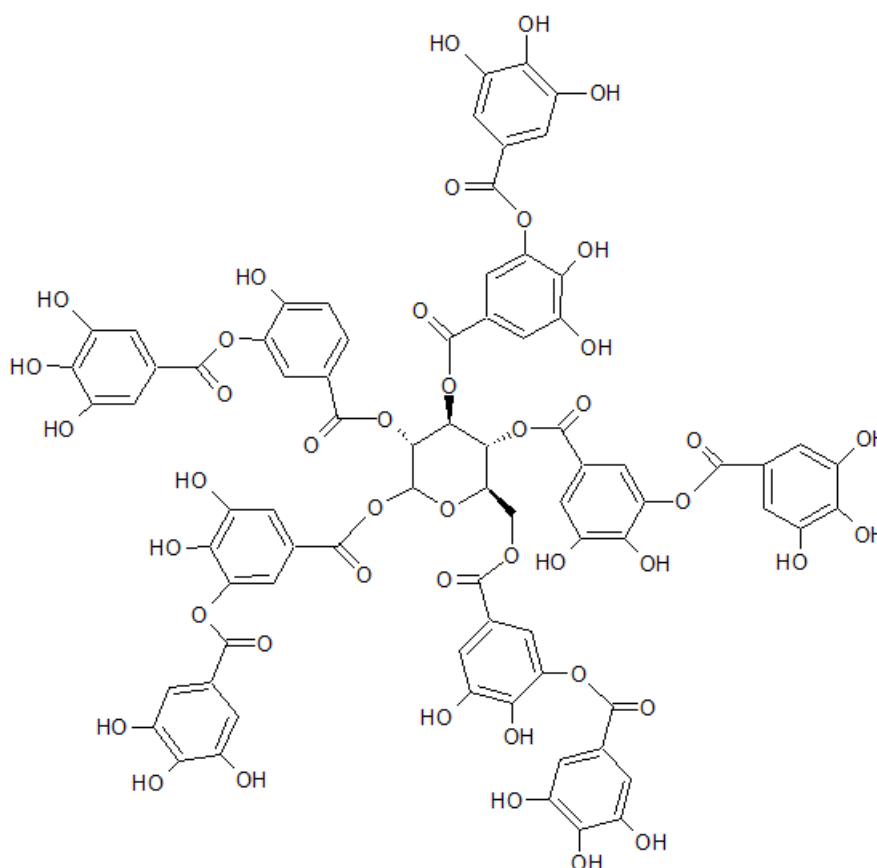


Figura 3. Estrutura do Ácido Tânico.

Esta substância possui atividade antioxidante, antimutagênica e anticarcinogênica. Suas propriedades químicas e atividades fisiológicas e farmacológicas

especiais fazem com que ele seja bastante utilizado na indústria de alimentos, medicamentos, couro e produtos químicos. Outra importante característica deste composto está relacionada à sua quantidade em frutas, chá e cerveja, que não apenas influencia o seu sabor, mas é um critério para avaliar a sua qualidade (LI *et al.*, 2015). Desta forma, o AT é utilizado principalmente como aditivo alimentar cuja dosagem varia de 10 a 400 µg, dependendo do alimento (CHEN e CHUNG, 2000).

Devido à grande importância do AT na alimentação e nos campos medicinais e ambientais, a análise desta molécula torna-se extremamente importante e necessária. Neste sentido, vários métodos são relatados para sua quantificação, incluindo a cromatografia (ACHILLI *et al.*, 1993; ZYWICKI *et al.*, 2002), quimiluminescência (XIE e CUI, 2003) e espectrofotometria (QU *et al.*, 2000; GUPTA e GARG, 2014). Apesar destes métodos apresentarem boa sensibilidade e seletividade, e serem eficientes para análise de uma infinidade de moléculas, eles possuem algumas desvantagens, tais como etapas complexas de preparo de amostras e longo tempo de análises.

Os métodos eletroquímicos, por sua vez, são métodos que apresentam baixo custo, opções de análise sem extração ou pré-concentração, alta seletividade e sensibilidade e rapidez para análise (YILMAZ *et al.*, 2016). Além disso, é possível modificar a superfície eletródica com uma variedade de materiais com a finalidade de estabelecer e controlar as características físico-químicas da interface eletrodo-solução, o que, conseqüentemente, poderá facilitar o processo de transferência de elétrons entre o analito em solução e a superfície do eletrodo. Esses tipos de sistemas são chamados de sensores eletroquímicos e são aplicados para uma grande variedade de espécies (JACOBS *et al.*, 2010).

2.5. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de GP e AT

Comparado aos demais sensores químicos existentes (óticos, de massa e térmicos), os sensores eletroquímicos possuem mais vantagens devido a sua notável capacidade não apenas para detecção, mas também para quantificação de substâncias com grande simplicidade (STRADIOTTO *et al.*, 2003). Desta forma, diversos sensores eletroquímicos para detecção de GP e AT têm sido reportados na literatura. Alguns destes serão descritos a seguir:

Cyriac *et al.*, (2016) relataram em seu trabalho a aplicação de um sensor para determinação de GP, constituído por um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com um material compósito de nanopartículas de ouro (AuNP)/poli(p-aminobenzenosulfônicos) [poli(p-ABSA)]. O material compósito mostrou-se eficiente na transferência eletrônica para oxidação de GP, proporcionando um bom aumento na corrente. A corrente de pico de oxidação foi proporcional à concentração de GP na faixa de $9,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com um R de 0,997 e LD de $1,9 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. O sensor também mostrou excelente reprodutibilidade e estabilidade, sendo aplicado com sucesso na determinação de GP em óleos vegetais comestíveis com recuperações entre 98,9 e 101,3%.

Vikraman *et al.*, (2013) desenvolveram um método para determinação de GP empregando a voltametria de pulso diferencial. Para tanto, foi utilizado um eletrodo de ouro (EO) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) como eletrólito de suporte. O sensor mostrou uma faixa de resposta linear de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de GP e um limite de detecção (LD) de $6,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. O sensor apresentou excelente atividade catalítica e estabilidade para a oxidação de GP e foi aplicado para a sua determinação em óleos vegetais.

Já para detecção de AT, Yilmaz *et al.*, (2016) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com 1-benzoil-3-(pirrolidina) tioureia (PrTu) em seu estudo. O material de PrTu foi depositado no eletrodo de carbono vítreo em meio não aquoso por voltametria cíclica e demonstrou satisfatório efeito eletrocatalítico na oxidação de AT, por meio da voltametria de pulso diferencial (VPD) em tampão Britton Robinson (BR) 0,1 mol L⁻¹ de pH 2. Gráficos lineares de calibração foram obtidos na faixa de concentração $2,0 \times 10^{-6}$ a $4,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, apresentando LD de $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ e com aplicação em amostras de chá e suco de laranja, obtendo resultados satisfatórios.

WAN *et al.*, (2007) estudaram o comportamento voltamétrico do AT utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede simples (NCPS). O AT apresentou um pico anódico bem definido em 0,42 V (vs. ECS) e solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 4,0). Parâmetros como pH da solução, tempo e o potencial de acumulação foram otimizados para determinação de AT. Sob essas condições a corrente de pico variou linearmente de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de AT com LD de $8,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, após um tempo de acumulação de 180 s. Este método

também foi aplicado com sucesso na determinação de AT em amostras de chá e cerveja e a influência de possíveis interferentes foi investigado demonstrando que o sensor apresenta boa seletividade.

2.6. Sensores fotoeletroquímicos

A fotoeletroquímica é uma tecnologia recém desenvolvida que têm atraído a atenção de um grande número de pesquisadores em vários campos da pesquisa, tais como o fotovoltáico, fotocatalise e sensoriamento. Devido as suas diferentes formas de energia para excitação e detecção, esta técnica possui várias vantagens como sinal de fundo reduzido, boa sensibilidade, baixo custo e possibilidade de miniaturização do sistema. O mecanismo favorável de transferência eletrônica do processo fotoeletroquímico oferece uma plataforma de detecção promissora que envolve reações de transferência de carga entre um material fotoativo, analito e o eletrodo, após irradiação de luz (DEVADOSS *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014).

O processo de fotoexcitação acoplado a detecção eletroquímica tornam estes sensores muito interessantes, pois combinam características de ambos os sensores ópticos e eletroquímicos. Além disso, a detecção é mais simples e de baixo custo comparada a outras técnicas de detecção óptica, como fluorescência e quimiluminescência, que levam mais tempo de análise e dispositivos complexos (DEVADOSS *et al.*, 2015).

O mecanismo de detecção dos sensores fotoeletroquímicos consiste, basicamente, na interação entre as espécies fotoativas do semicondutor e a luz. Nesse processo, a absorção de energia pelos átomos ou moléculas dos semicondutores desencadeia a transferência de elétrons do orbital de menor energia (banda de valência - BV) para um de maior energia (banda de condução - BC). Isso ocorre devido a frequência da luz ser igual ou superior a energia de “*band gap*” (região proibida) (E_g), que é a diferença de energia entre os dois orbitais. Dessa forma, pares de elétron/lacunas (e^-/h^+) são formados, originando um estado excitado no semicondutor (Figura 4) (BARD, 1980; CATANHO *et al.*, 2006).

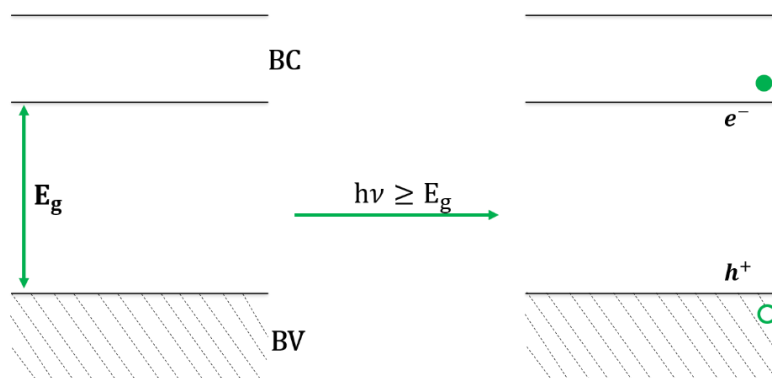


Figura 4. Transferência eletrônica em um semiconductor. Adaptado de Bard, 1980.

Os pares fotogerados (e^-/h^+) se deslocam na escala de picossegundos para a superfície ativa do eletrodo, onde as reações de redução/oxidação podem acontecer, caso o processo seja termodinamicamente favorável. Caso não haja uma espécie em solução que possa intermediar essas reações de transferências de elétrons, a lacuna gerada na BV tende a se recombinar com o elétron ejetado na BC. Dessa forma, o sentido de migração dos elétrons e o tempo de vida dos portadores de carga são fatores muito importantes para a eficiência da conversão de energia (PASSALACQUA *et al.*, 2017).

Nesse sentido, a geração de fotocorrente ocorre através de dois processos: no primeiro, fotocorrente anódica é produzida devido a oxidação de uma espécie em solução. Esta atua como um agente redutor e doa elétrons para a banda de valência do semiconductor, suprimindo a recombinação de carga. Com isso, ocorre um aumento no fluxo de corrente do material para o eletrodo (Figura 5a).

No segundo processo de transferência de carga, uma espécie em solução atua como receptora de elétrons da banda de condução do semiconductor. Desse modo, a lacuna deixada na banda de valência é suprimida por um elétron do eletrodo, resultando em uma fotocorrente catódica com fluxo de carga do eletrodo para o material (Figura 5b). A concentração da espécie em solução que interage com o material semiconductor é proporcional a fotocorrente anódica/catódica gerada. Assim, é possível quantificar uma infinidade de moléculas de interesse, como o caso dos compostos antioxidantes (WANG *et al.*, 2009; SHIA *et al.*, 2011; JIA *et al.*, 2010).

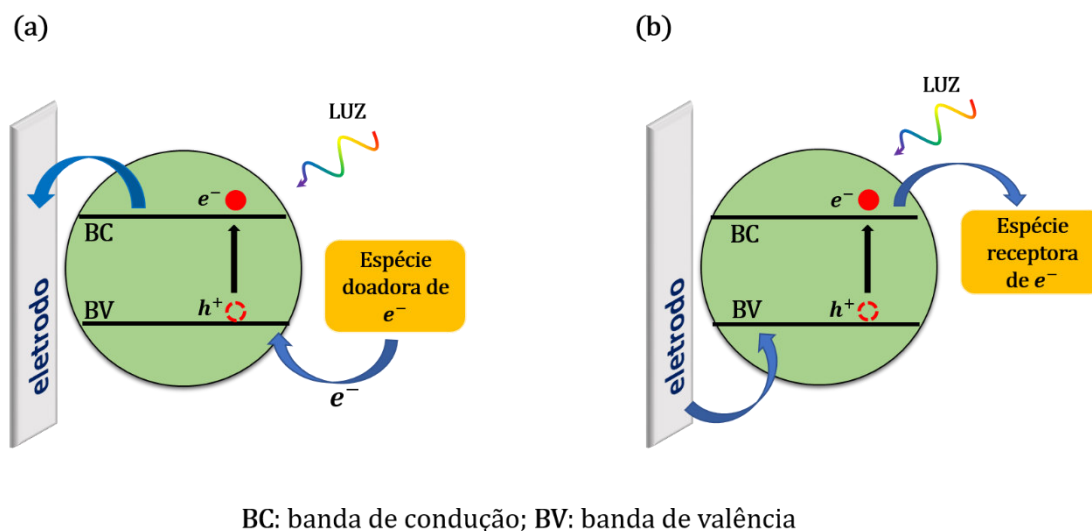


Figura 5. Esquema da geração de fotocorrente a) anódica e b) catódica. Adaptado de Wang *et al.*, 2009.

2.6.1. Materiais fotoeletronicamente ativos

A detecção fotoeletroquímica, como já mencionado, é baseada na geração de fotocorrente a partir da incidência de uma radiação. Dessa forma, a eficiência dos sensores fotoeletroquímicos está relacionado à algumas propriedades dos semicondutores utilizados, como “*band gap*” adequado para conversão da radiação e bom alinhamento de bandas. Logo, a busca por materiais que satisfaçam esses requisitos tem crescido nesse campo. Entre os materiais mais utilizados com propriedades fotoeletroquímicas, pode-se destacar: semicondutores inorgânicos, como dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de cádmio (CdS), telureto de cádmio (CdTe) e metais de transição; e os orgânicos como porfirinas, ftalocianinas, fenotiazinas e polímeros (MEHTA *et al.*, 2018; ZHANG e ZHAO, 2013; XU *et al.*, 2017).

Nesse sentido, a utilização de materiais mistos ao invés de um material único tem sido bastante descrito pelos pesquisadores. Para a utilização de materiais combinados pode-se utilizar materiais orgânicos e semicondutores inorgânicos ou dois semicondutores inorgânicos com diferentes intervalos de bandas (WANG *et al.*, 2009). Entretanto, os sistemas mais comuns envolvem compostos à base de TiO_2 e compreendem combinações, tanto com outros semicondutores inorgânicos, tais como ZnS/TiO_2 (LEI *et al.*, 2011) e o CdS/TiO_2 (TIAN *et al.*, 2017), quanto com materiais orgânicos, como o

corante alaranjado de acridina (SOUSA *et al.*, 2018) e o composto LiTCNE (MONTEIRO *et al.*, 2016).

2.6.2. Pontos Quânticos

Conceitualmente, pontos quânticos (PQs) são nanocristais semicondutores com dimensões menores que o raio éxciton de Bohr do material que as constitui e seu tamanho varia num intervalo de 2 a 10 nm (NIDEEP *et al.*, 2018). Esses nanocristais possuem propriedades fotofísicas únicas que ganharam destaques na nanociência e nanotecnologia, desde a sua descoberta (ZHANG *et al.*, 2017; ROSSETTI *et al.*, 1983). Devido ao seu amplo espectro de excitação, boa fotoestabilidade e espectro de emissão sintonizável (WANG *et al.*, 2012), esses materiais são fortes candidatos para o desenvolvimento de biossensores ópticos e fotoeletroquímicos (WANG *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2011); células solares (YANG e ZONG, 2016); eletroquimiluminescência (XU *et al.*, 2014) e aplicação em sondas luminescentes (COSTAS-MORA *et al.*, 2014).

Elementos dos grupos II-VI ou III-V são os principais constituintes desses nanocristais semicondutores (JAMIESON *et al.*, 2007). Essas partículas, com dimensões em escala nanométrica, possuem uma relação área-volume maior do que suas contrapartes em massa permitindo assim uma maior absorção de fótons na superfície do fotocatalisador. Dessa forma, a diminuição no tamanho da partícula do semicondutor resulta em um aumento da energia de “*band gap*”. Consequentemente, a separação das cargas necessitará de uma maior absorção de energia. Como resultado do aumento da energia de “*band gap*” as lacunas geradas na BV dos PQs possuem maior poder oxidante, assim como os elétrons excitados para a BC apresentam maior poder redutor. Além disso, a recombinação do par elétron/lacuna é reduzida à medida que o tamanho das partículas diminui (POURETEDAL *et al.*, 2009; MONTEIRO, 2017).

As propriedades óticas únicas desses materiais permitem ajustar sua faixa de absorção de luz apenas alterando seus tamanhos. Assim, controlando o tamanho dessas nanopartículas é possível alterar suas energias de banda e modular a energia dos portadores de carga (RESHMA e MOHANAN, 2019). O efeito de confinamento quântico, confinamento dos níveis de energia a valores discretos, é o principal responsável por essas propriedades óticas e eletrônicas únicas em PQs. Assim, PQs menores possuem maior separação entre as energias disponíveis e maior intervalo de bandas, resultando em propriedades de fotoluminescência sintonizáveis que dependem da

composição, do tamanho das partículas e da presença de dopantes (Figura 6) (BAJOROWICZ *et al.*, 2018; JAMIESON *et al.*, 2007).

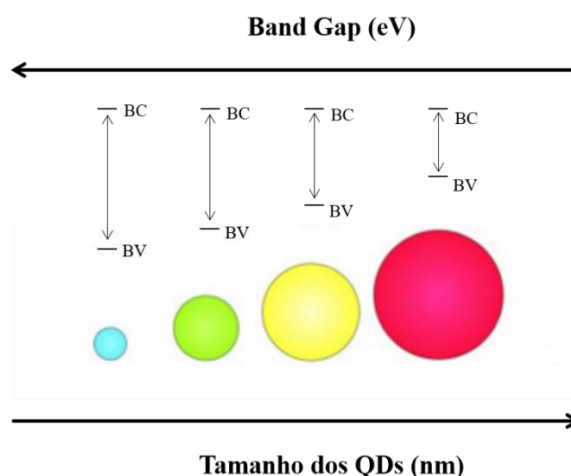


Figura 6. Efeito do confinamento quântico. Adaptado de Bajorowicz *et al.*, 2018.

A funcionalização de PQs mostrou excelentes propriedades fotocalíticas e seu uso para fins analíticos é de grande interesse (SHAHDOST-FARD e ROUSHANI, 2016). Dessa forma, ligantes de superfície como o grupo amino e ácidos carboxílicos, são frequentemente partes indispensáveis das propriedades físicas e químicas dos PQs no estudo de desempenho óptico. Especificamente, esses ligantes não só melhoram a estabilidade dos PQs em várias soluções, mas também regulam eficazmente a sua morfologia, tamanho, solubilidade em água e até mesmo a atividade reativa dessas nanopartículas (ZHENG *et al.*, 2018; ZHANG e CLAPP, 2011).

Neste contexto, os filmes nanoestruturados tem ganhado grande importância para muitas áreas da nanotecnologia. A incorporação de espécies orgânicas e inorgânicas geram materiais para nanodispositivos com propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas aprimoradas. Assim, muitos PQs podem ser quimicamente modificados com materiais poliméricos, permitindo a fabricação de materiais luminescentes flexíveis (ZUCOLOTTO *et al.*, 2005). Com isso, vários trabalhos sobre nanocompósitos poliméricos incorporados a PQs foram relatados na literatura, incluindo Lowman *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2002 e Mansur *et al.*, 2014.

Neste contexto, os polieletrólitos, classificados como materiais macromoleculares com unidades de repetição, são bastante explorados. Esses materiais, quando em contato com solventes ionizantes, podem se dissociar gerando uma molécula

de polímero com carga positiva ou negativa (MEKA *et al.*, 2017). Propriedades como transparência óptica, estabilidades físicas e químicas, propriedades mecânicas ajustáveis e fácil moldagem tornam estes materiais excelentes para serem integrados com PQs, melhorando sua processabilidade (BACH *et al.*, 2013). Entre eles, temos a quitosana, um copolímero composto de unidades de N-acetil-d-glucosamina e de d-glucosamina disponíveis em graus diferentes. Este polímero natural hidrofílico, biodegradável e biocompatível podem ser combinados com PQs devido à sua singular estrutura, funcionalidades versáteis e propriedades multidimensionais (PALAZZO *et al.*, 2017; DASH *et al.*, 2011).

Entre os PQs bastantes utilizados em combinação com polímeros, o Telureto de cádmio (CdTe) é um material bastante atraente devido a sua ampla aplicação no desenvolvimento de vários dispositivos, em particular os fotoeletroquímicos (XU *et al.*, 2017; OSIAL *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2018). Sua eficiência, assim como outros materiais semicondutores, é determinada por suas propriedades eletrônicas. Devido ao seu intervalo de bandas na faixa de 1,45-1,50, o CdTe atua como material absorvente importante em dispositivos fotovoltaicos (GNATENKO *et al.*, 2018; ATAPATTU *et al.*, 2018).

2.6.3. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) está entre os principais semicondutores que possuem importante atividade fotocatalítica. Suas propriedades desejáveis, como boa estabilidade química, não toxicidade e baixo custo tornou esse material ideal para aplicações fotoeletroquímicas (CHEN *et al.*, 2010; CHEN e MAO, 2007). O TiO₂ pode ser encontrado em três formas: rutilo, anatase e bruquita, podendo ser minerais naturais ou preparados sinteticamente. As duas primeiras formas do TiO₂ são as mais amplamente aplicadas em sistemas fotoeletroquímicos. O rutilo, por sua forma termodinamicamente estável e a anatase, por ser mais ativo devido a sua maior mobilidade de carga, sendo esta última a forma que mais se destaca em aplicações fotoeletroquímicas (SHEN *et al.*, 2018; SALEIRO *et al.*, 2010).

Apesar de estar entre os materiais mais vantajosos empregados em sistemas fotoeletroquímicos, o TiO₂ apresenta um largo “*band gap*” (3,0 eV) o que dificulta a sua aplicação prática (EFTEKHARI *et al.*, 2017) em análises quantitativas. Sua absorção predominante na região ultravioleta ($\lambda < 387$ nm) dificulta a absorção da luz na região visível e

reduz sua aplicabilidade, devido a rápida recombinação de pares elétrons/lacunas neste material (LI *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2017). Dessa forma, diversas estratégias têm sido descritas na literatura para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 na região visível. Entre estas, tem-se a sensibilização com corantes (ILIEV *et al.*, 2003; SOUSA *et al.*, 2018), quantum dots (LI *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2012) e ainda a dupla sensibilização com esses dois materiais (PANDEY *et al.*, 2018).

A sensibilização de TiO_2 por corantes é um método simples, onde os compostos coloridos são incorporados sobre a superfície do semiconductor aumentando sua resposta fotoeletroquímica para a região visível (ALTIN *et al.*, 2016). Este material, ao receber energia, produz um estado excitado no sensibilizador (S^*) com energia maior que a da banda de condução do TiO_2 . Com isso, ocorre uma transferência rápida de elétrons do sensibilizador para a banda de condução do TiO_2 , sendo coletados pelo eletrodo para geração de fotocorrente. Com a transferência de elétrons, o sensibilizador passa do estado S^* para S^+ (oxidado), podendo retornar ao seu estado fundamental (S) com espécies doadoras de elétrons em solução, conforme pode ser visualizado na Figura 7 (WANG *et al.*, 2009).

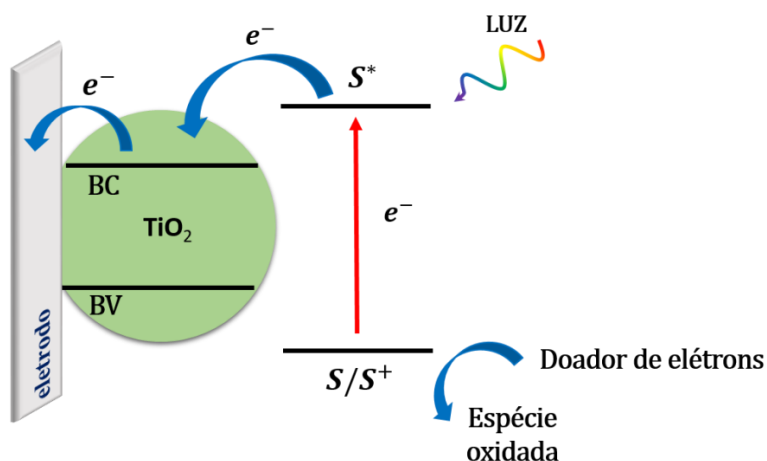


Figura 7. Esquema do processo fotoeletroquímico em um material composto de TiO_2 -sensibilizador. Adaptado de Wang *et al.*, 2009.

Outra classe de materiais de igual importância são os catalisadores de reação de transferência eletrônica, como pode-se destacar as fenazinas (compostos intensamente coloridos). Este grupo de compostos heterocíclicos, contendo nitrogênio, diferem em suas propriedades químicas e físicas com base no tipo e posição dos seus grupos funcionais. Esses compostos são bastante empregados para modificação de eletrodos

devido às reações redox rápidas e sua alta estabilidade (OLIVEIRA *et al.*, 2015; GUTTENBERGER *et al.*, 2017; LATES *et al.*, 2011; PIERSON e PIERSON, 2010).

Esses metabólitos secundários são produzidos por uma variedade de bactérias e têm sido estudados intensivamente devido suas propriedades antibióticas. Do ponto de vista biotecnológico, o interesse contínuo pelas fenazinas se deve, em grande parte, às suas propriedades físico-químicas incluindo suas propriedades de oxidação-redução (redox), sua pigmentação e capacidade de mudar de cor com o pH e o estado redox (GUTTENBERGER *et al.*, 2017; PIERSON e PIERSON, 2010).

Derivados de fenazinas têm sido amplamente utilizados para o desenvolvimento de sensores e biossensores nos últimos anos (SHI *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2014; CHAUHAN *et al.*, 2008). Essas moléculas também têm sido usadas como potenciais sensibilizadores em fotoquímica e dispositivos eletroluminescentes (OGATA *et al.*, 1995; AGGARWAL e KHURANA, 2015). Muitos desses compostos sofrem reações redox reversíveis e são freqüentemente utilizados em pesquisas biológicas, como doadores ou receptores de elétrons. Entre eles, destaca-se: metilsulfato de N-metilfenazônio, fenosafranina, fenotiazinas (azul de metileno), indofenóis, difenilaminas, etc (BARSAN *et al.*, 2008; RAY *et al.*, 2015; KSENZHEEZ *et al.*, 1977). Dentro desta classe, pode-se ressaltar destacar o metilsulfato de N-metilfenazônio (MSF) o qual vem sendo explorado em sensores eletroquímicos (OLIVEIRA *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2018).

Outro material bastante utilizado como sensibilizador do TiO₂ são os PQs de CdTe, devido as suas características únicas, como intervalo de banda ajustável e a formação *multi exciton* (par elétron/lacuna) para cada fóton incidente (HANSEN *et al.*, 2014). Em seus trabalhos Li *et al.*, (2010) e Gao *et al.*, (2009) demonstraram que o uso de CdTe acoplados a semicondutores de TiO₂ podem melhorar o desempenho dos dispositivos fotoeletroquímicos. Sua resposta melhorada é devido ao alinhamento entre as bandas dos PQs de CdTe e o TiO₂, o que facilita a transferência de elétrons (DING *et al.*, 2012). Contudo, trabalhos que tenham explorado a interação de TiO₂ com corantes a base de fenazinas e PQs de CdTe ainda são pouco relatados.

Neste sentindo, o presente trabalho reporta o desenvolvimento e aplicação de dois sensores fotoeletroquímicos: o primeiro, baseado em PQs de CdTe ($\lambda = 610$ nm) funcionalizados com grupos carboxílicos incorporado a um polieletrólito (quitosana) para

determinação de GP em amostras de óleos comestíveis. E o segundo, utilizando uma plataforma de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) modificada com TiO_2 sensibilizado com o composto metilsulfato de N-metilfenazônio (MSF) e pontos quânticos de CdTe ($\lambda = 520 \text{ nm}$), para detecção e quantificação de ácido tânico (AT) em amostras de extratos de plantas medicinais.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver dois sensores fotoeletroquímicos para determinação dos antioxidantes GP e AT em amostras de óleos comestíveis e extratos de plantas medicinais, respectivamente. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os componentes dos sensores empregando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) ou Microscopia Eletrônica de Varredura e amperometria;
- Modificar o eletrodo de ITO (óxido de índio e estanho) com quitosana e pontos quânticos de CdTe funcionalizados com grupos carboxílicos e o eletrodo FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com MSF, TiO_2 e PQs de CdTe;
- Verificar o comportamento amperométrico do eletrodo ITO/CdTe-PDG na ausência e presença de GP, bem como verificar o comportamento do sensor FTO/ TiO_2 -MSF/CdTe/Nf na ausência e presença de AT;
- Otimizar os parâmetros experimentais e operacionais para determinação de GP e AT;
- Obter as curvas analíticas para as espécies de interesse e comparar os resultados obtidos com outros métodos da literatura;
- Realizar os estudos de possíveis espécies interferentes encontrados em amostras que contém os antioxidantes estudados, bem como avaliar a precisão e a exatidão dos sensores;
- Aplicar os sensores desenvolvidos em amostras de óleos comestíveis e extratos de plantas medicinais.

Capítulo 1

Sensor Fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos foram de grau analítico. Pontos quânticos de CdTe funcionalizados com grupos -COOH ($\lambda = 610$ nm), poli (D-glucosamina) (PDG), galato de propila (GP), terc-butil hidroquinona (TBHQ), butil hidroxitolueno (BHT), butil hidroxianisol (BHA) e ácido gálico (AG) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Hidróxido de sódio (NaOH), fosfato de sódio monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fosfato dissódico (Na_2HPO_4), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de potássio (KCl), ácido acético (CH_3COOH), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4) foram adquiridos da Isofar Indústria e Comércio. Todas as soluções foram preparadas diariamente com água purificada usando um sistema OS10LXE (Gehaka, São Paulo, Brasil).

As soluções (GP) foram preparadas diariamente em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (TF), pH 7,0. A solução de tampão fosfato foi preparada a partir de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o pH ajustado com solução de NaOH. A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela mistura de H_3BO_3 , CH_3COOH e H_3PO_4 , ambos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo ajustada com NaOH. Já a solução tampão McIlvaine (MCV) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), foi preparada a partir de Na_2HPO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. A solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 foi preparada a partir do seu sal. Para o preparo de todas as soluções tampão, utilizou-se um pHmetro Quimis Q400AS.

4.2. Medições fotoeletroquímicas e eletroquímicas

Todas as medições fotoeletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 da Metrohm controlado pelo software Nova 2.1. Para as medidas fotoeletroquímicas (Figura 8), utilizou-se uma célula eletroquímica de 5 mL e um sistema convencional de três eletrodos: Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência, óxido de índio e estanho (ITO) como eletrodo de trabalho (área ativa de $0,19 \text{ cm}^2$) e um eletrodo de ouro como contra-eletrodo. Os estudos fotoeletroquímicos e eletroquímicos foram realizados em soluções tampão equilibradas com ar ou purgadas com nitrogênio. Durante as medidas a célula era mantida no interior de uma caixa contendo uma lâmpada LED de luz visível de 20 W usada como fonte de

energia de irradiação, sendo as respostas de fotocorrente coletadas na ausência e na presença de luz, em um intervalo de 20 s.

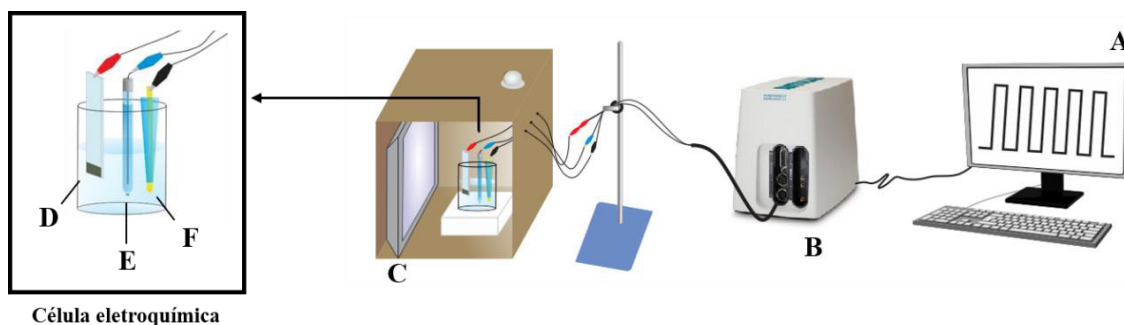


Figura 8. Sistema fotoeletroquímico utilizado: (A) Sistema de processamento de dados; (B) Potenciostato/Galvanostato; (C) Fonte de radiação: lâmpada LED; (D) Eletrodo de trabalho; (E) Eletrodo de referência; (F) Contra-eletrodo. (Fonte: o próprio autor).

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 128N da *Echo chemie* (Utrecht, The Netherlands) (Figura 9) controlado pelo software FRA 2. Um sistema de três eletrodos, igual ao da Figura 8, também foi utilizado para esse estudo. As medidas foram realizadas em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz e amplitude de 10 mV . Os espectros de EIE para o material ITO/CdTe-PDG, na ausência e presença de luz LED, com e sem GP, foram obtidos a fim de se estudar a influência da fonte de radiação no processo de transferência de carga do material.



Figura 9. Autolab modelo PGSTAT 128 N utilizado para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). (Fonte: o próprio autor)

4.3. Construção do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG

Primeiramente, o eletrodo ITO foi lavado por imersão em etanol e água para remover qualquer espécie adsorvida. Em seguida, 30 μL da solução de pontos quânticos de CdTe ($2,32 \text{ mg mL}^{-1}$), a qual foi preparada com água purificada, foi misturada com 10 μL de PDG, 2%. Ambas as soluções foram preparadas com água purificada. A partir desta mistura, uma alíquota de 10 μL foi colocada diretamente sobre o substrato ITO e deixado secar a 25°C , por 40 min, para formar o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG.

4.4. Comportamento do sensor fotoeletroquímico na ausência e presença de GP e influência do oxigênio dissolvido na solução

A resposta do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG foi avaliada na ausência e presença de GP, por meio de medidas amperométricas. Para esse estudo utilizou-se uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF, pH 7,0 e um potencial aplicado ($E_{\text{apl.}}$) de $-0,25 \text{ V}$. A influência do oxigênio dissolvido na solução, frente a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG também foi testada. Para isso, as soluções de TF com e sem GP foram purgadas com nitrogênio por um tempo de 10 minutos para remoção do oxigênio dissolvido na solução. Após constatar-se que o oxigênio dissolvido influencia positivamente na determinação de GP, todos os estudos a seguir foram feitos em solução tampão não desaerada.

4.5. Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais

A fim de se obter um melhor desempenho para a detecção fotoeletroquímica de GP, parâmetros analíticos que podem afetar a resposta do sensor foram estudados, incluindo o pH do eletrólito de suporte, a natureza da solução tampão e o potencial aplicado (E_{apl}) para a resposta do analito.

4.5.1. Parâmetros experimentais

Inicialmente, a influência do pH do meio sobre a resposta do sensor fotoeletroquímico foi investigada na faixa de 5,0 a 8,0 realizando-se medidas amperométricas em TF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP, sob $E_{\text{apl.}} = -0,25 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.). Após otimização do pH do meio, o efeito de diferentes eletrólitos suporte sobre a resposta do sensor fotoeletroquímico também foi estudada. Para tanto, três

diferentes soluções tampão em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP foram investigadas (TF, MCV e BR) em pH 5,5.

4.5.2. Parâmetros operacionais

O potencial aplicado é um parâmetro crucial que pode afetar o desempenho analítico do sensor. Assim, o impacto do potencial aplicado frente a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG para detecção de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP foi investigado na faixa de potencial de $+0,50 \text{ V}$ a $-0,50 \text{ V}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF pH 5,5 (condições anteriormente otimizadas).

4.6. Caracterização analítica do sensor ITO/CdTe-PDG

Com o objetivo de se obter a curva analítica para o sensor fotoeletroquímico ICT/CdTe-PDG, amperogramas foram registrados aplicando-se as condições operacionais e experimentais otimizadas e utilizando-se diferentes concentrações de GP ($0,3$; $0,8$; $1,0$; $1,4$; $1,8$; $2,6$; $3,4$; $5,6$; 102 e $150 \mu\text{mol L}^{-1}$). O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da fórmula $[3x(DP/b)]$, em que DP é o desvio padrão para as medidas do “branco” e b é o coeficiente angular da equação da reta.

4.7. Avaliação da repetibilidade das medidas e do preparo do sensor fotoeletroquímico

A repetibilidade das medidas obtidas com o sensor ITO/CdTe-PDG foi verificada realizando-se 24 medições sucessivas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 5,5) na presença de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP. O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado para cada fotocorrente obtida, a fim de se avaliar a sua precisão. Também foi verificado a repetibilidade para cinco sensores preparados nas mesmas condições e em dias diferentes para verificar sua estabilidade. Os sensores foram avaliados numa concentração de $75 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP em cinco dias diferentes. O DPR foi calculado levando-se em consideração as médias dos valores das fotocorrentes obtidas em cada dia.

4.8. Estudo de interferentes

Os efeitos de possíveis compostos interferentes na detecção de GP foram investigados, tais como TBHQ, BHT, BHA, AG, AA, HQ e alguns íons (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e K^+). A seletividade do sensor ITO/CdTe-PDG foi realizada comparando-se a

fotocorrente de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP com as fotocorrentes obtidas com a mistura de GP e $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ da espécie interferente.

4.9. Tratamento das amostras de óleos comestíveis para as medidas fotoeletroquímicas e determinação de GP aplicando o teste de adição e recuperação

O sensor ITO/CdTe-PDG foi aplicado para determinação de GP em duas amostras comerciais de óleos comestíveis (soja e babaçu). Estas foram preparadas empregando-se 1,0 g das amostras e diluindo em 100 mL de etanol, separadamente. À cada mistura de óleo comestível, foram adicionadas quantidades de 9,55 mg e 15,00 mg de GP, respectivamente, sendo agitada vigorosamente durante 20 minutos. Para a análise do sensor fotoeletroquímico, uma alíquota de cada solução da amostra (Tabela 1) foi diluída em uma célula eletroquímica contendo 5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 5,5).

Tabela 1: Volume das amostras e solução padrão de GP.

Amostras	Volume da amostra	Concentração de GP nas amostras
Soja	250 μL	45 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Babaçu	500 μL	70 $\mu\text{mol L}^{-1}$

A quantificação de GP nas amostras de óleos comestíveis foi obtida pelo método de adição de padrão, onde sucessivas adições da solução estoque do padrão GP (1 mmol L^{-1}) foram adicionadas à célula eletroquímica contendo a amostra. A partir dos resultados, uma curva analítica foi construída obtendo-se uma relação linear entre a concentração do padrão adicionada e o seu sinal analítico (fotocorrente). A concentração real do analito na amostra foi obtida por extrapolação da reta.

Logo após a determinação de GP nestas amostras, estudos de adição e recuperação do analito foram realizados. A porcentagem de recuperação foi calculada pela razão entre a concentração de GP encontrada (amostra + padrão) e a concentração esperada de GP multiplicado por 100. Para maior confiabilidade dos resultados todas as medidas foram realizadas em triplicada.

O método proposto neste capítulo também foi comparado com o método espectrofotométrico de Sastry et al., 1982. Em seu procedimento geral, em um frasco padrão de 25 ml foram adicionados, na seguinte ordem, 15 ml de solução tampão, solução de aminofenol (*m*-, *p*- ou *p-N*-metil), solução de metaperiodato de sódio e 1-4 ml da solução de fenol. A absorvância em λ_{max} foi medida após o desenvolvimento máximo da cor contra um branco reagente preparado sob condições similares. As seguintes condições experimentais foram utilizadas: pH do tampão de 2,5 (2,0-3,1); 2,0 (1,5-2,5) mL de metol (*p-N*-metil); volume da solução de periodato de 1,5 (1,0-2,0) mL; $t = 10\text{min}$ para o desenvolvimento máximo de cores; $t = 40\text{ min}$ para estabilidade da cor e $\lambda_{\text{max}} = 580\text{ nm}$.

Para o preparo das amostras, dissolveram-se 10 g de óleo ou gordura em 50 ml de tetracloreto de carbono e sua extração foi realizada com quatro porções de 20 ml de álcool a 50%. Os extratos alcoólicos combinados com carbonato de cálcio (1 g) foram neutralizados e depois diluídos com água para 100 ml em um frasco padrão, sendo filtrados através de um papel seco. O filtrado foi utilizado para determinação de galato de propila ou ácido gálico pelo procedimento acima.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização eletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG

5.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que fornece uma visão completa das características elétricas da interface eletrodo/solução e que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um grande número de processos intercorrelacionados ocorre (CARVALHO *et al.*, 2006). Neste contexto, a Figura 10 mostra os gráficos de Nyquist obtidos para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG, na ausência e presença de luz LED visível em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

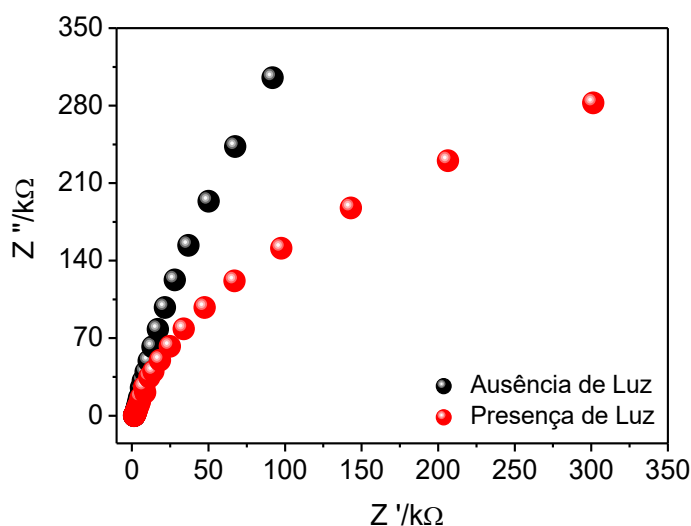


Figura 10. Gráfico de Nyquist para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.

De acordo com essa figura, observa-se que a resistência à transferência de carga apresentada em ambos os espectros foi elevada, pois na faixa de frequência utilizada não foi possível observar a formação de semicírculos. Esse comportamento era esperado já que nenhuma espécie redox foi adicionada à solução eletrolítica. Entretanto, foi possível observar que a transferência de carga gerada com o sensor fotoeletroquímico proposto, após a absorção de luz, tende a apresentar menor valor em relação a resposta do sensor na ausência de luz. Isto sugere que os pares elétrons/lacunas gerados no

semicondutor proporcionam uma maior transferência de elétrons para o eletrodo. Por fim, pode-se inferir que a presença de luz sobre o sensor ITO/CdTe-PDG gerou uma separação mais efetiva das cargas fotogeradas.

A Figura 11 mostra os gráficos de Nyquist obtidos para o mesmo sensor fotoeletroquímico, na ausência e presença de luz LED visível, em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ contendo 200 μmol L⁻¹ de GP. A presença do analito na solução de sulfato de sódio potencializa a transferência de elétrons para a solução, reduzindo a resistência à transferência de carga. Como pode ser observado, a resistência à transferência de carga apresentada pelo sensor contendo analito em solução de sulfato de sódio foi bem menor do que a do sensor apenas em solução de sulfato, evidenciando uma boa mobilidade de elétrons e a eficiência da molécula de GP para suprir as lacunas fotogeradas na superfície do eletrodo modificado.

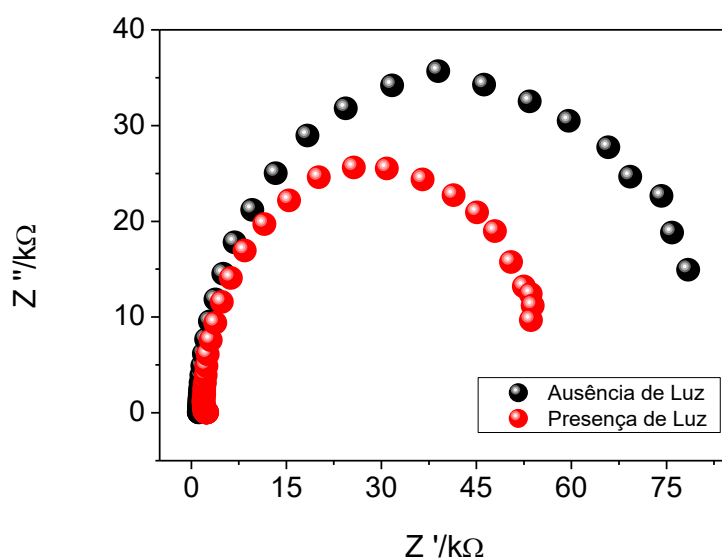


Figura 11. Gráfico de Nyquist para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ contendo 200 μmol L⁻¹ de GP, realizado em potencial de circuito aberto na ausência e presença de luz LED visível.

5.2. Comportamento dos materiais que compõem o sensor na ausência e presença de GP e influência do oxigênio dissolvido na solução

Com o intuito de verificar a atividade fotocatalítica dos materiais que compõem o sensor ITO/CdTe-PDG, amperogramas foram obtidos na ausência e presença de GP, sendo as respostas para cada material individual comparadas. Assim, a Figura 12

mostra as respostas fotoeletroquímicas para o eletrodo ITO (a), ITO modificado com CdTe (b) e ITO modificado com CdTe-PDG (c) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0) em solução não desaerada. Os amperogramas obtidos na ausência de GP são apresentados como linhas pretas e os amperogramas obtidos na presença de GP são apresentados com linhas vermelhas.

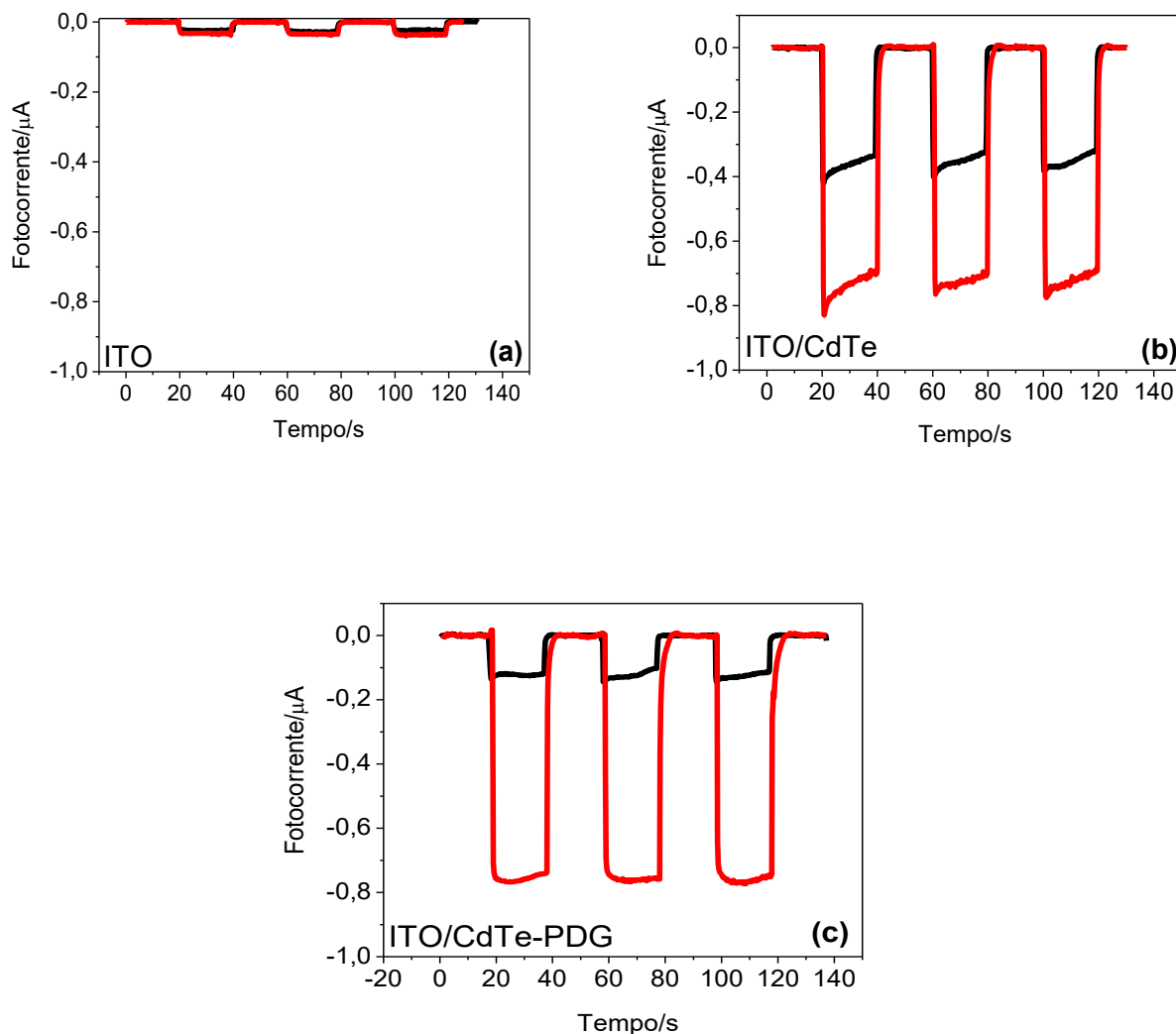


Figura 12. Resposta fotoeletroquímica para (a) eletrodo ITO, (b) eletrodo ITO modificado com CdTe, e (c) eletrodo ITO modificado com CdTe-PDG na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0) com solução não desaerada. $E_{\text{apl}} = -0,25 \text{ V}$ vs Ag/AgCl saturado.

Como pode-se observar, no caso do eletrodo ITO não modificado (Figura 12a), nenhuma alteração significativa na fotocorrente foi observada após a adição do analito. No caso dos sensores ITO/CdTe e ITO/CdTe-PDG (Figuras 12b e 12c), os valores

de fotocorrentes catódicas obtidas, foram, respectivamente: a) na ausência de GP: $-0,36 \mu\text{A}$; $-0,12 \mu\text{A}$ e b) na presença de GP: $-0,73 \mu\text{A}$; $-0,76 \mu\text{A}$.

Com base nesses resultados, observou-se um aumento da fotocorrente na presença de GP para os sensores ITO/CdTe e ITO/CdTe-PDG, sugerindo que o antioxidante pode melhorar a resposta fotoeletroquímica em ambas as superfícies. Entretanto, para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG a diferença de fotocorrente na presença e ausência de GP ($0,64 \mu\text{A}$) foi maior do que o sensor ITO/CdTe ($0,37 \mu\text{A}$), sugerindo um maior efeito do analito sobre o material compósito. Isso pode ser explicado devido a interação dos pontos quânticos de CdTe funcionalizados com grupos carboxílicos com o polímero (PDG), que provavelmente promoveram uma estabilização da resposta analítica. A capacidade dos grupos $-\text{NH}_2$ do biopolímero em fixar os pontos quânticos funcionalizados com grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) aumentou a estabilidade do CdTe na superfície do ITO (PALAZZO *et al.*, 2017).

A representação esquemática proposta na Figura 13 mostra a detecção fotoeletroquímica de GP empregando o sensor ITO/CdTe-PDG. De acordo com essa figura, o material compósito (CdTe-PDG) absorve a radiação da luz LED para gerar pares elétrons/lacunas nas bandas de condução e de valência, respectivamente. Assim, as moléculas de oxigênio podem receber elétrons fotogerados da banda de condução, sendo reduzidos. Por outro lado, a interação do GP com as nanopartículas de CdTe pode favorecer a separação espacial das cargas fotogeradas, uma vez que o processo de recombinação do par elétron/lacuna na superfície ou no interior dos pontos quânticos pode ser suprimido pela interação entre o composto fenólico e o ponto quântico (TANNE *et al.*, 2011). Portanto, o aumento da concentração de GP na solução pode melhorar a fotocorrente da redução de oxigênio, aumentando a sensibilidade do sensor fotoeletroquímico.

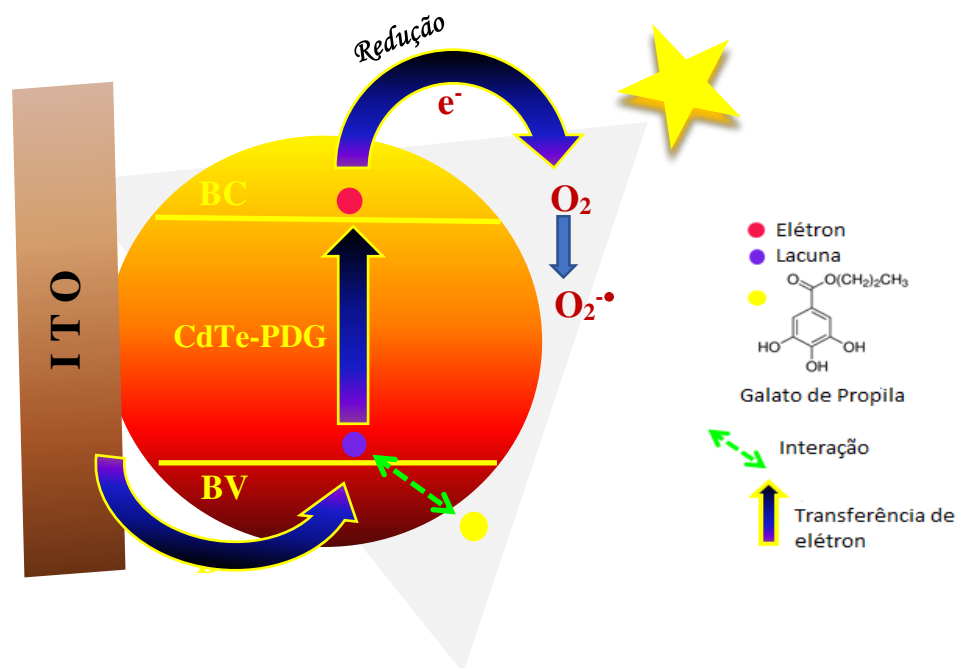


Figura 13. Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG.

Assim, com os resultados apresentados nas Figuras 12 (a) a 12 (c) pode-se inferir, com base nos amperogramas obtidos, que pares elétrons/lacunas são gerados nas bandas de condução e de valência, respectivamente, quando a superfície do eletrodo recebe iluminação da lâmpada LED. Dessa forma, o sensor exibiu alta fotocorrente catódica como resultado da transferência de elétrons da banda de condução do CdTe para a molécula de oxigênio, causando a redução dessa molécula dissolvida na solução (WANG *et al.*, 2012).

O sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG apresentou alta sensibilidade para o sistema na presença de oxigênio dissolvido na solução do que em solução desaerada. Além disso, foi observado que o seu desempenho fotocatalítico para promover a redução de oxigênio foi altamente influenciado pela presença de GP na solução. Neste sentido, para avaliar a importância do oxigênio, frente a resposta do sensor, a solução contendo o analito foi purgada com nitrogênio.

Como pode ser visto nos amperogramas da Figura 14, linha azul, as fotocorrentes catódicas foram claramente menores quando se utilizou GP em solução desaerada. A resposta do sensor fotoeletroquímico para o GP foi aproximadamente 4 vezes maior na presença de oxigênio (linha vermelha) do que na ausência dessa molécula (linha azul). Já a linha rosa, apresentada na Figura 14, mostra as fotocorrentes para o sensor em TF purgado com nitrogênio na ausência de GP. Estes resultados mostraram que as

fotocorrentes praticamente não variaram na solução contendo o analito na ausência de oxigênio, reforçando a importância desta molécula em solução para a detecção de GP. Sugere-se que o sensor fotoeletroquímico proposto apresenta boa atividade catalítica para o oxigênio.

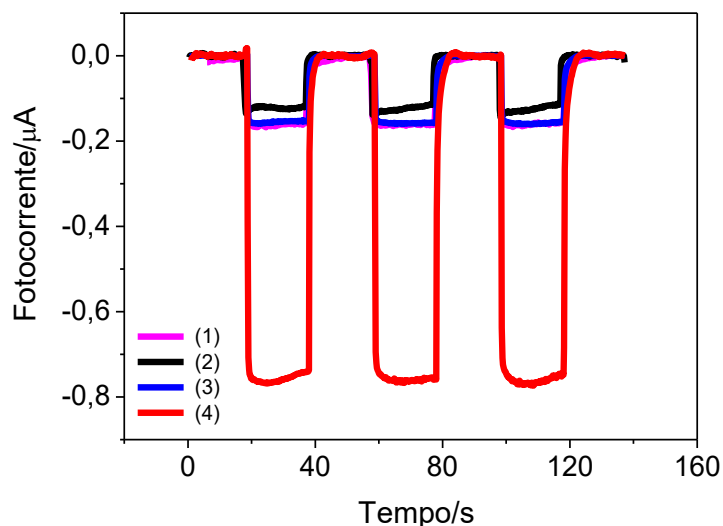


Figura 14. Amperogramas obtidos para o sensor fotoeletroquímico CdTe-PDG em: (1) Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF purgado com nitrogênio na ausência de GP (linha rosa); (2) Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF na ausência de GP (linha preta); (3) Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF purgado com nitrogênio na presença de GP (linha azul) e (4) Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF na presença de GP (linha vermelha). $E_{\text{apl.}} = -0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$.

A atividade fotocatalítica do sensor, para redução de oxigênio sob luz LED visível, pode ser resultado da interação dos pontos quânticos de CdTe com as moléculas de GP. Essas moléculas podem melhorar a permanência do elétron na BC do CdTe, aumentando a fotocorrente do sensor (DWIECKI *et al.*, 2015). Assim, a adição de GP à célula eletroquímica pode melhorar a separação espacial de cargas fotogeradas, estabilizar as lacunas geradas na BV do semiconductor e suprimir a recombinação de cargas, melhorando o desempenho fotoeletroquímico do sensor.

A influência da concentração de GP, frente à resposta do sensor para a molécula de oxigênio, também foi avaliada. Amperogramas em diferentes concentrações de GP ($200, 400, 600$ e $700 \mu\text{mol L}^{-1}$), em solução TF não desaerada, foram obtidos (Figura 15). Com base nesses dados, é possível observar um aumento proporcional das fotocorrentes à medida que a concentração de GP aumenta (Inserção da Figura 15). Dessa

forma, também pode-se demonstrar que a concentração de GP na solução pode melhorar a fotocorrente e aumentar a sensibilidade do sensor frente à redução de oxigênio.

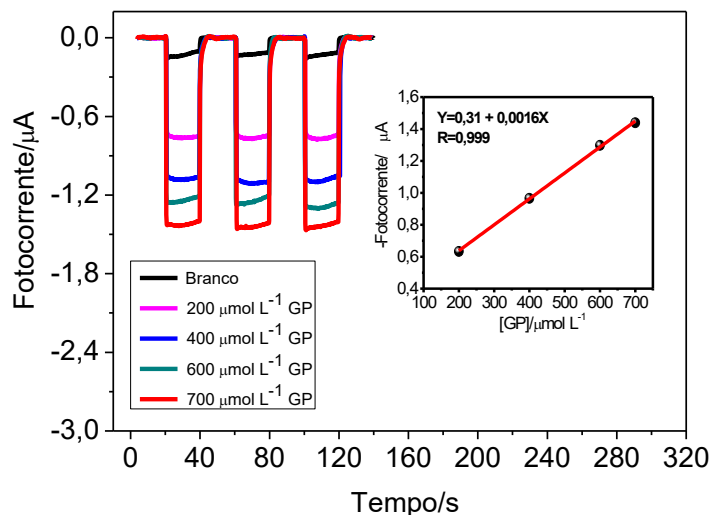


Figura 15. Resposta fotoeletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG na presença de diferentes concentrações de GP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0). Solução não desaerada. $E_{\text{apl.}} = -0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$. Inserção: Gráfico da fotocorrente em função da concentração de GP.

Adicionalmente, a Figura 16 mostra os amperogramas para o sensor ITO/CdTe-PDG com diferentes concentrações de GP ($200, 400, 600$ e $700 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), em solução desaerada. De acordo com esta figura, observa-se que a resposta do sensor fotoeletroquímico é praticamente invariável e muito baixa em comparação com a resposta observada na Figura 15. Este resultado confirma a importância do oxigênio em solução para a detecção do analito. Portanto, todas as medições subsequentes foram realizadas em TF não desaerado, levando-se em consideração a influência do oxigênio na resposta do sensor fotoeletroquímico para a quantificação do antioxidante (GP).

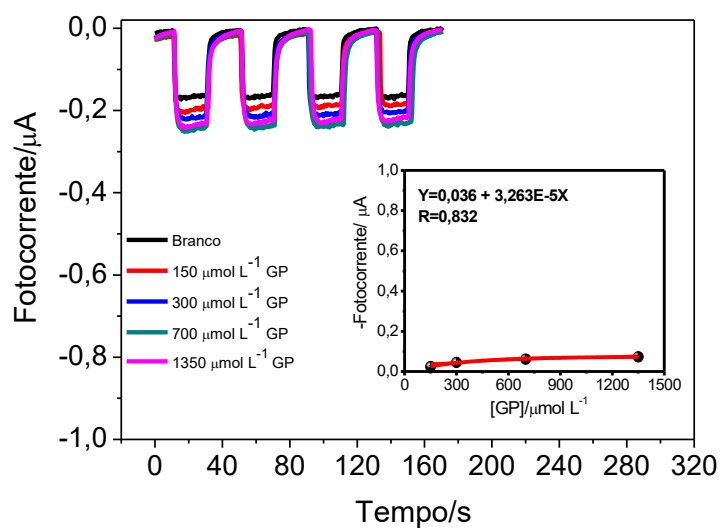


Figura 16. Resposta fotoeletroquímica do sensor ITO/CdTe-PDG na presença de diferentes concentrações de GP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0). Solução desaerada. $E_{\text{apl.}} = -0,25 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (sat.). Inserção: Gráfico da fotocorrente em função da concentração de GP.

5.3.Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais

5.3.1. pH

Inicialmente, a influência do pH do meio sobre a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG foi investigada em TF ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de 5,0 a 8,0, contendo 150 μmol L^{-1} de GP e $E_{\text{apl.}} = -0,25 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (sat.). Como pode ser observado nas Figuras 17 (a) e (b), as maiores respostas de fotocorrentes foram obtidas em pH 5,0 e pH 5,5, diminuindo rapidamente a partir de 5,5. Apesar do valor mais alto de fotocorrente do sensor ter ocorrido em pH 5,0, o desvio padrão relativo dessas medidas foi menor em pH 5,5. Com base nessas observações, optou-se em utilizar o pH 5,5 para realização dos experimentos posteriores.

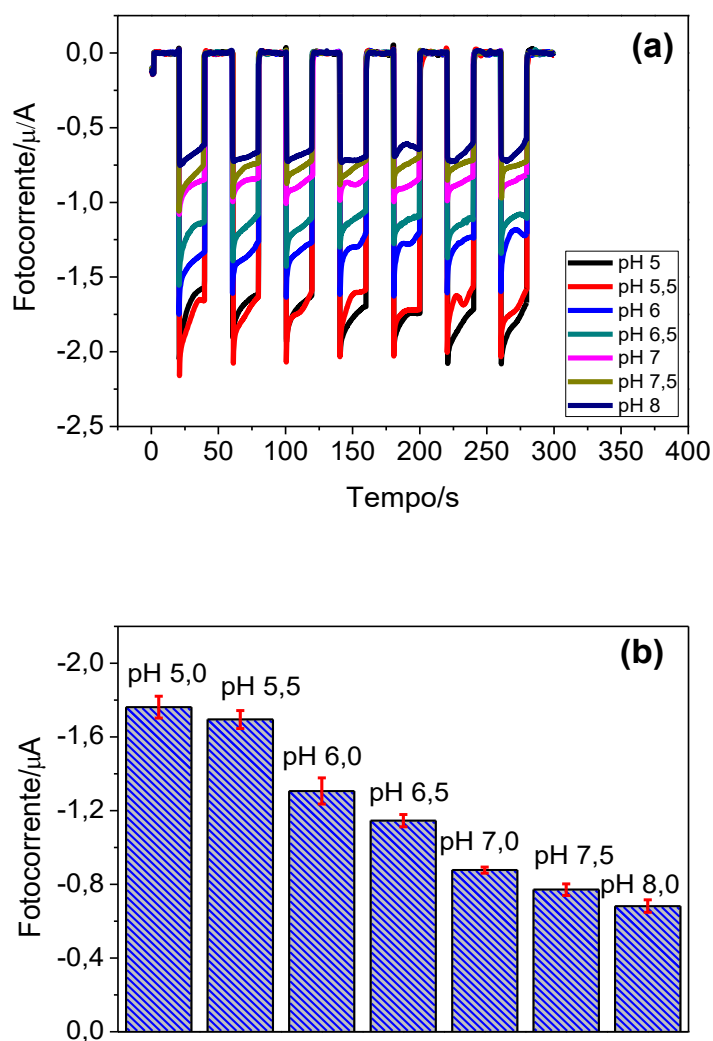


Figura 17. Influência do pH da solução sobre a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG, na presença de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP. $E_{\text{apl}} = -0,25 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.).

Com o aumento do pH, uma maior quantidade de moléculas aromáticas próticas (GP) poderá interagir com os átomos de nitrogênio do polímero. Entretanto, em meio neutro ou alcalino, as moléculas de GP desprotonadas tornam-se ânions e grupos funcionais contendo nitrogênio também poderão se tornar desprotonados com cargas negativas. Dessa forma, uma possível razão para a diminuição da fotocorrente, com o pH aumentando de 6,0 a 8,0, é uma repulsão eletrostática entre o analito e o polímero (DAI *et al.*, 2016). Dessa forma, considerou-se o pH 5,5 como valor de pH ideal para o sistema.

5.3.2. Solução tampão

A influência de diferentes eletrólitos suporte sobre a resposta do sensor fotoeletroquímico também foi avaliado. Três diferentes soluções tampão de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP foram investigadas (TF, McIlvaine e Britton-Robinson) em pH 5,5. Como pode ser observado na Figura 18, as fotocorrentes para o sensor em TF e BR foram semelhantes e muito maiores quando comparadas ao tampão MCV. Acredita-se que a presença do ácido cítrico na composição do tampão tenha de alguma forma dificultado a formação dos pares elétron/lacuna sobre a superfície do filme CdTe-PDG, fazendo com que as fotocorrentes obtidas fossem menores quando comparadas as fotocorrentes obtidas com os demais tampões. Desta forma, a solução TF foi escolhida para os experimentos posteriores, tendo em vista o procedimento mais simples para a sua preparação. Tal resultado, para o TF, pode estar associado a grande mobilidade iônica dos íons fosfatos devido ao seu pequeno tamanho. Assim, haverá um melhor transporte de carga entre a interface eletrodo/solução levando a uma melhor resposta de fotocorrente.

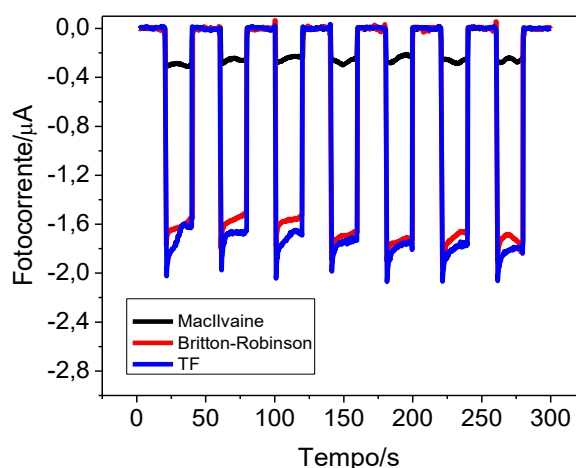


Figura 18. Influência da solução tampão ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre a resposta do sensor ITO/CdTe-PDG na presença de $150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP. $E_{\text{apl}} = -0,25 \text{ V vs Ag/AgCl (sat.)}$.

5.3.3. Potencial aplicado

O E_{apl} é um parâmetro crucial que pode afetar o desempenho analítico do sensor, visto que, está diretamente relacionado com a sensibilidade do sistema. Assim, o impacto do potencial aplicado sobre o sensor ITO/CdTe-PDG para detecção de GP, foi investigado na faixa de potencial de $+0,50 \text{ V}$ a $-0,50 \text{ V}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF, pH 5,5

(Figuras 19a a 19c). Como mostrado nessas figuras, as fotocorrentes para a redução de oxigênio aumentaram de +0,15 V para -0,40 V, sem alterações significativas entre -0,40 V e -0,50 V.

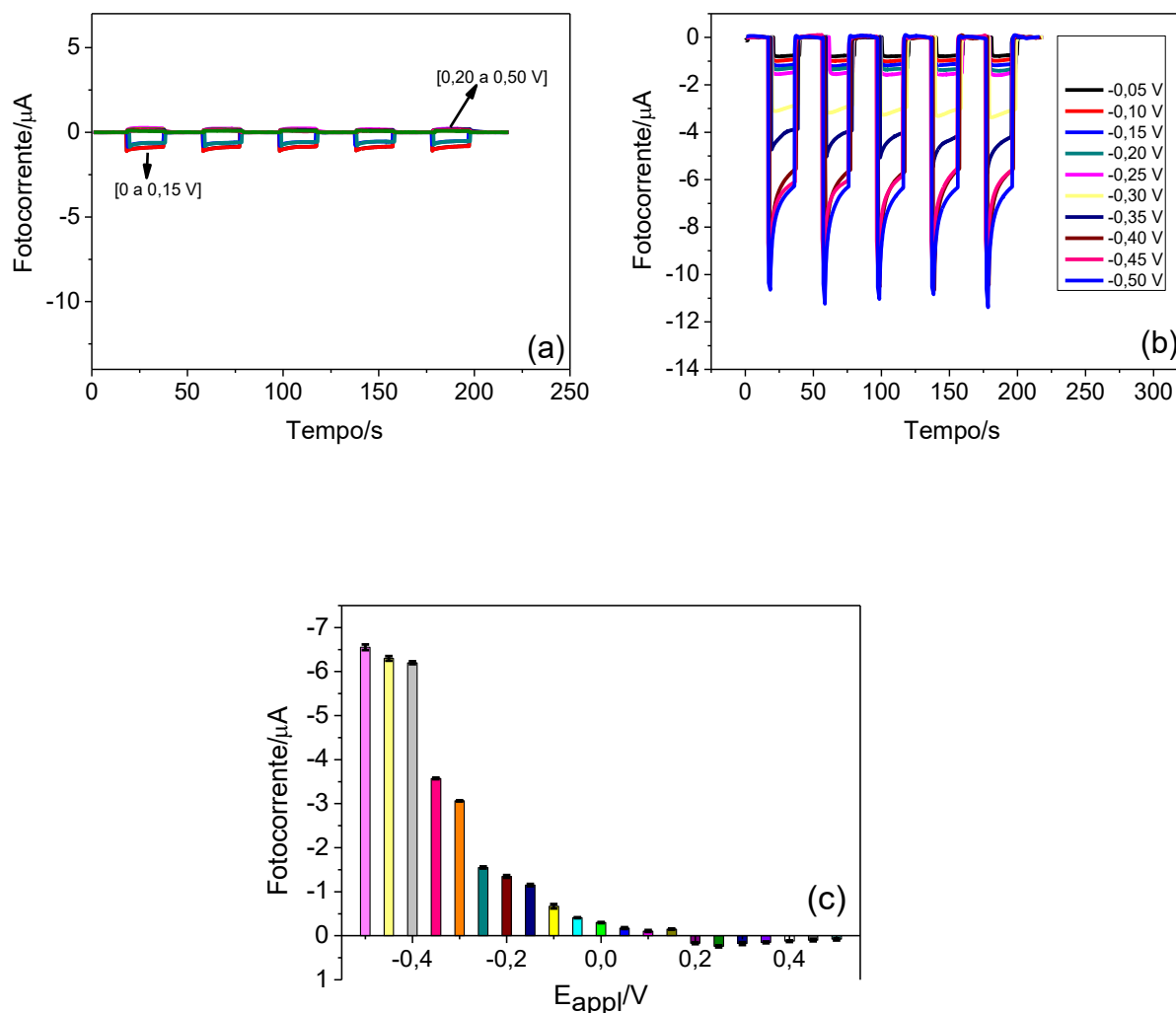


Figura 19. Influência do potencial aplicado sobre a resposta amperométrica do fotossensor ITO/CdTe-PDG em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 5,5) contendo $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP. (a) Amperogramas obtidos sob potenciais positivos; (b) Amperogramas obtidos sob potenciais negativos e (c) Gráfico da fotocorrente em função do potencial aplicado.

Esse comportamento sugere que, a partir do potencial -0,40 V, uma quantidade maior de oxigênio molecular foi reduzida na superfície do sensor fotoeletroquímico, produzindo uma resposta bastante expressiva nesta faixa de potencial aplicado. Também se observa que a partir de -0,40 V as fotocorrentes foram invariáveis.

Assim, o potencial de -0,40 V foi escolhido para ser aplicado na construção da curva analítica nos experimentos posteriores. É importante ressaltar que, em potenciais mais negativos, os valores de fotocorrente foram muito maiores do que os valores observados em potenciais positivos, levando-se em consideração a alta sensibilidade dos pontos quânticos de CdTe no processo de redução do oxigênio.

5.4. Caracterização analítica do sensor ITO/CdTe-PDG

Com o objetivo de se obter a curva analítica para o sensor ITO/CdTe-PDG, amperogramas foram registrados em diferentes concentrações de GP (0,3; 0,8; 1,0; 1,4; 1,8; 2,6; 3,4; 5,6; 102 e 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Estes resultados são mostrados na Figura 20. Todas as medidas foram realizadas aplicando-se as condições experimentais e operacionais otimizadas.

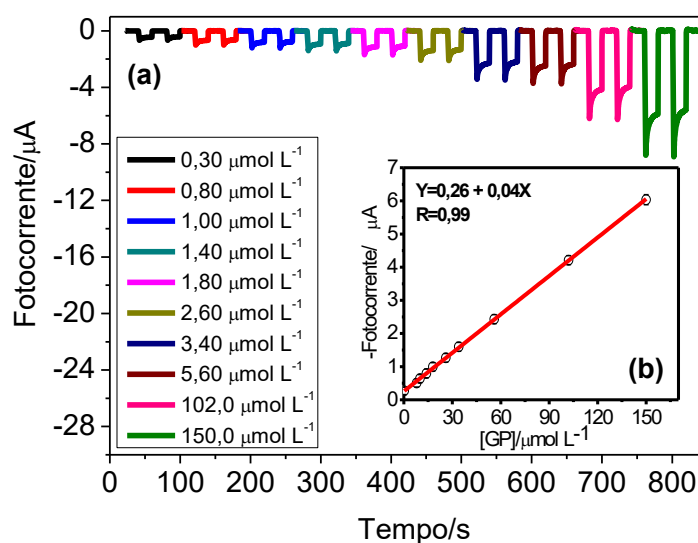


Figura 20. Amperogramas obtidos utilizando o sensor ITO/CdTe-PDG na presença de diferentes concentrações de GP (a) e Curva analítica (b). Condições experimentais: 0,1 mol L^{-1} de TF (pH 5,5) e $E_{\text{apl}} = -0,40 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$.

A Figura 20 (b) mostra o gráfico de fotocorrente em função das concentrações do analito obtidas a partir dos amperogramas apresentados na Figura 20 (a). Como pode ser observado, a resposta do sensor fotoeletroquímico aumenta linearmente com o aumento da concentração de GP em uma faixa de 0,3 a 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 10$) com coeficiente de correlação (R) igual a 0,99, o qual foi obtido pela equação de regressão linear expressa como:

$$I(\mu\text{A}) = 0,26 (\pm 0,02) + 0,04 (\pm 0,00) [\text{GP}]/\mu\text{mol L}^{-1}$$

O limite de detecção (LD) e quantificação foram calculados de acordo com as equações $3\sigma(\text{DP}/b)$ e $10\sigma(\text{DP}/b)$, respectivamente, onde DP corresponde ao desvio padrão para 10 medidas do branco e b é o coeficiente angular obtido na curva analítica. Dessa forma, os valores de LD e LQ encontrados foram, respectivamente, 0,13 e 0,43 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o GP. Este parâmetro, assim como outras características analíticas (E_{apl} , sensibilidade e faixa linear) foram comparadas com outros sensores da literatura para detecção de GP (Tabela 2). De acordo com os resultados obtidos nesta tabela, o sensor proposto apresentou faixa linear, LD, LQ e sensibilidade tão bons e alguns até melhores do que os sensores relatados na literatura para a determinação de GP.

Tabela 2: Comparação das características analíticas dos diferentes eletrodos modificados apresentados na literatura para determinação do GP.

Eletrodo	Técnica	Potencial (V)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade (b, $\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$)	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referências
P3MT/CFME	DPV	-	0,4	1,0	0,08 0,051	1-10 10-100	(Agui <i>et al.</i> , 1996)
PPy/NiPcTs/GCE	FIA	-	0,9	3,0	$7,9 \times 10^{-8}$	1,6-40	(Riber <i>et al.</i> , 2000)
Grafite – Teflon – Tirosinase	Amperometria	-0,20	0,90	-	0,015	2,0-100	(Morales <i>et al.</i> , 2005)
NTCPM/GE	DPV	0,18	0,63	-	-	10,0-100	(Vikraman <i>et al.</i> , 2013)
NTCPM/SPEs	LSV	0,23	0,10	-	0,158	1,0-10	(Caramit <i>et al.</i> , 2015)
AuNP/poly(p-ABSA)/GCE	DPV	-	0,19	7,5	-	9-100	(Cyriac <i>et al.</i> , 2016)
GCE	MPA	0,55	-	1,45	$5,15 \times 10^{-8}$	1,0-100	(Bavol <i>et al.</i> , 2018)
GR-NTCPMs	DPV	0,9	0,05	-	-	8 –2600	(Xu <i>et al.</i> , 2015)
ITO/CdTe/PDG	PEC	-0,40	0,13	0,43	0,04	0,3-150	Este trabalho

P3MT/CFME: microeletrodo cilíndricos de fibra de carbono modificado com poli(3-metiltiofeno); PPy/NiPcTs/GCE: eletrodo de polipirrol modificado com complexo de ftalocianina de níquel tetrassulfonado (II); GCE: eletrodo de

carbono vítreo; NTCPM/GE: eletrodo de ouro modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas; SPE/NTCPM: nanotubos de carbono de parede múltipla impresso em tela; LSV: voltametria de varredura linear; DPV: voltametria de pulso diferencial; MPA: amperometria de pulso múltiplo; PEC: Fotoeletroquímica; FIA: análise por injeção em fluxo; LSV: voltametria de varredura linear.

5.5. Avaliação da repetibilidade das medidas e da repetibilidade do preparo do sensor

A repetibilidade das medidas do sensor ITO/CdTe-PDG foi verificada através de 24 medições sucessivas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 5,5) contendo $150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP, durante 500 s (Figura 21). Para avaliar a precisão do sensor desenvolvido, o desvio padrão relativo (DPR) das medidas foi utilizado como parâmetro. O DPR foi calculado considerando-se todas as fotocorrentes no tempo de 500 s (Tabela 3) e um valor de 2,99% foi obtido, sugerindo que o sensor proposto apresenta uma boa precisão para a detecção de GP.

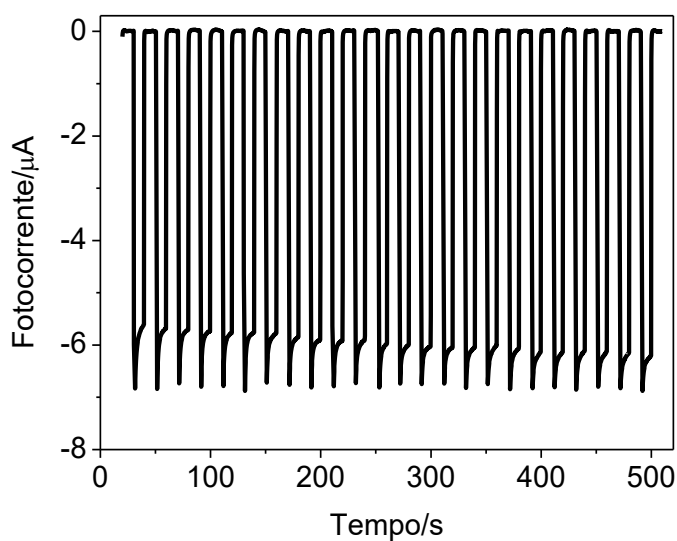


Figura 21. Amperogramas do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 5,5) contendo $150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GP. Medições realizadas no mesmo dia.

Tabela 3: Avaliação da repetibilidade das medidas para o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em solução TF 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,5), contendo 150 μmol L⁻¹ de GP. E_{apl} = -0,40 V.

Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-I (μA)	5,83	5,81	5,81	5,82	5,87	5,85	5,88	5,95	5,98	6,01
Medidas	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
-I (μA)	6,04	6,18	6,13	6,11	6,15	6,16	6,16	6,20	6,29	6,28
Medidas	21	22	23	24						
-I (μA)	6,26	6,26	6,31	6,34						
Média das medidas = 6,07					DPR = 2,99%					

Adicionalmente, a repetibilidade do preparo dos sensores também foi avaliada considerando-se cinco eletrodos modificados da mesma maneira (condições otimizadas), que foram armazenados à temperatura ambiente e testados em cinco dias diferentes. A detecção de GP foi realizada em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 5,5) contendo 75 μmol L⁻¹ de GP (Figura 22). O DPR das fotocorrentes obtidas para esses sensores foi de 1,35% (Tabela 4), confirmando a boa precisão do sensor.

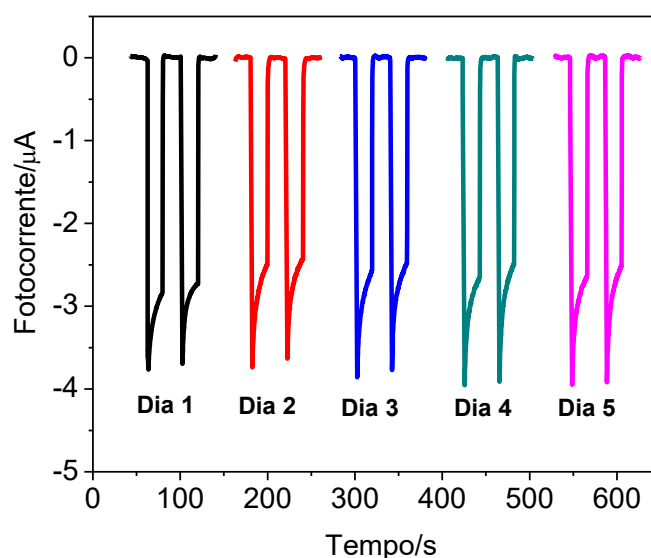


Figura 22. Amperogramas do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 5,5) na presença de 75 μmol L⁻¹ de GP, obtidos em dias diferentes.

Tabela 4: Avaliação da repetibilidade das medidas de cinco sensores ITO/CdTe-PDG em solução TF 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,5), contendo 75 µmol L⁻¹ de GP. Eapl = -0,40 V.

Sensor	1	2	3	4	5
-I (µA)	3,06	2,95	3,00	3,04	3,03
Média das medidas = 3,02			DPR = 1,35%		

De acordo com os resultados de repetibilidade das medidas e do preparo dos sensores, observou-se que o sensor fotoeletroquímico apresentou valores de DPR inferiores a 3%. Estes dados indicam a boa precisão e estabilidade alcançada pelo sensor, o que pode estar relacionado à capacidade do PDG de fixar os pontos quânticos na superfície do eletrodo gerando um sistema estável e com uma boa precisão.

5.6. Estudo de interferentes

A fim de se avaliar a seletividade do sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG, investigou-se a influência de outros antioxidantes fenólicos sintéticos e íons que podem ser encontrados em amostras de óleos comestíveis.

O monitoramento das respostas das fotocorrentes para o sensor ITO/CdTe-PDG foram obtidas, primeiramente, na presença de 10 µmol L⁻¹ de GP em solução 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 5,5) sob potencial aplicado de -0,40 V vs. Ag/AgCl (sat.). Posteriormente, foi verificado a resposta da fotocorrente de cada espécie interferente na concentração de 100 µmol L⁻¹, na solução contendo GP (10 µmol L⁻¹).

Como pode-se observar na Figura 23, a porcentagem de interferência para todas as espécies estudadas praticamente não variou em relação a resposta para o GP, mesmo após adição de 10 vezes o excesso de cada espécie interferente na solução contendo o analito. Esses resultados nos mostram que a resposta do sensor proposto para determinação do antioxidante GP não foi significativamente afetada por outros antioxidantes e íons, demonstrado uma boa seletividade para a determinação de GP, mesmo na presença de outras espécies.

Com base nesses resultados sugere-se que as moléculas e íons testados neste estudo não favorecem ou dificultam a formação dos pares elétron/lacunas fotogerados na

superfície do eletrodo, o que é favorável para o sistema, uma vez que as espécies estudadas não alteram significativamente a resposta do GP na presença de oxigênio dissolvido.

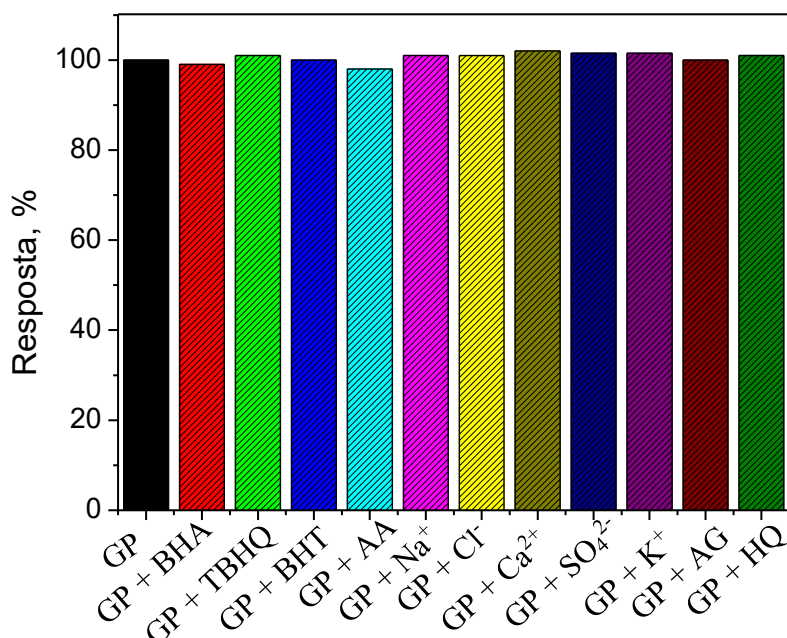


Figura 23. Estudo de possíveis compostos interferentes na detecção de GP usando o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG. (GP: galato de propila, TBHQ: terc-butil hidroquinona, BHA: butil hidroxianisol, BHT: butil hidroxitolueno, AA: ácido ascórbico, AG: ácido gálico, HQ: hidroquinona e alguns íons). Condições experimentais: 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 5,5). E_{apl} = -0,40 V vs. Ag/AgCl (sat.).

5.7. Determinação de GP em amostras de óleos comestíveis e Estudos de adição e recuperação do analito

Por fim, o sensor fotoeletroquímico ITO/CdTe-PDG foi aplicado em amostras de óleos comestíveis e o método de adição de padrão foi utilizado para determinação de GP. Para quantificação de GP em cada amostra, primeiramente foi realizada a leitura em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 5,5) contendo 250 e 500 µL de óleo de soja e babaçu, respectivamente. Em seguida, diferentes alíquotas do padrão de GP foram adicionadas à célula eletroquímica e suas concentrações foram relacionadas com seus valores de fotocorrente.

As quantidades de GP obtidas em cada amostra de óleo comestível foram apresentadas na Tabela 5. De acordo com os dados apresentados, observa-se que as

porcentagens de recuperação obtidas (96,2 e 100,4%) foram próximas a 100%, indicando que esse sensor apresenta boa exatidão e que o mesmo pode ser aplicado com sucesso nesses tipos de amostras. Esta tabela também mostra uma comparação entre o método proposto e um método espectrofotométrico (SASTRY *et al.*, 1982). Aplicando-se um teste *t* de Student pareado para comparar estes métodos, foi possível observar que, no nível de confiança de 95% não houve diferença estatística entre os métodos espectrofotométrico e fotoeletroquímico, também sugerindo uma boa exatidão para o sensor ITO/CdTe-PDG proposto.

Tabela 5: Determinação de GP em duas amostras de óleos comestíveis (n=3) e valores de recuperação.

Amostras	Método Fotoeletroquímico				Método Espectrofotométrico	
	[GP] adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[GP] esperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[GP] encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)	[GP] encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Óleo babaçu	45,0	45,0	43,3 ($\pm 0,1$)	96,2	44,0 ($\pm 0,5$)	97,8
Óleo de soja	70,0	70,0	70,3 ($\pm 0,3$)	100,4	69,5 ($\pm 0,3$)	98,8

Capítulo 2

Sensor Fotoeletroquímico FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Reagentes e Soluções

Todos os produtos químicos foram de grau analítico. Metilsulfato de N-metilfenazônio (MSF), nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) (anatase), pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe) funcionalizados com grupos carboxila ($\lambda = 520$ nm), náfion (Nf), ácido tânico (AT), galato de propila (GP), pirogalol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$), ácido ascórbico (AA), ácido [4-(2-HidroxiEtil)-1-PiperazinEtanolSulfônico] (HEPES) e ácido gálico (AG) foram obtidos da Sigma Aldrich, St. Louis, EUA. Ácido acético (CH_3COOH), ácido bórico (H_3BO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), fosfato dissódico (Na_2HPO_4), fosfato de sódio monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), sulfato de cobre (CuSO_4) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) foram obtidos da Isofar, Rio de Janeiro. Todas as soluções foram preparadas diariamente com água purificada usando um sistema OS10LXE (Gehaka, São Paulo, Brasil).

As soluções de AT foram preparadas diariamente em água destilada. A solução tampão fosfato (TF) numa concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o pH ajustado com solução de NaOH concentrado. A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela mistura de H_3BO_3 , CH_3COOH e H_3PO_4 , ambos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a solução final ajustada com NaOH . A solução tampão McIlvaine (MCV) numa concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada a partir de Na_2HPO_4 e o pH foi ajustado com $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Já a solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HEPES foi preparada a partir do seu sal e o pH ajustado com NaOH concentrado. A solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 foi preparada a partir do seu sal em água destilada. Para o preparo de todas essas soluções tampão, utilizou-se um pHmetro de bancada Kasvi. Por fim, ao contrário do trabalho anterior, não foi observado a influência do oxigênio dissolvido na solução do analito. Por este motivo, todos os resultados apresentados nesse segundo capítulo foram realizados em solução não desaerada.

6.2. Medidas fotoeletroquímicas e morfológicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab, utilizando o software Nova 2.1 para aquisição de dados. A célula fotoeletroquímica de 5 mL, foi composta por um

sistema convencional de três eletrodos: o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) como eletrodo de trabalho (área ativa de $0,50 \text{ cm}^2$), Ag/AgCl (saturado com KCl) como eletrodo de referência e um eletrodo de ouro como contra-eletrodo.

A célula fotoeletroquímica foi mantida em uma caixa para controlar a incidência de luz de uma lâmpada LED de energia de 20 W, a qual foi usada como fonte de radiação para o sistema, conforme apresentado na Figura 24.

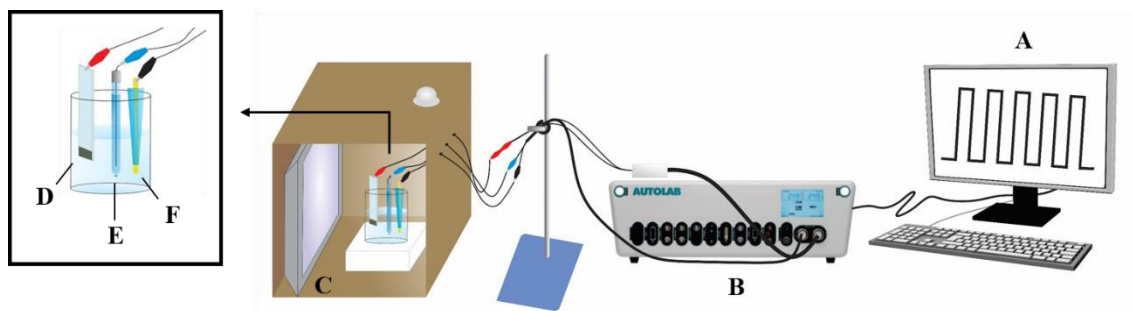


Figura 24. Sistema fotoeletroquímico utilizado: (A) Sistema de processamento de dados; (B) Potenciostato/Galvanostato; (C) Fonte de radiação: lâmpada LED; (D) Eletrodo de trabalho; (E) Eletrodo de referência; (F) Contra-eletrodo. (Fonte: o próprio autor)

A caracterização estrutural dos materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico (pontos quânticos de CdTe, TiO_2 -MSF, TiO_2 -MSF/CdTe e MSF, foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas usando um Quanta 200 FEG-FEI operado com um potencial de aceleração de 2,00 kV, o qual pertence ao Centro de Microscopia da UFMG.

6.3. Preparo do sensor fotoeletroquímico FTO/ TiO_2 -MSF/CdTe/Nf

Primeiramente, o eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi lavado com etanol e água para remover qualquer espécie adsorvida. Em seguida, preparou-se uma suspensão misturando 0,1 g de nanopartículas de TiO_2 e 0,15 g de MSF em 2 mL de água destilada. Após 24 horas, foi realizada a filtragem da suspensão e o sólido retido foi lavado com água destilada e deixado secar a 70°C por 4 horas, obtendo-se o compósito TiO_2 -MSF.

O sensor fotoeletroquímico foi preparado da seguinte maneira: primeiramente, 3 mg do composto (TiO_2 -MSF) foram misturados com 50 μL de Náfion (5%) e 50 μL de água destilada, seguida de sonicação por 10 minutos. 10 μL dessa

suspensão foram misturados com 20 μL de pontos quânticos de CdTe ($2,32 \text{ mg mL}^{-1}$), a qual foi preparada com água purificada, e adicionada sobre a superfície do eletrodo de FTO. Por fim, o eletrodo modificado foi aquecido a 50°C para a evaporação do solvente por um período de 30 minutos para formar o fotossensor FTO/TiO₂/MSF/CdTe/Nf.

6.4. Comportamento do sensor fotoeletroquímico na ausência e presença de AT

A resposta dos materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico, FTO/TiO₂/MSF/CdTe/Nf, foi analisada na ausência e presença de AT por meio de medidas amperométricas. Para esse estudo, foi utilizado uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF, pH 7,0, contendo $700 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AT, com um potencial aplicado (E_{apl}) de $+0,40 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.).

6.5. Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais

Com o intuito de se obter um melhor desempenho para a detecção fotoeletroquímica de AT, parâmetros analíticos que podem afetar a resposta do sensor foram estudados, incluindo o pH do eletrólito de suporte, o potencial aplicado (E_{apl}) para a resposta do analito e a natureza da solução tampão.

6.5.1. pH e potencial aplicado

Inicialmente, a influência do pH do meio e o E_{apl} foram investigados a fim de se encontrar as melhores condições experimentais para a determinação de AT. A medição da fotocorrente foi realizada em seis experimentos replicados. Neste sentido, a resposta do sensor fotoeletroquímico ao AT foi investigada em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF com pH variando de 6,0 a 8,0 sob um potencial aplicado de $+0,10$ a $+0,50 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.).

6.5.2. Solução Tampão

Após otimização dos parâmetros experimentais anteriores, o efeito de diferentes eletrólitos suporte na resposta do sensor fotoeletroquímico também foi estudado. Quatro diferentes soluções tampão (Fosfato, McIlvaine, Britton-Robinson e HEPES) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AT foram investigadas em pH 7,0 e $E_{\text{apl}} = +0,40 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.).

6.6. Caracterização analítica do sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf

A fim de se obter a curva analítica para o sensor fotoeletroquímico FTO/TiO₂/MSF/CdTe/Nf, os amperogramas foram registrados aplicando-se as condições experimentais otimizadas e utilizando diferentes concentrações de AT (0,2; 3,0; 4,5; 18,0; 46,0; 86,0; 130,0; 165,0; 200,0; 260,0 e 320,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$). O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da fórmula $[3 \times (\text{DP}/b)]$, onde DP é o desvio padrão para as medidas do “branco” e b é o coeficiente angular da equação da reta.

6.7. Preparo das amostras de extratos de plantas medicinais

As amostras de plantas foram obtidas no Laboratório de Estudos Avançados em Fitomedicamentos (LEAF). A análise fitoquímica por injeção em fluxo combinada com espectrometria de massa com ionização por electrospray (FIA-ESI-IT/MS) dos metabólitos secundários revelou a presença majoritária de compostos fenólicos nas flores de *Fridericia platyphylla*, folhas de *Byrsonima fagifolia* e sementes de *Euterpe oleracea*. As flores, folhas e sementes secas (1000 g) foram sucessivamente extraídas por percolação, à temperatura ambiente, com EtOH-H₂O 70% e 30%, respectivamente, de acordo com o procedimento descrito por Prista *et al.*, 1995. Os extratos vegetais obtidos foram abreviados da seguinte forma: de flores de *Fridericia platyphylla* (FP), folhas de *Byrsonima fagifolia* (BF) e sementes de *Euterpe oleracea* (EO). Os extratos hidroetanólicos brutos foram obtidos após filtração e evaporados sob vácuo a aproximadamente 40 °C.

FP, BF e EO foram solubilizados individualmente em 2,0 mL de metanol/água (9:1, v/v) e aplicados em um cartucho C18 (Strata C18-E, Phenomenex). As amostras eluídas foram filtradas (PTFE puro simples 0,22 μm , Allcrom) e diluídas para cerca de 5,0 mg mL⁻¹ em metanol/água (8:2, v/v).

6.8. Preparação das amostras de extratos de plantas medicinais para as medidas fotoeletroquímicas e determinação de AT aplicando o teste de adição padrão e estudos de recuperação

As amostras de extratos de plantas medicinais foram obtidas do Laboratório de Estudos Avançados em Fitomedicamentos (LEAF) da Universidade Federal do

Maranhão (UFMA), a partir das flores de *Fridericia platyphylla* (FP), folhas de *Byrsonima fagifolia* (BF) e sementes de *Euterpe oleracea* (EO).

Inicialmente, 1 mg de cada extrato vegetal (BF, FB e EO) foi pesado e diluído em 1 mL de solução etanol/água para melhorar a solubilidade das amostras. As amostras FB e EO foram diluídas em uma solução composta de 20 μL de etanol e 980 μL de água deionizada. Já a amostra BF, foi diluída numa solução contendo 80 μL de etanol e 920 de μL de água deionizada. As soluções diluídas foram agitadas por 3 minutos.

Para a análise do sensor fotoeletroquímico, alíquotas de cada solução da amostra (Tabela 6) foram diluídas em uma célula eletroquímica contendo 5 mL de TF 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) para serem analisadas individualmente em duas repetições. Em seguida, sucessivas adições do padrão de AT foram adicionados à solução contendo a amostra. A partir dos resultados obtidos, uma curva analítica foi construída obtendo-se uma relação linear entre a concentração do padrão adicionado e o seu sinal analítico (fotocorrente). A concentração real do analito na amostra foi obtida por extrapolação da reta.

Tabela 6: Volume das amostras e solução padrão de AT.

Amostras	Volume da amostra	Concentração de AT nas amostras
BF	800 μL	8,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$
FB	500 μL	35,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$
EO	150 μL	56,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$

Já a quantificação de AT nas amostras, foi realizada pelo método de adição de padrão e recuperação do analito. A porcentagem de recuperação foi calculada pela razão entre a concentração de AT (amostra + adição dos padrões) encontrada e a concentração total esperada, multiplicado por 100.

6.9. Estudo de interferentes

Os efeitos de possíveis interferências em amostras de extratos de plantas medicinais foram investigados utilizando o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf. Alguns antioxidantes e íons, como C₆H₆O₃, GP, AA, AG, cloreto (Cl⁻), potássio (K⁺) e sulfato (SO₄²⁻) foram estudados. A seletividade do sensor fotoeletroquímico, para AT, foi

realizada medindo-se a resposta da fotocorrente para $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ desse composto, comparando-se com a adição de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada espécie interferente. Todas essas medidas foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0) e $E_{\text{apl}} = +0,40 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Caracterização morfológica dos materiais que compõem o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe

Com o intuito de se investigar a composição dos materiais que constituem o sensor fotoeletroquímico, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. Dessa forma, foram obtidas imagens para os pontos quânticos de CdTe, para o TiO₂-MSF e para o compósito TiO₂-MSF/CdTe, respectivamente, conforme apresentado nas Figuras 25 (a) a (c). Todas as imagens foram obtidas na mesma escala (1 μ m) para fins de comparação. As Figuras 25 (d) e 25 (e) mostram o gráfico da distribuição de tamanho das nanopartículas para as Figuras 25 (b) e 25 (c), respectivamente, considerando a escala de 1 μ m.

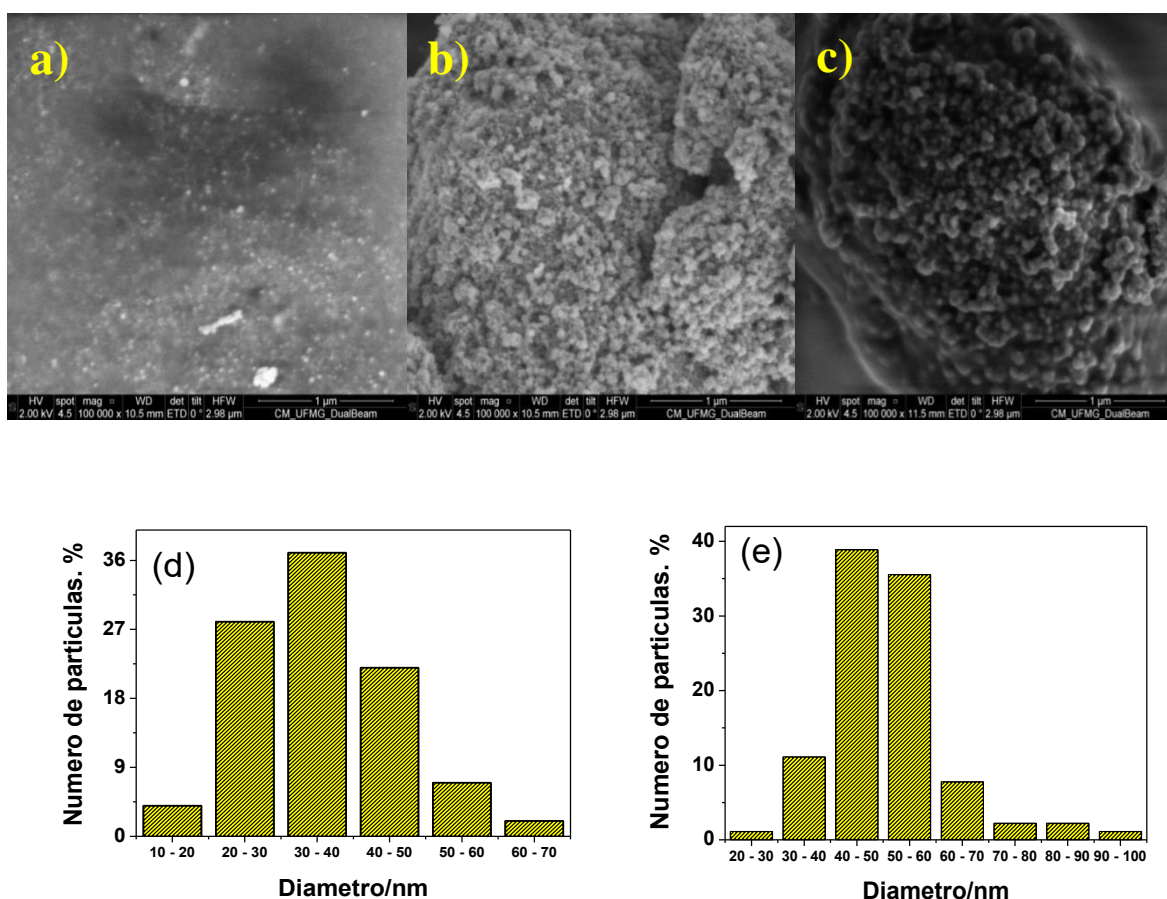


Figura 25. Imagens MEV para: pontos quânticos de CdTe (a), TiO₂-MSF (b) e TiO₂-MSF/CdTe (c) e o gráfico de distribuição do tamanho das nanopartículas para TiO₂-MSF (d) e TiO₂-MSF/CdTe (e).

De acordo com a imagem apresentada na Figura 25 (a), observou-se uma superfície mais lisa com um valor médio de tamanho de partícula menor (supostamente menor que 10 nm) quando comparado às imagens apresentadas nas Figuras 25 (b) e 25 (c), o que pode ser atribuído à presença das nanopartículas de TiO_2 . Por outro lado, comparando-se as imagens das Figuras 25 (b) e 25 (c) foi possível observar que ocorreu uma pequena diferença entre o tamanho médio das nanopartículas. Dessa forma, concluiu-se que a presença dos pontos quânticos de CdTe na superfície do composto de TiO_2 -MSF, proporcionou um aumento no tamanho médio das nanopartículas. Esta hipótese foi confirmada pelos histogramas das Figuras 25 (d) e 25 (e) que mostram uma pequena alteração para valores maiores do valor médio do tamanho das partículas, após a adsorção dos pontos quânticos na superfície do composto TiO_2 -MSF. Com isso, foi possível confirmar a co-sensibilização dos pontos quânticos de CdTe ao material composto TiO_2 -MSF.

7.2. Comportamento dos materiais que compõem o sensor na ausência e presença de AT

Com o objetivo de se verificar a atividade fotocatalítica dos materiais que compõem o sensor FTO/ TiO_2 -MSF/CdTe/Nf, amperogramas foram obtidos na ausência e presença de AT e as respostas, para cada material individual, foram comparadas.

As Figuras 26 (a) a 26 (d) mostram as respostas fotoeletroquímicas para os diferentes materiais: (a) FTO/MSF/Nf; (b) FTO/CdTe/Nf; (c) FTO/ TiO_2 -MSF/Nf e (d) FTO/ TiO_2 -MSF/CdTe/Nf na ausência e presença de $700 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AT em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0) sob $E_{\text{apl.}} = +0,40 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (sat.). Os amperogramas apresentados com linhas pretas correspondem aos valores de fotocorrentes na presença de AT e os amperogramas apresentados com linhas vermelhas, correspondem as respostas de fotocorrente na ausência de AT. Em todos os casos, um filme de Nf foi usado para fixar melhor o material na superfície do eletrodo de FTO.

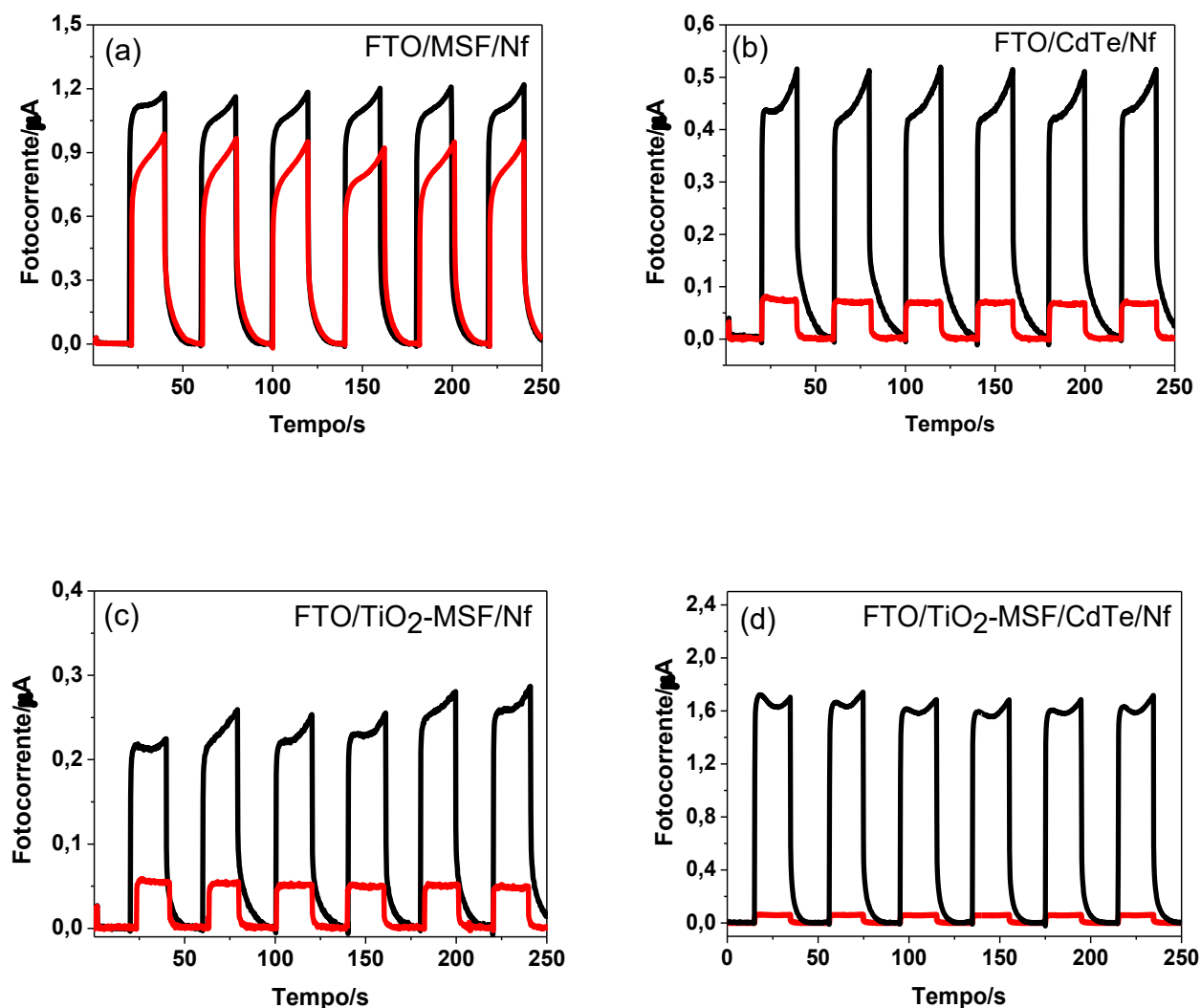


Figura 26. Resposta fotoeletroquímica para os eletrodos: FTO/MSF/Nf (a), FTO/CdTe/Nf (b), FTO/TiO₂-MSF/Nf (c) e FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf (d) na ausência (linhas vermelhas) e presença (linhas pretas) de 700 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AT em 0,1 mol L^{-1} de TF (pH 7,0). $E_{\text{apl}} = +0,40 \text{ V vs Ag/AgCl (sat.)}$.

De acordo com os resultados obtidos, a fotocorrente resultante ($I_{\text{presença}} - I_{\text{ausência}}$) para cada eletrodo, na ausência ($I_{\text{ausência}}$) (linhas vermelhas) e presença ($I_{\text{presença}}$) (linhas pretas) do analito, foi de 0,278 ($\pm 0,002$) μA para FTO/MSF/Nf; 0,375 ($\pm 0,004$) μA para FTO/CdTe/Nf; 0,188 ($\pm 0,020$) μA para FTO/TiO₂-MSF/Nf e 1,537 ($\pm 0,030$) μA para FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf. Com isso, foi possível observar que a fotocorrente para o eletrodo FTO modificado com TiO₂-MSF/CdTe/Nf, na presença de AT, foi maior que a fotocorrente observada para todos os demais eletrodos modificados.

O sensor fotoeletroquímico FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf mostrou uma variação de fotocorrente cerca de 6,4 vezes maior que o eletrodo FTO/MSF/Nf; 4,2 vezes maior que o eletrodo FTO/CdTe/Nf e cerca de 7,3 vezes superior que o eletrodo FTO/TiO₂-MSF/Nf, sob luz LED visível. Este resultado indica a alta capacidade do filme TiO₂-MSF/CdTe/Nf em separar as cargas fotogeradas, dificultando a recombinação de elétrons e melhorando a eficiência fotoeletroquímica para determinação de AT.

Os amperogramas de linhas vermelhas, da Figura 26, também mostraram que o eletrodo FTO/MSF/Nf (Figura 26a), na ausência de AT, gerou uma fotocorrente média (0,82 μ A) maior, quando comparado com a fotocorrente média observada para os outros eletrodos da Figura 26 (b) a 26 (d) (FTO/CdTe/Nf, FTO/TiO₂-MSF/Nf e FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf, respectivamente). Esse comportamento pode estar relacionado à forte absorção do MSF na região visível para geração de fotoelétrons. A média da fotocorrente desses eletrodos na ausência do analito foi: 0,056 μ A; 0,054 μ A e 0,060 μ A (com desvios padrão para todas as medições inferior a $\pm 0,03$ μ A), respectivamente.

No entanto, observou-se que a presença do analito não causou efeito significativo na resposta do sensor (FTO/MSF/Nf) em comparação com os outros sensores (linhas pretas). Esse comportamento pode ser consequência do alinhamento inadequado dos orbitais de fronteira das moléculas de MSF e AT, dificultando a transferência de elétrons do AT para o MSF. Por outro lado, observou-se que a fotocorrente para os sensores das Figuras 26 (b) a 26 (d) (FTO/CdTe/Nf, FTO/TiO₂-MSF/Nf e FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf) foi muito sensível à presença da molécula doadora (AT). O alinhamento apropriado das bandas nesses materiais pode melhorar a transferência de elétrons do AT para o semicondutor, o que reduz a recombinação de cargas fotogeradas.

Ao comparar a fotocorrente dos sensores FTO/CdTe/Nf e FTO/TiO₂-MSF/Nf com a resposta do sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf, na presença do analito, observou-se que o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf foi mais eficiente (3,75 vezes e 6,83 vezes maior, respectivamente) do que os dois sensores anteriores. Isto pode ser justificado pelo alinhamento adequado entre as bandas de condução dos pontos quânticos de CdTe e as nanopartículas de TiO₂, facilitando a transferência de elétrons e melhorando o desempenho fotoeletroquímico do sensor (DING *et al.*, 2012).

Adicionalmente, a Figura 27 mostra a representação esquemática proposta para a oxidação do AT. De acordo com essa figura, o material compósito $\text{TiO}_2\text{-MSF/CdTe/Nf}$ absorve fótons quando iluminado por uma luz LED visível gerando pares elétrons/lacunas nas bandas de condução (BC) e de valência (BV), respectivamente, do material compósito. Esses elétrons são rapidamente transferidos da BC do CdTe para a BC do $\text{TiO}_2\text{-MSF/Nf}$, sendo coletados pelo eletrodo de FTO e gerando uma fotocorrente anódica. Em seguida, a molécula de AT atua como uma espécie doadora de elétrons. Esta é então oxidada pelas lacunas fotogeradas nas BV do material compósito, contribuindo para uma melhor separação das cargas fotogeradas e melhorando a resposta do fotossensor.

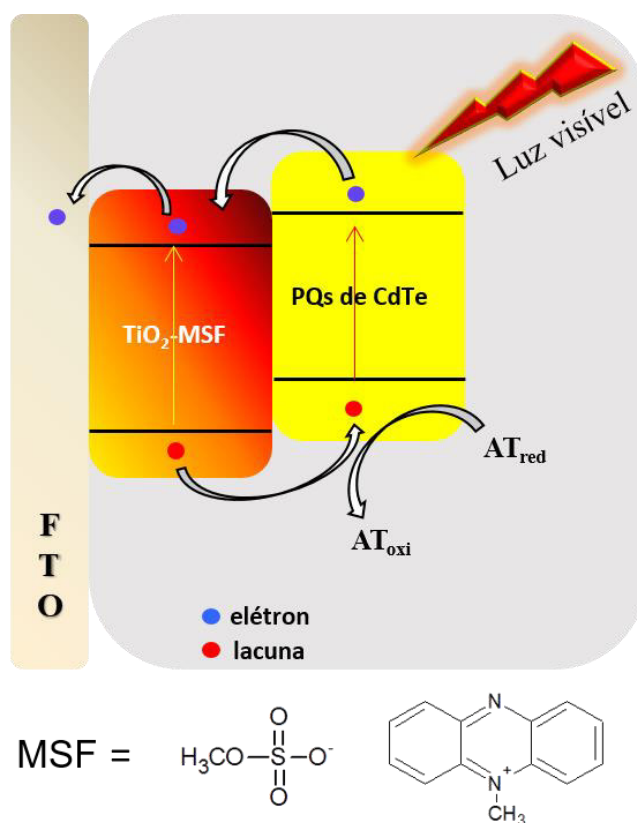


Figura 27. Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica do AT utilizando o sensor FTO/ $\text{TiO}_2\text{-MSF/CdTe/Nf}$.

Todos esses resultados mostraram que, cada material contribui de maneira sinérgica para melhorar a sensibilidade do sistema e que a molécula doadora de AT foi fundamental para melhorar a resposta de fotocorrente anódica gerada. Entretanto, a co-sensibilização dos pontos quânticos de CdTe com o material composto ($\text{TiO}_2\text{-MSF/Nf}$), proporcionou uma melhor eficiência na conversão de fotocorrente.

7.3. Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais

7.3.1. pH e potencial aplicado

Os efeitos do pH da solução e do E_{apl} foram investigados, a fim de se encontrar as melhores condições experimentais para a determinação de AT. As medidas de fotocorrente foram realizadas em seis experimentos replicados. Neste sentido, a resposta do sensor fotoeletroquímico ao AT foi investigada em TF com variação do pH de 6,0 a 8,0, sob um E_{apl} de +0,1 até +0,50 V vs Ag/AgCl (sat) (Figuras 28a a 28c). De acordo com essas figuras, observou-se que a resposta do sensor fototeletoquímico aumentou no pH variando de 6,0 a 7,0 e, após isso, a resposta diminui até pH 8,0.

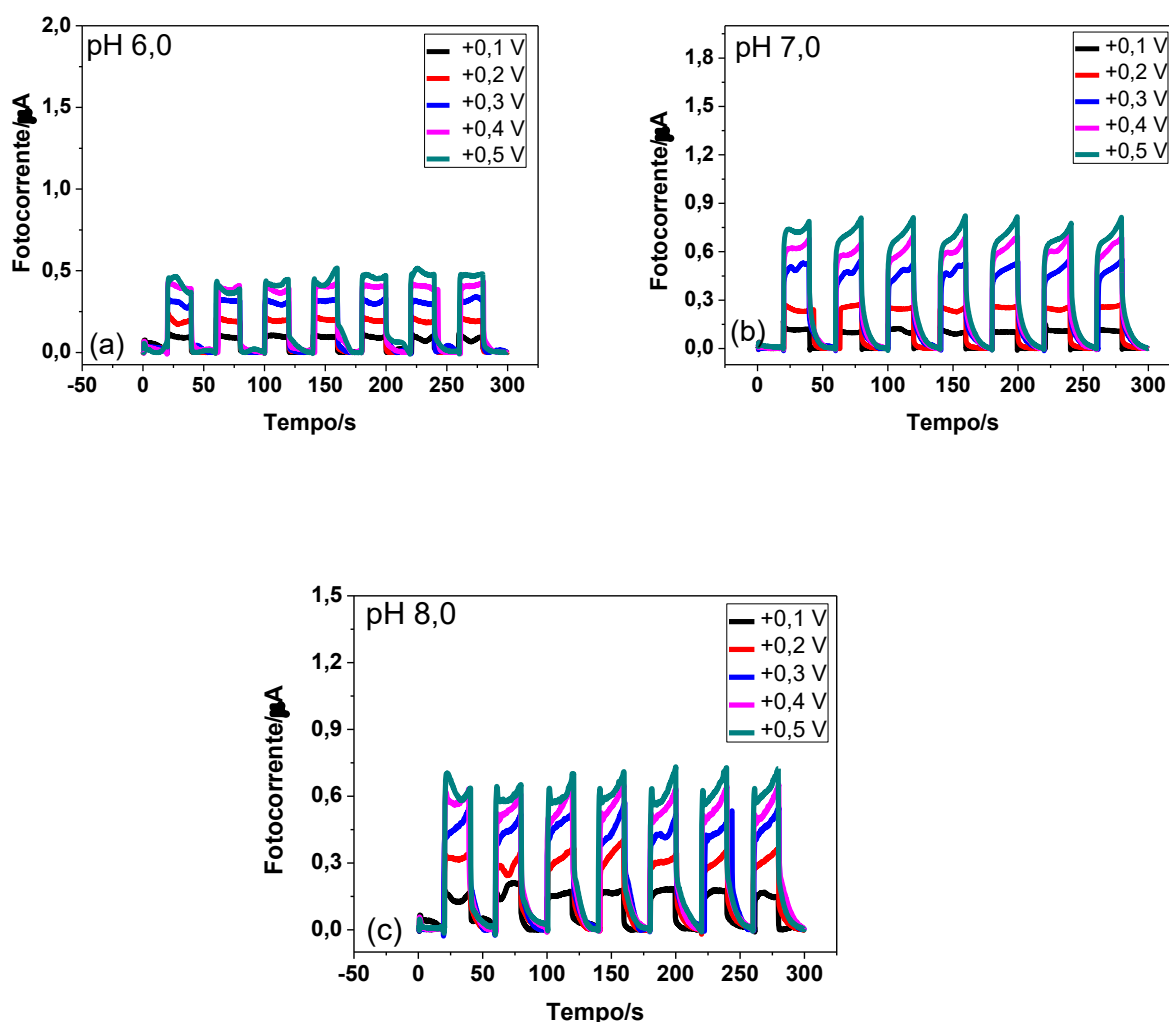


Figura 28. Influência do pH e potencial aplicado (a-c) sobre as respostas fotoeletroquímicas para 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AT em 0,1 mol L^{-1} de TF.

A molécula de AT (pK_a 4,4 – 10) é derivada de ácidos fracos, como outros antioxidantes naturais, e dependente do pH quanto ao processo de oxidação (SANTOS *et al.*, 2015). Em pH ácido o AT apresenta-se em forma molecular e mostra carga superficial aproximada de zero. À medida que o pH da solução aumenta, o AT começa a se dissociar (YILMAZ *et al.*, 2016). Dessa forma, o mecanismo de oxidação será mais favorável em meios menos ácidos, o que explica o valor de pH otimizado. Assim, o pH 7,0 foi escolhido para todas as demais medidas utilizando-se o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf.

Nesta mesma figura, apresenta-se, concomitantemente, ao estudo do pH, o estudo do E_{apl} . Para tanto, o sensor fotoeletroquímico foi polarizado de +0,10 V até +0,50 V para a detecção de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AT em TF, cujo pH variou de 6,0 a 8,0 (Figura 29). Como pode ser visto nesta figura, o sensor fotoeletroquímico apresentou melhor resposta quando foi polarizado entre +0,30 V e +0,50 V, porém, pensando-se num compromisso entre a sensibilidade do sistema e na não necessidade de se utilizar um potencial maior que +0,40 V, optou-se em fixar este último para a realização dos demais experimentos.

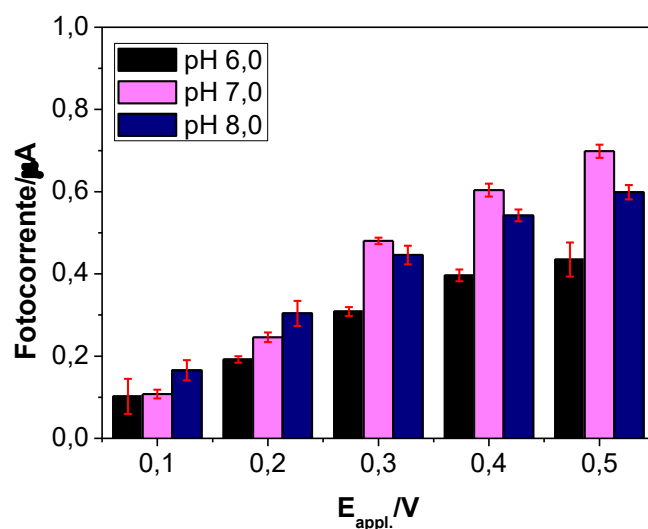


Figura 29. Gráfico da fotocorrente vs. potencial aplicado ($E_{apl.}$)

7.3.2. Solução Tampão

Adicionalmente, verificou-se que a natureza do tampão também influenciou a resposta de fotocorrente obtida para a oxidação de AT empregando-se o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf. Assim, os efeitos de quatro diferentes soluções tampão foram investigados na presença de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AT em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) (Figura

30) sob $E_{\text{apl.}} = +0,40 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$. As fotocorrentes do sensor fotoeletroquímico proposto foram medidas em HEPES, BR, MCV e TF.

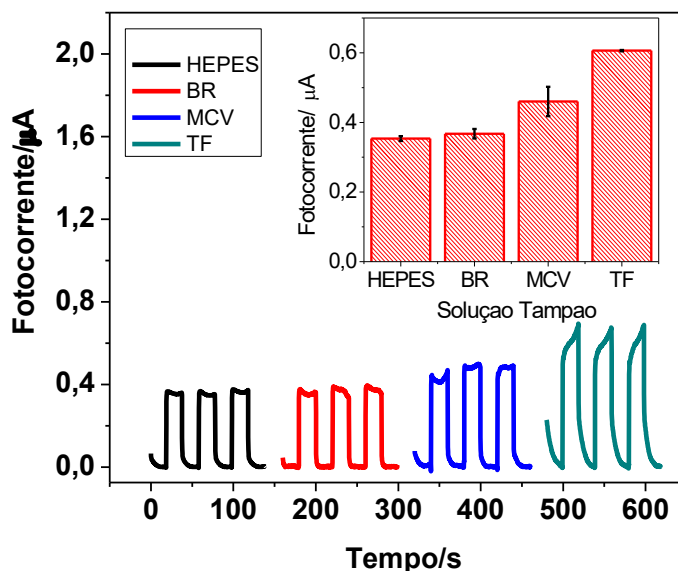


Figura 30. Influência da solução tampão sobre a resposta do fotossensor para $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AT. As medidas foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) de HEPES, BR, MCV e TF. $E_{\text{apl.}} = +0,40 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$. Inserção: Gráfico de fotocorrente versus solução tampão.

De acordo com os resultados obtidos, os valores de fotocorrente para TF, HEPES, BR e MCV foram $0,606 \pm 0,002 \mu\text{A}$, $0,354 \pm 0,007 \mu\text{A}$, $0,367 \pm 0,013 \mu\text{A}$ e $0,460 \pm 0,042 \mu\text{A}$, respectivamente. Dessa forma, a melhor resposta de fotocorrente do sensor para AT foi obtida em TF. Tal resultado pode estar associado a grande mobilidade dos íons fosfatos em solução, devido ao seu pequeno tamanho, o que leva a um melhor transporte de carga na interface eletrodo/solução. Por esta razão, o TF foi escolhido para os demais experimentos.

7.4. Caracterização analítica do sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf

Definidas as melhores condições experimentais para a determinação de AT, a resposta amperométrica do sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf foi avaliada em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF (pH 7,0), sob um potencial aplicado de $+0,40 \text{ V}$ contendo concentrações 0,2 (1); 3,0 (2); 4,5 (3); 18,0 (4); 46,0 (5); 86,0 (6); 130,0 (7); 165,0 (8); 200,0 (9); 260,0 (10) e 320,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (11) de AT, como apresentado na Figura 31 (a) e (b).

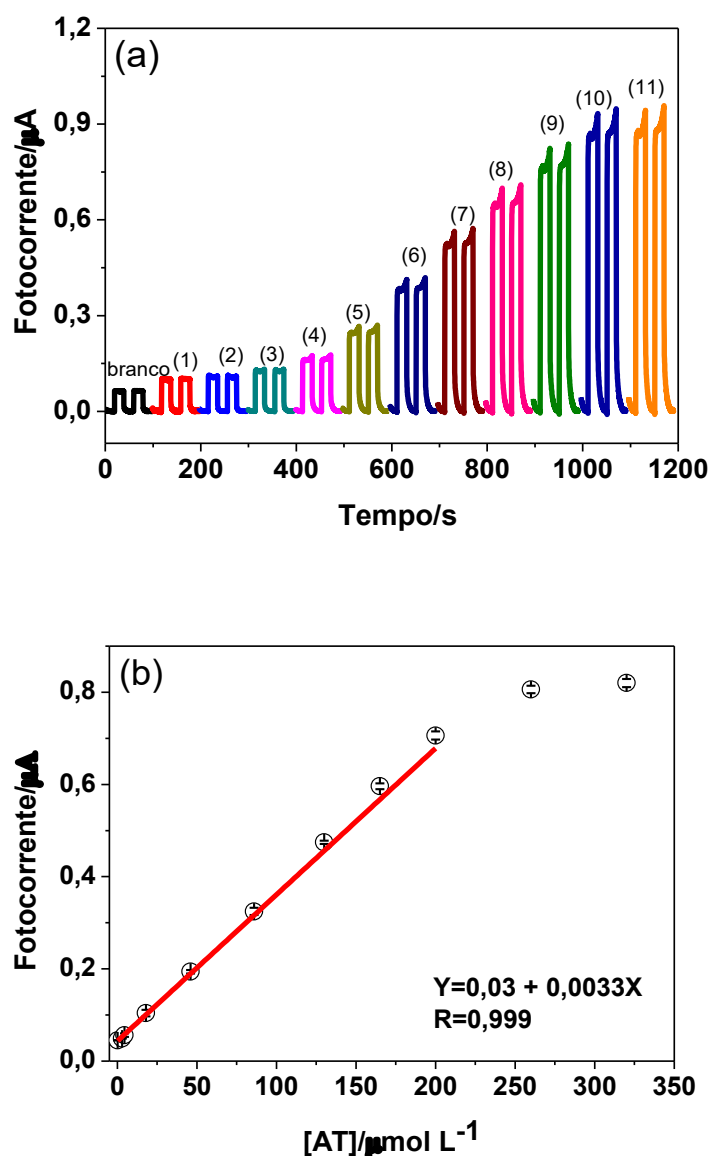


Figura 31. Resposta da fotocorrente para o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf (a) e Gráfico de calibração (b), obtidos sob condições otimizadas para AT em concentrações entre 0,2 a 320,0 µmol L⁻¹.

Como pode ser visto nesta figura, a resposta do sensor fotoeletroquímico aumentou linearmente com o aumento da concentração de AT em uma faixa de 0,2 a 200 µmol L⁻¹. O gráfico da fotocorrente versus a concentração do analito pode ser expresso de acordo com a equação:

$$\text{Fotocorrente } (\mu\text{A}) = 0,03 + 0,0033 [\text{AT}]/\mu\text{mol L}^{-1}$$

Com um coeficiente de correlação (R) igual a 0,99 (para n = 11).

O limite de detecção (LD) para o AT foi calculado de acordo com a equação $LD = 3\sigma_{bl}/b$, onde σ_{bl} é o desvio padrão para 10 medidas amperométricas da solução TF sem o analito (branco) e b é a inclinação da curva analítica, sendo o valor encontrado de $0,06 \mu\text{mol L}^{-1}$ (60 nmol L^{-1}) para o AT. Para o cálculo do limite de quantificação (LQ) utilizou-se a equação $LQ = 10\sigma_{bl}/b$, calculando-se um valor de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$. O LD, LQ e a faixa de concentração obtidos para o AT foram comparados com outros métodos para AT (Tabela 7).

Tabela 7: Comparação de algumas características analíticas de diferentes técnicas para determinação de AT.

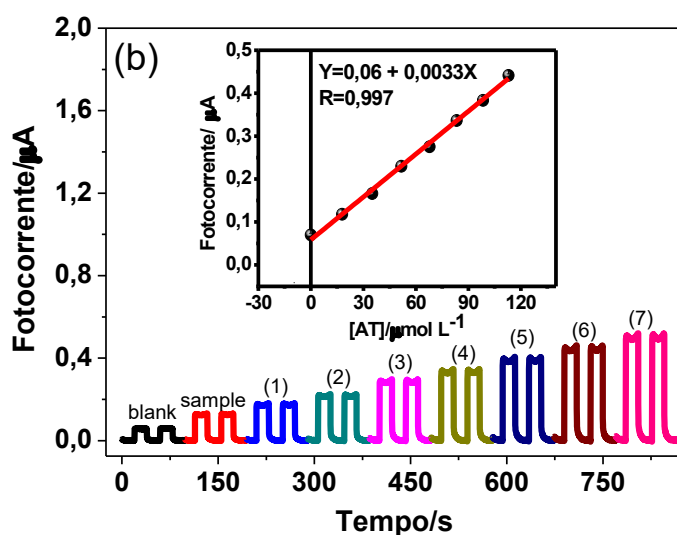
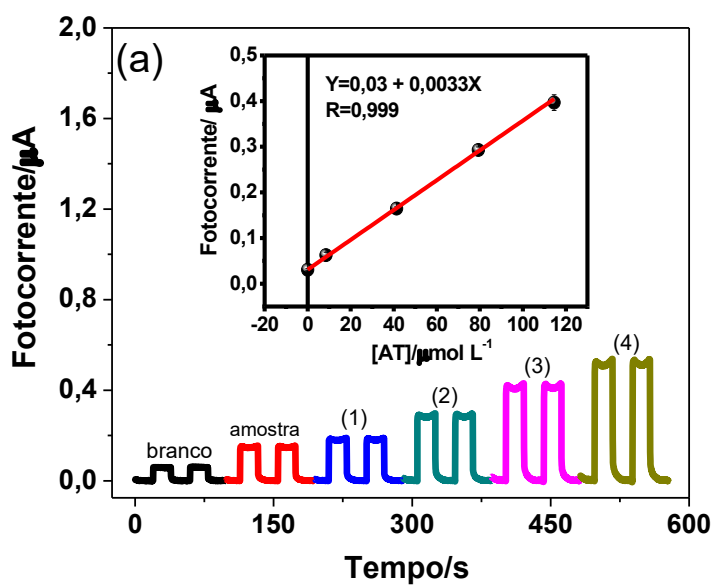
Técnica	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referências
Eletroquímica	0,6	2,0	2,0 – 42,0	(Yilmaz et al., 2016)
Fotoeletroquímica	0,1	-	1,0 – 500,0	(Silva et al., 2018)
FIA- Quimioluminescência	0,0008	-	0,007 - 5,0	(Li et al., 2006)
Espectrofotometria	0,01	-	0,5 – 5,0	(Moya et al., 2008)
Fluorescência	0,01	-	0,05 – 6,0	(Ahmed et al., 2015)
Eletroquímica	0,008	-	0,05 – 1,0	(Wan et al., 2007)
Eletroquímica assistida por luz ultravioleta	0,02	-	0,04 – 72,34	(Li et al., 2017)
FIA-Fluorescência	0,058	-	2,94 – 176,0	(Chen et al., 2005)
Colorimetria	1,0	-	1 – 100,0	(Chen et al., 2013)
Fotoeletroquímica	0,06	0,2	0,2 – 200,0	Este trabalho

FIA: análise de injeção de fluxo.

Observou-se que o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf apresentou figuras de mérito tão boas quanto os trabalhos relatados na literatura. Vale ressaltar que o sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf possui um simples preparo e, assim como o sensor anterior, permite a utilização de um baixo volume de amostras e uma luz LED visível de baixo custo como fonte de excitação, que pode ser explorada em medições fotoeletroquímicas sem colocar em risco a saúde do usuário.

7.5. Aplicação do sensor em extratos de plantas medicinais e estudos de adição e recuperação do analito

As concentrações de AT em três amostras de extratos de plantas medicinais (BF, FP e EO) foram determinadas, respectivamente, a partir da resposta da fotocorrente pelo sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf, sob condições otimizadas (Figuras 32a a 32c).



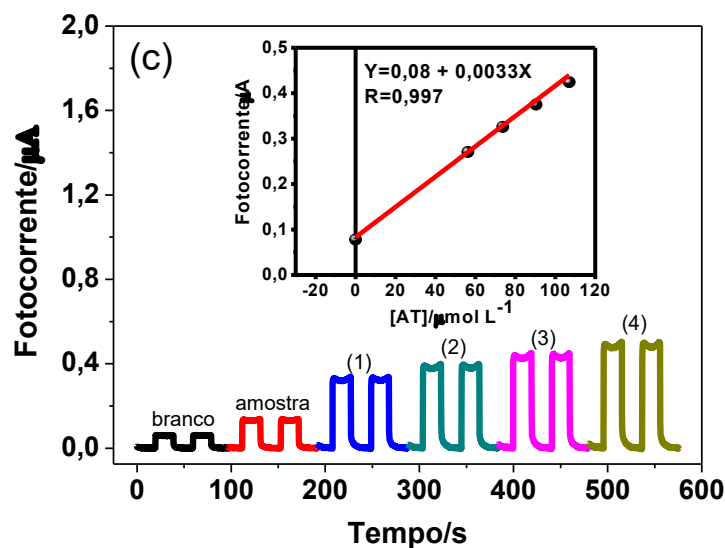


Figura 32. Resposta fotoeletroquímica do sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf na presença das amostras (a) BF, (b) FP e (c) EO com adições dos padrões de AT em TF 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Figura inserida: fotocorrente vs. [AT]. $E_{apl} = +0,4$ V vs. Ag/AgCl (sat.).

As amostras foram solubilizadas conforme o item 2.6 da seção experimental e a concentração de AT foi determinada pelo método de adição de padrão. Primeiro, a resposta da amostra foi lida em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) e em seguida, diferentes concentrações do padrão (AT) foram adicionadas. Curvas analíticas para cada amostra foram obtidas (Figuras inseridas 32a, 32b e 32c), com um coeficiente de correlação de 0,999 para amostra BF; 0,997 para a amostra FP e 0,997 para a amostra EO.

As concentrações de AT para cada amostra e os valores de recuperação do analito estão apresentados na Tabela 8. Observou-se que as porcentagens de recuperações de AT variaram de 98,3% a 103,9%, indicando que o método pode ser aplicado com sucesso sem interferência da matriz. Além disso, os valores de recuperação obtidos demonstraram uma boa exatidão do sensor para quantificar AT em amostras de extratos de plantas medicinais.

Tabela 8: Adição e recuperação de AT em amostras de extrato de plantas vegetais (n = 5).

Amostras	[AT]mol L ⁻¹ adicionada	[AT]/mol L ⁻¹ esperada	[AT]/mol L ⁻¹ encontrada	Recuperação (%)
BF	0,0	-	0,91 x 10 ⁻⁵ (±0,05)	-
	0,855 x 10 ⁻⁵	1,77 x 10 ⁻⁵	1,79 x 10 ⁻⁵ (±0,03)	101,1 (±0,3)
FP	0,0	-	1,78 x 10 ⁻⁵ (±0,04)	-
	3,50 x 10 ⁻⁵	5,28 x 10 ⁻⁵	5,49 x 10 ⁻⁵ (±0,01)	103,9 (±0,4)
EO	0,0	-	2,49 x 10 ⁻⁵ (±0,03)	-
	5,62 x 10 ⁻⁵	8,11 x 10 ⁻⁵	7,97 x 10 ⁻⁵ (±0,05)	98,3 (±0,9)

7.6. Estudo de Interferentes

Por fim, foi estudado a seletividade do sensor FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf frente a algumas espécies interferentes (antioxidantes e íons) como C₆H₆O₃, GP, AA, AG, Cl⁻, K⁺ e SO₄²⁻, encontradas em amostras de extratos de plantas medicinais. Para isso, foi verificado a resposta amperométrica para AT (50 μmol L⁻¹) na presença de cada espécie interferente (50 μmol L⁻¹) e os resultados obtidos foram comparados. O sinal da fotocorrente, após a adição de cada espécie interferente, foi ilustrado na Figura 33.

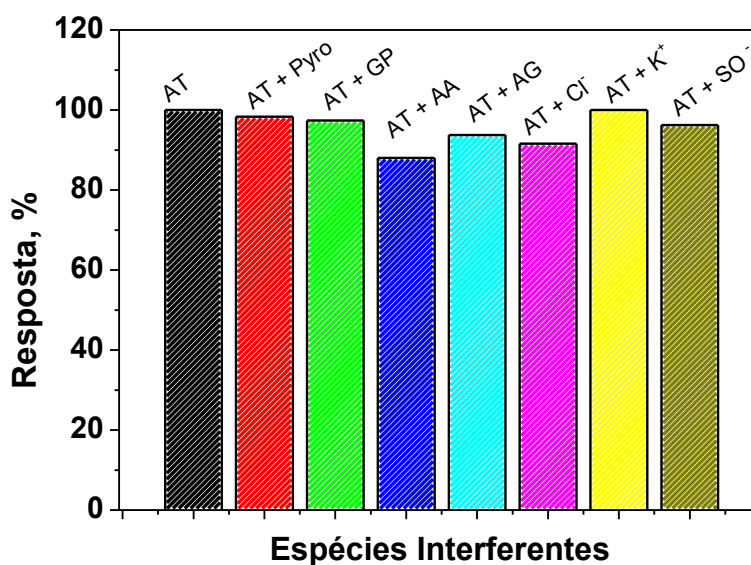


Figura 33. Efeito de possíveis interferentes sobre a resposta de AT em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 50 μmol L⁻¹ de AT e 50 μmol L⁻¹ dos interferentes. E_{apl} = +0,4 V vs. Ag/AgCl (sat.).

Como pode ser observado, esses compostos apresentaram sinais muito próximos à resposta do AT. Tais resultados, evidenciaram a boa seletividade do sensor para a molécula de AT. Observa-se também que o sensor fotoeletroquímico foi ligeiramente sensível à interferência do AA. No entanto, amostras com alto teor de AA podem ser previamente tratadas com adição da enzima ascorbato oxidase na célula eletroquímica. Esta enzima promove a oxidação do AA, produzindo ácido desidroascórbico e eliminando a presença de AA (SHEKHOVTSOVA *et al.*, 2006).

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos fotoeletroquímicos, baseados no desenvolvimento de dois sensores para determinação dos antioxidantes GP e AT em amostras de óleos comestíveis e extratos de plantas medicinais, mostraram-se eficientes para a detecção dos dois antioxidantes. A modificação dos dois eletrodos utilizados, ITO e FTO, mostrou-se simples e eficaz, garantindo uma maior estabilidade para os sensores desenvolvidos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica realizada para o sensor ITO/CdTe-PDG mostrou que a presença do analito (GP) na solução, sob a presença de luz, diminuiu a resistência à transferência de carga do material levando a uma melhor transferência de elétrons e eficiência na separação das cargas fotogeradas. Além disso, a presença do analito na solução de Na_2SO_4 potencializou a transferência de elétrons para a solução, reduzindo a resistência à transferência de carga.

A caracterização morfológica dos materiais que compõem o sensor FTO/ TiO_2 -MSF/CdTe/Nf, realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), confirmou a co-sensibilização dos pontos quânticos de CdTe ao material composto TiO_2 -MSF imobilizados, confirmando a modificação destes dois semicondutores (TiO_2 e CdTe) de acordo com a metodologia proposta.

Os sensores ITO/CdTe-PDG e FTO/ TiO_2 -MSF/CdTe/Nf exibiram dois tipos de fotocorrente: catódica para a molécula de GP e anódica para o AT, respectivamente. A excelente resposta fotocatalítica dos dois sensores, frente aos antioxidantes, foi comprovada pelo aumento da fotocorrente em comparação aos demais eletrodos modificados. O sensor ITO/CdTe-PDG apresentou também grande sensibilidade ao oxigênio dissolvido na solução do analito (GP), sendo comprovado a importância dessa molécula na solução para todas as demais medidas. Dessa forma, todos os experimentos para esse sensor foram realizados em solução tampão não des aerada.

A otimização dos parâmetros experimentais e operacionais proporcionou, ao sistema, ótimos LD, sensibilidade satisfatória e amplas faixas lineares para determinação dos analitos (GP e AT) pelos sensores fotoeletroquímicos, com valores tão bons quanto os diversos métodos relatados na literatura para determinação desses antioxidantes.

A fixação dos materiais modificadores às superfícies dos eletrodos ITO e FTO, proporcionaram boa precisão e exatidão dos sensores. Além disso, os estudos de

interferentes comprovaram a excelente seletividade dos sensores para as moléculas de GP e AT, uma vez que apresentaram sinais menores ou quase insignificantes em comparação às espécies interferentes.

Por fim, os sensores fotoeletroquímicos ITO/CdTe-PDG e FTO/TiO₂-MSF/CdTe/Nf, foram aplicados em amostras de óleos comestíveis e extratos de plantas medicinais, respectivamente. Através dos estudos de adição e recuperação dos analitos, foi possível quantificar as quantidades de GP e AT em todas as amostras analisadas. Além disso, os métodos propostos apresentaram boa exatidão, levando-se em conta as porcentagens de recuperação alcançadas.

REFERÊNCIAS

- ACHILLI, G.; CELLERIN, G. P.; GAMACHE, P. H.; d'ERIL, G. V. M. Identification and determination of phenolic constituents in natural beverages and plant extracts by means of a coulometric electrode array system. **Journal of Chromatography A**, v. 632, p. 111–117, 1993.
- AGGARWAL, K.; KHURANA, J. M. Phenazine containing indeno-furan based colorimetric and “on–off” fluorescent sensor for the detection of Cu^{2+} and Pb^{2+} . **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 146–155, 2015.
- AGUI, L.; LOPEZ-HUERTAS, M. A.; YAÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M.; Voltammetric behaviour of poly(3-methylthiophene)-coated cylindrical carbon fibre microelectrodes: electrochemical oxidation of the antioxidant propyl gallate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 414, p. 141–148, 1996.
- AHMED, G. H. G.; LAÍÑO, R. B.; CALZÓN, J. A. G.; GARCÍA, M. E. D. Fluorescent carbon nanodots for sensitive and selective detection of tannic acid in wines. **Talanta**, v. 132, p. 252–257, 2015.
- ALTIN, İ.; SÖKMEN, M.; BIYIKLIOĞLU, Z. Sol gel synthesis of cobalt doped TiO_2 and its dye sensitization for efficient pollutant removal. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 45, p. 36–44, 2016.
- AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B.; RAHIMI-MOGHADDAM, P.; BARL, B.; WEIL, J. A. Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. **Food Chemistry**, v. 84, p. 551–562, 2004.
- ANDRADE, R. G.; DALVI, L. T.; SILVA, J. M. C.; LOPES, G. K. B.; ALONSO, A.; HERMES-LIMA, M. The antioxidant effect of tannic acid on the in vitro copper-mediated formation of free radicals. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 437, p. 1–9, 2005.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 23, 2005. Disponível em < <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/27496> >. Acessado em 09 de novembro de 2018.

ATAPATTU, H. Y. R.; SILVA, de D. S. M.; PATHIRATNE, K. A. S. Post deposition surface treatments to enhance the quality of polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 406-413, 2018.

BACH, L. G.; ISLAM, Md. R.; LEE, D. C.; LIM, K. T. Poly(glycidyl methacrylate) grafted CdSe quantum dots by surface-initiated atom transfer radical polymerization: Novel synthesis, characterization, properties, and cytotoxicity studies. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 546–553, 2013.

BAJOROWICZ, B.; MARKOBYLAŃSKI, M. P.; GOŁĄBIEWSKA, A.; NADOLNA, J.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MALANKOWSKA, A. Quantum dot-decorated semiconductor micro- and nanoparticles: A review of their synthesis, characterization and application in photocatalysis. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 256, p. 352–372, 2018.

BAL, M.O.; TUNER, H. ESR dosimetry and radical kinetics of gamma-irradiated propyl gallate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1071, p. 123-127, 2014.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.

BARD, A.J. Photoelectrochemistry. **Science**, v. 207, p. 139-144, 1980.

BARSAN, M.M.; PINTO, E.M.; BRETT, C.M.A. Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3973–3982, 2008.

BAVOL, D.; ECONOMOU, A.; ZIMA, J.; BAREK, J.; DEJMKOVA, H. Simultaneous determination of tert-butylhydroquinone, propyl gallate, and butylated hydroxyanisole by flow-injection analysis with multiple-pulse amperometric detection. **Talanta**, v. 178, p. 231–236, 2018.

BECKER, L. Final report on the amended safety assessment of propyl gallate. **International Journal of Toxicology**, v. 26, p. 89-118, 2007.

BENAVENTE-GARCÍA, O.; CASTILLO, J.; MARIN, F. R.; ORTUÑO, A.; DEL RÍO, J. A. Uses and Properties of Citrus Flavonoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 4505- 4515, 1997.

CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; VALENCIA, M. C.; NICOLÁS, E. A. Monoparameter sensors for the determination of the antioxidants butylated hydroxyanisole and n-propyl gallate in foods and cosmetics by flow injection spectrophotometry. **Analyst**, v. 126, p. 897–902, 2001.

CARAMIT, R. P.; ARAÚJO, A. S. A.; FOGLIATTO, D. K.; VIANA, L. H.; TRINDADE, M. A. G.; FERREIRA, V. S. Carbon-nanotube–modified screen-printed electrodes, cationic surfactant, and peak deconvolution procedure: alternatives to provide satisfactory simultaneous determination of three synthetic antioxidants in complex samples. **Analytical Methods**, v. 7, p. 3764–3771, 2015.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R.; Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, p. 796–804, 2006.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, p. 983–989, 2006.

CHAUHAN, S. M. S.; BISHT, T.; GARG, B. Anion sensing by Phenazine-based urea/thiourea receptors. **Tetrahedron Letters**, v. 49, p. 6646–6649, 2008.

CHEN, R. L. C.; LIN, C. H.; CHUNG, C. Y.; CHENG, T. J. Determination of tannin in green tea infusion by flow-injection analysis based on quenching the fluorescence of 3-aminophthalate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 8443–8446, 2005.

CHEN, C. H.; LIU, T. Z.; CHEN, C. H.; WONG, C. H.; CHEN, C. H.; LU, F. J.; CHEN, S. C. The efficacy of protective effects of tannic acid, gallic acid, ellagic acid, and propyl gallate against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damages in IMR-90 cells. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 51, p. 962–968, 2007.

CHEN, S. C.; CHUNG, K. T. Mutagenicity and antimutagenicity of tannic acid and its related compounds. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 1–5, 2000.

CHEN, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891–2959, 2007.

CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S.S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6503-6570, 2010.

CHEN, Z.; ZHANG, X.; CAO, H.; HUANG, Y. Chitosan-capped silver nanoparticles as a highly selective colorimetric probe for visual detection of aromatic ortho-trihydroxy phenols. **Analyst**, v. 138, p. 2343-2349, 2013.

CHITME, H. R.; CHANDRA, R.; KAUSHIK, S. Studies on anti-diarrheal activity of *calotropis gigantea* R.Br. in experimental animals. **Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, vol. 7, pp. 70-75, 2004.

CHORILLI, M.; LEONARDI, G. R.; SALGADO, H. R. N. Radicais livres e antioxidantes: conceitos fundamentais para aplicação em formulações farmacêuticas e cosméticas. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 88, p. 113-118, 2007.

CHRISTODOULEAS, D. C.; GIOKAS, D. L.; GARYFALI, V.; PAPADOPOULOS, K.; CALOKERINOS, A. C. An automatic FIA-CL method for the determination of antioxidant activity of edible oils based on peroxyoxalate chemiluminescence. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 73-79, 2015.

CHUNG, K. T.; WONG, T. Y.; WEI, C. I.; HUANG, Y.; LIN, Y. Tannins and Human Health: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, p. 421-464, 1998.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**, v. 78, p. 90-103, 2008.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 27-32, 2006.

COSTAS-MORA, I.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. An overview of recent advances in the application of quantum dots as luminescent probes to inorganic-trace analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 57, p. 64-72, 2014.

CYRIAC, S. T.; THOMAS, D.; VIKRAMAN, A. E.; KUMARZ, K. G. Electrochemical sensor for propyl gallate, based on synergic effect of gold nanoparticle and poly(p-aminobenzenesulfonic Acid). **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, p. B683-B688, 2016.

DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. **Molecules**, v. 15, p. 7313-7352, 2010.

DAI, Y.; LI, X.; FAN, L.; LU, X.; KAN, X. “Sign-on/off” sensing interface design and fabrication for propyl gallate recognition and sensitive detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 86, p. 741–747, 2016.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R.M.; CHIELLINI, E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 981–1014, 2011.

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

DING, S. N.; GAO, B. H.; SHAN, D.; SUN, Y. M.; COSNIER, S. Dramatically enhanced solid state electrochemiluminescence of CdTe quantum dots composed with TiO₂ nanoparticles. **Chemistry: A European Journal**, v. 18, p. 1595–1598, 2012.

DUGO, P.; KUMM, T.; CRUPL, M.L., COTRONEO, A.; MONDELLO, L. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography combined with mass spectrometric detection in the analyses of triacylglycerols in natural lipidic matrixes. **Journal of Chromatography A**, v. 1112, p. 269-275, 2006.

DWIECKI, K.; NEUNERT, G.; NOGALA-KAŁUCKA, M.; POLEWSKI, K. Fluorescence quenching studies on the interaction of catechin-quinone with CdTe quantum dots. Mechanism elucidation and feasibility studies. **Spectrochim Acta Part A**, v. 149, p. 523–530, 2015.

EFSA PANEL ON FOOD ADDITIVES AND NUTRIENT SOURCES ADDED TO FOOD (ANS). Scientific opinion on the re-evaluation of propyl gallate (E 310) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 12, p. 3642-3688, 2014.

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

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. **Revista de Nutrição**, v. 11, p. 3-14, 1998.

FERRO-LUZZI, A.; BRANCA, F. Mediterranean diet, Italian-style: prototype of a healthy diet. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 61, p. 1338S-1345S, 1995.

FRANKEL, E.N. Lipid Oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, p. 1-22, 1980.

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

GAO, G. Y.; QU, W. J.; SHI, B. B.; ZHANG, P.; LIN, Q.; YAO, H.; YANG, W. L.; ZHANG, Y. M.; WEI, T. B. A highly selective fluorescent chemosensor for iron ion based on 1H-imidazo [4,5-b] phenazine derivative. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 514–519, 2014.

GAO, X. F.; LI, H. B.; SUN, W. T.; CHEN, Q.; TANG, F. Q.; PENG, L. M. CdTe quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 7531–7535, 2009.

GIADA, M. L. R. Food phenolic compounds: main classes, sources and their antioxidant power. In: Oxidative stress and chronic degenerative diseases-a role for antioxidants. InTech, 2013.

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

GONG, J.; FANG, T.; PENG, D.; LI, A.; ZHANG, L. A highly sensitive photoelectrochemical detection of perfluorooctanic acid with molecularly imprinted polymer-functionalized nanoarchitected hybrid of AgI–BiOI composite. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 73, p. 256–263, 2015.

GUPTA, S. P.; GARG, G. Quantitative analysis of tannic acid in crude drug and its ayurvedic formulation by UV spectrophotometry. **International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research**, v. 6, p. 190–193, 2014.

GUTTENBERGER, N.; BLANKENFELDT, W.; BREINBAUER, R. Recent developments in the isolation, biological function, biosynthesis, and synthesis of

phenazine natural products. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 25, p. 6149–6166, 2017.

HAN, Y. H.; MOON, H. J.; YOU, B. R.; KIM, S. Z.; KIM, S. H.; PARK, W. H. Propyl gallate inhibits the growth of HeLa cells via caspase dependent apoptosis as well as a G1 phase arrest of the cell cycle. **Oncology Reports**, v. 23, p. 1153–1158, 2010.

HAN, Y. H.; MOON, H. J.; YOU, B. R.; PARK, W. H. Propyl gallate inhibits the growth of calf pulmonary arterial endothelial cells via glutathione depletion. **Toxicology in Vitro**, v. 24, p. 1183–1189, 2010.

HANSEN, T.; ŽÍDEK, K.; ZHENG, K.; ABDELLAH, M.; CHABERA, P.; PERSSON, P.; PULLERITS, T. Orbital topology controlling charge injection in quantum-dot-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, p. 1157–1162, 2014.

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 and Technology**, v. 45, p. 404–411, 2017.

HUANG, W. Y.; CAI, Y. Z.; ZHANG, Y. Natural phenolic compounds from medicinal herbs and dietary plants: potential use for cancer prevention. **Nutrition and Cancer**, v. 62, p. 1–20, 2009.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L.; PRAHOV, L.; PETROV, L. Phthalocyanine modified TiO₂ or WO₃-catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.159, p. 281–287, 2003.

JACOBS, C. B.; PEAIRS, M. J.; VENTON, B. J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, p. 105–127, 2010.

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

JECFA. Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 1997.

JIA, S.; ZHU, B. Z.; GUO, L. H. Detection and mechanistic investigation of halogenated benzoquinone induced DNA damage by photoelectrochemical DNA sensor. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 397, p. 2395–2400, 2010.

KANG, J.; HAN, L.; CHEN, Z.; SHEN, J.; NAN, J.; ZHANG, Y. Sensitized chemiluminescence of 2-phenyl-4,5-di(2-furyl)-1H-imidazole/ $K_3Fe(CN)_6$ /propyl gallate system combining with solid-phase extraction for the determination of propyl gallate in edible oil. **Food Chemistry**, v. 159, p. 445–450, 2014.

KAROVICOVA, J.; SIMKO, P. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 882, p. 271–281, 2000.

KAWANISHI, S.; OIKAWA, S.; MURATA, M. Evaluation for safety of antioxidant chemopreventive agents. **Antioxidants and Redox Signaling**, v. 7, p. 1728–1739, 2005.

KIM, J. M.; CHOI, S. H.; SHIN, G. H.; LEE, J. H.; KANG, S. R.; LEE, K. Y.; LIM, H. S.; KANG, T. S.; LEE, O. H. Method validation and measurement uncertainty for the simultaneous determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils commonly consumed in Korea. **Food Chemistry**, v. 213, p. 19–25, 2016.

KOBAYASHI, H.; OIKAWA, S.; HIRAKAWA, K.; KAWANISHI, S. Metal-mediated oxidative damage to cellular and isolated DNA by gallic acid, a metabolite of antioxidant propyl gallate. **Mutation Research**, v. 558, p. 111–120, 2004.

KSENZHEEZ, O. S.; PETROVA, S. A.; KOLODYAZHNY, M. V. Electrochemical properties of some redox indicators. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v.4, p. 346–357, 1977.

LATES, V.; GLIGOR, D.; MURESAN, L. M.; POPESCU, I. C. Comparative investigation of NADH electrooxidation at graphite electrodes modified with two new phenothiazine derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, p. 192–197, 2011.

LEI, M.; ZHANG, Y. B.; FU, X. L.; HUANG, Y. T.; ZHANG, L.; XIAO, J. H. Solvothermal route to novel TiO_2 capped ZnS nanowires. **Materials Letters**, v. 65, p. 3577–3579, 2011.

LI, G. W.; HONG, L.; TONG, M. S.; DENG, H. H.; XIA, X. H.; CHEN, W. Determination of tannic acid based on luminol chemiluminescence catalyzed by cupric oxide nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 7, p. 1924–1928, 2015.

LI, S.; CHEN, H.; WEI, X.; LU, X.; ZHANG, L. Determination of tannic acid by flow injection analysis with inhibited chemiluminescence detection. **Microchim Acta**, v. 155, p. 427–430, 2006.

LI, S.; ZHANG, K.; WANG, J.; YAN, B.; WANG, C.; XIONG, Z.; XU, H.; DU, Y. Enhanced TA determination on 3D flower-like ZnO-Pt nanocomposites under ultraviolet light illumination. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 252, p. 717–724, 2017.

LI, Y. J.; MA, M. J.; ZHU, J. J. Dual-Signal Amplification Strategy for Ultrasensitive Photoelectrochemical Immunosensing of α -Fetoprotein. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 10492–10499, 2012.

LI, Y. S.; JIANG, F. L.; XIAO, Q.; LI, R.; LI, K.; ZHANG, M. F.; ZHANG, A. Q.; SUN, S. F.; LIU, Y. Enhanced photocatalytic activities of TiO₂ nanocomposites doped with water-soluble mercapto-capped CdTe quantum dots. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 118–129, 2010.

LIMA, F. M. R.; FREIRES, A. S.; PEREIRA, N. M.; SILVA, G. G.; ROCHA, C. Q.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Photoelectrochemical sensing of tannic acid based on the use of TiO₂ sensitized with 5-methylphenazinium methosulfate and carboxy-functionalized CdTe quantum dots. **Microchimica Acta**, v. 185, p. 521, 2018.

LOWMAN, G. M.; NELSON, S. L.; GRAVES, S. M.; STROUSE, G. F.; BURATTO, S. K. Polyelectrolyte-Quantum Dot Multilayer Films Fabricated by Combined Layer-by-Layer Assembly and Langmuir-Schaefer Deposition. **Langmuir**, v. 20, p. 2057–2059, 2004.

LUO, B.; DENG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; TAN, M. Heterogeneous flammulina velutipes-like CdTe/TiO₂ nanorod array: A promising composite nanostructure for solar cell application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 517, p. 192–197, 2012.

MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S.; RAMANERY, F. P.; OLIVEIRA, L. C.; SOUZA, P. P. “Green” colloidal ZnS quantum dots/chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes: Study of the photodegradation of organic dye pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158–159, p. 269–279, 2014.

MEHTA, M.; SINGH, A.P.; KUMAR, S.; KRISHNAMURTHY, S.; WICKMAN, B.; BASU, S. Synthesis of MoS₂-TiO₂ nanocomposite for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light irradiation. **Vacuum**, v. 155, p. 675–681, 2018.

MEKA, V. S.; SING, M. K. G.; PICHKA, M. R.; NALI, S. R.; KOLAPALLI, V. R. M.; KESHARWANI, P. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. **Drug Discovery Today**, v. 22, n° 11, p. 1697-1706, 2017.

MICHALKIEWICZ, S.; MECHANIK, M.; MALYSZKO, J. Voltammetric study of some synthetic antioxidants on platinum microelectrodes in acetic acid medium. **Electroanalysis**, v. 16, p. 588-595, 2004.

MILLER, M.; STONE, N. J.; BALLANTYNE, C.; BITTNER, V.; CRIQUI, M. H.; GINSBERG, H. N.; GOLDBERG, A. C.; HOWARD, W. J.; JACOBSON, M. S.; KRIS-ETHERTON, P. M.; LENNIE, T. A.; LEVI, M.; MAZZONE, T.; PENNATHUR, S. Triglycerides and cardiovascular disease: a scientific statement from the american heart association. **Circulation**, v. 123, p. 2292-2333, 2011.

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

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

MONTEIRO, T. O.; NETO, S. Y.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Development of a photoelectrochemical sensor for detection of TBHQ antioxidant based on LiTCNE-TiO₂ composite under visible LED light. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 774, p. 36-41, 2016.

MONTEIRO, T. O.; TANAKA, A. A.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Photoelectrochemical determination of tert-butylhydroquinone in edible oil samples employing CdSe/ZnS quantum dots and LiTCNE. **Food Chemistry**, v. 227, p. 16–21, 2017.

MORALES, M. D.; GONZALEZ, M. C.; REVIEJO, A. J.; PINGARRON, J. M. A composite amperometric tyrosinase biosensor for the determination of the additive propyl gallate in foodstuffs. **Microchemical Journal**, v. 80, p. 71–78, 2005.

MOYA, H. D.; DANTONI, P.; ROCHA, F. R. P.; COICHEV, N. A multicommuted flow-system for spectrophotometric determination of tannin exploiting the Cu(I)/BCA complex formation. **Microchemical Journal**, v. 88, p. 21–25, 2008.

NAKAGAWA, Y.; NAKAJIMA, K.; TAYAMA, S.; MOLDEUS, P. Metabolism and cytotoxicity of propyl gallate in isolated rat hepatocytes: effects of a thiol reductant and an esterase inhibitor. **Molecular Pharmacology**, v. 47, p. 1021–1027, 1995.

NAMIKI, M. Antioxidants/antimutagens in food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 29, p. 273–300, 1990.

NI, Y.; WANG, L.; KOKOT, S. Voltammetric determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene, propyl gallate and tert-butylhydroquinone by use of chemometric approaches. **Analytica Chimica Acta**, v. 412, p. 185–193, 2000.

NIDEEP, T. K.; RAMYA, M.; NAMPOORI, V. P. N.; KAILASNATH, M. Optical limiting and optical properties of water soluble CdTe quantum dots prepared through a colloidal chemical route. **International Journal for Light and Electron Optics**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.168>

OGATA, T.; YAMAMOTO, Y.; WADA, Y.; MURAKOSHI, K.; MITSUHIRO, K.; NAKASHIMA, N.; ISHIDA, A.; TAKAMUKU, S.; YANAGIDA, S. Phenazine-photosensitized reduction of CO₂ mediated by a cobalt-cyclam complex through electron and hydrogen transfer. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 11916–11922, 1995.

OLIVEIRA, R.M. de; SANTOS, N. G.; ALVES, L. A.; LIMA, K.C.M.S.; KUBOTA, L.T.; DAMOS, F.S.; LUZ, R. C. S. Highly sensitive p-nitrophenol determination employing a new sensor based on N-Methylphenazonium methyl sulfate and graphene: Analysis in natural and treated Waters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 740–749, 2015.

OSIAL, M.; WIDERA, J.; JACKOWSKA, K. Synthesis, characterization and photoelectrochemical properties of polyindole-CdTe hybrid material. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 275–281, 2014.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 516-537, 2013.

PALAZZO, C.; TRAPANI, G.; PONCHEL, G.; TRAPANI, A.; VAUTHIER, C. Mucoadhesive properties of low molecular weight chitosan- or glycol chitosan- and corresponding thiomers-coated poly(isobutylcyanoacrylate) core-shell nanoparticles. **The European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 117, p. 315–323, 2017.

PALOMBO, E. A. Traditional medicinal plant extracts and natural products with activity against oral bacteria: potential application in the prevention and treatment of oral diseases. hindawi publishing corporation. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2011, p. 1-15, 2009.

PANDEY, A.K.; AHMAD, M. S.; ALIZADEH, M.; RAHIM, N. A. Improved electron density through hetero-junction binary sensitized TiO₂/CdTe/D719 system as photoanode for dye sensitized solar cell. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 101, p. 139–143, 2018.

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

PERRIN, C.; MEYER, L. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection. **Food Chemistry**, v. 77, p. 93–100, 2002.

PHAM-HUY, L. A.; HE, H.; PHAM-HUY, C. Free radicals, antioxidants in disease and health. **International journal of Biomedical Science**, vol. 4, p. 89-96, 2008.

PIERSON, L. S.; PIERSON, A. E. Metabolism and function of phenazines in bacteria: impacts on the behavior of bacteria in the environment and biotechnological processes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 86, p. 1659–1670, 2010.

POURETEDAL, H. R.; NOROZI, A.; KESHAVARZ, M. H.; SEMNANI, A. Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 674–681, 2009.

PRASAD, U. V.; DIVAKAR, T. E.; HARIPRASAD, K.; SASTRY, C. S. P. Spectrophotometric determination of some antioxidants in oils and fats. **Food Chemistry**, v. 25, p. 159-164, 1987.

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R. M. R. **Tecnologia Farmacêutica**, 5^a ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, p. 199–478, 1995.

PUUPPONEN-PIMIA, R.; NOHYNEK, L.; MEIER, C.; KAHKONEN, M.; HEINONEN, M.; HOPIA, A.; OKSMAN-CALDENTY, K.-M. Antimicrobial properties of phenolic compounds from berries. **Journal of Applied Microbiology**, v. 90, p. 494-507, 2001.

QU, X. J.; ZHOU, J.; YIN, H. Z.; SUN, Y. H. Flow injection-kinetic spectrophotometry for determination of tannic acid in *Lupulus*. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 28, p. 820–824, 2000.

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

RAVICHANDRAN, R.; RAJENDRAN, M.; DEVAPIRIAM, D. Antioxidant study of quercetin and their metal complex and determination of stability constant by spectrophotometry method. **Food Chemistry**, v. 146, p. 472–478, 2014.

RAY A.; RENTAS, C.; CALDWELL, G.A.; CALDWELL, K.A. Phenazine derivatives cause proteotoxicity and stress in *C. elegans*. **Neuroscience Letters**, v. 584, p. 23–27, 2015.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, p. 60-67, 2007.

REDDAN, J. R.; GIBLIN, F. J.; SEVILLA, M.; PADGAONKAR, V.; DZIEDZIC, D. C.; LEVERENZ, V. R.; MISRA, I. C.; CHANG, J. S.; PENA, J. T. Propyl gallate is a superoxide dismutase mimic and protects cultured lens epithelial cells from H₂O₂ insult. **Experimental Eye Research**, v. 76, p. 49–59, 2003.

RESHMA, V.G.; MOHANAN, P. V. Quantum dots: Applications and safety consequences. **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 287–298, 2019.

RIBER, J.; DE, L. F. C.; VAZQUEZ, M. D.; TASCÓN, M. L.; BATANERO, O. S. Electrochemical study of antioxidants at a polypyrrole electrode modified by a nickel phthalocyanine complex. Application to their HPLC separation and to their FIA system detections. **Talanta**, v. 52, p. 241–252, 2000.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N.; PAGANGA, G. Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, p. 933-956, 1996.

RODRIGUEZ, H.; CURIEL, J. A.; LANDETE, J. M.; RIVAS, B.; FELIPE, F. L.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; MANCHEÑO, J. M.; MUÑOZ, R. Food phenolics and lactic acid bacteria. **International Journal of Food Microbiology**, v. 132, p. 79–90, 2009.

ROSSETTI, R.; NAKAHARA, S.; BRUS, L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, p. 1086, 1983.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F.. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p.162-167, 2010.

SANTOS, G. K. C.; SILVA, F. G. S.; YOTSUMOTO-NETO, S.; SANTOS, W. T. P.; LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S. Self-Powered photoelectrochemical sensor for gallic acid exploiting a CdSe/ZnS core-shell quantum dot sensitized TiO₂ as photoanode. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1–8, 2018.

SANTOS, R. V. dos; LIMA, A. R. B. de; OLIVEIRA, P. C. C. de; FIGUEIREDO, I. M.; SANTOS, J. C. C. Avaliação do Radical N, N-Dietil-1,4-Fenilenodiamino (Depd^{•+}) como sonda espectrofotométrica para determinação da capacidade antioxidante em bebidas. **Química Nova**, v. 38, p. 948-956, 2015.

SASTRY, C. S. P.; RAO, K. E.; PRASAD, U. V. Spectrophotometric determination of some phenols with sodium metaperiodate and aminophenols. **Talanta**, v. 29, p. 917–920, 1982.

SCHAICH, K. M. Lipid Oxidation: Theoretical Aspects. Em: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. Nova York: John Wiley, 2005.

SHAHDOST-FARD, F.; ROUSHANI, M. An impedimetric aptasensor based on water soluble cadmium telluride (CdTe) quantum dots (QDs) for detection of ibuprofen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p.18–24, 2016.

SHEKHOVTSOVA, T. N.; MUGINOVA, S. V.; LUCHININA, J. A.; GALIMOVA, A. Z. Enzymatic methods in food analysis: determination of ascorbic acid. **Anal Chim Acta**, v. 573–574, p. 125–132, 2006.

SHEN, S.; CHEN, J.; WANG, M.; SHENG, X.; XIANGYAN, C.; FENG, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. **Progress in Materials Science**, v. 98, p. 299-385, 2018.

SHI, B.; ZHANG, P.; WEI, T.; YAO, H.; LIN, Q.; LIU, J.; ZHANG, Y.; A reversible fluorescent chemosensor for mercury ions based on 1H-imidazo[4,5-b]phenazine derivatives. **Tetrahedron**, v. 69, p. 7981e7987, 2013.

SHI, Y.; YANG, L.; ZHU, J.; YANG, J.; LIU, S.; QIAO, M.; DUAN, R.; HU, X. Resonance Rayleigh scattering technique for simple and sensitive analysis of tannic acid with carbon dots. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 817–821, 2017.

SHIA, H.; ZHAO, G.; LIU, M.; ZHU, Z. A novel photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified TiO₂ nanotubes and its highly selective detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 1404–1407, 2011.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA, F. G. S.; SANTOS, G. K. C.; YOTSUMOTO-NETO, S.; LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S. Self-powered sensor for tannic acid exploiting visible LED light as excitation source. **Electrochimica Acta**, v. 274, p. 67-73, 2018.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. (org.) **Farmacognosia: da Planta ao medicamento**, 3^a ed., Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS, 2001.

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

SOUSA, K. A. P.; LIMA, F. M. R.; MONTEIRO, T. O.; SILVA, S. M.; GOULART, M. O. F.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Amperometric photosensor based on acridine orange/TiO₂ for chlorogenic acid determination in food samples. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 2731–2741, 2018.

ST-ONGE, M. P.; JONES, P. J. H. Physiological effects of medium-chain triglycerides: potential agents in the prevention of obesity. **The Journal of Nutrition**, v. 132, p. 329-332, 2002.

ST-ONGE, M. P.; LAMARCHE, B.; J. MAUGER, F.; Jones, P. J. H. Consumption of a functional oil rich in phytosterols and medium chain triglyceride oil improves plasma lipid profiles in men. **The Journal of Nutrition**, v. 133, p. 1815-1820, 2003.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n° 2, p.159-173, 2003.

TAKEMOTO, E.; FILHO, J. T.; GODOY, H. T. Validação de metodologia para a determinação simultânea dos antioxidantes sintéticos em óleos vegetais, margarinas e gorduras hidrogenadas por CLAE/UV. **Química Nova**, v. 32, p. 1189-1194, 2009.

TANNE, J.; SCHÄFER, D.; KHALID, W.; PARAK, W. J.; LISDAT, F. Light-controlled bioelectrochemical sensor based on CdSe/ZnS quantum dots. **Analytical Chemistry**, v. 83, p. 7778–7785, 2011.

THORAT, I. D.; JAGTAP, D. D.; MOHAPATRA, D.; JOSHI, D.C.; SUTAR, R. F.; KAPDI, S.S. Antioxidants, their properties, uses in food products and their legal implications. **International Journal of Food Studies**, v. 2, p. 81–104, 2013.

TIAN, F.; HOU, D.; HU, F.; XIE, QIAO, X.; LI, D. Pouous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR methodfor enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 295–302, 2017.

VIKRAMAN, A. E.; RASHEED, Z.; RAJITH, L.; LONAPPAN, L. A.; KRISHNAPILLAI, G. K. MWCNT-Modified gold electrode sensor for the determination of propyl gallate in vegetable oils. **Food Analytical Methods**, v. 6, p. 775–780, 2013.

WAN, H.; ZOU, Q.; YAN, R.; ZHAO, F.; ZENG, B. Electrochemistry and voltammetric determination of tannic acid on a single-wall carbon nanotube-coated glassy carbon electrode. **Microchimical Acta**, v. 159, p. 109–115, 2007.

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

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

WANG, J. Y.; WU, H. L.; CHEN, Y.; ZHAI, M.; QING, X. D.; YU, R. Q. Quantitative determination of butylated hydroxyanisole and n-propyl gallate in cosmetics using three-dimensional fluorescence coupled with second-order calibration. **Talanta**, v. 116, p. 347-353, 2013.

WANG, J. Y.; WU, H. L.; SUN, Y. M.; GU, H. W.; LIU, Z.; LIU, Y. J.; YU, R. Q. Simultaneous determination of phenolic antioxidants in edible vegetables oils by HPLC-FLD assisted second order calibration based on ATLD algorithm. **Journal of Chromatography B**, v. 947–948, p. 32–40, 2014.

WANG, W.; BAO, L.; LEI, J.; TU, W.; JU, H. Visible light induced photoelectrochemical biosensing based on oxygen-sensitive quantum dots. **Analytica Chimica Acta**, v. 744, p. 33-38, 2012.

WANG, Y.; HU, R.; LIN, G.; ROY, I.; YONG, K-T. Functionalized quantum dots for biosensing and bioimaging and concerns on toxicity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 2786-2799, 2013.

WILLIAMS, G. M. Inhibition of chemical-induced experimental cancer of synthetic phenolic antioxidants. **Toxicology and Industrial Health**, v. 9, p. 202-208, 1993.

WILLIAMS, G. M. Interventive prophylaxis of liver cancer. **European Journal of Cancer Prevention**, v. 3, p. 89-99, 1994.

WU, S.; HUANG, H.; SHANG, M.; DU, C.; WU, Y.; SONG, W. High visible light sensitive MoS₂ ultrathin nanosheets for photoelectrochemical biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 92, p. 646–653, 2017.

WU, T. W.; FUNG, K. P.; ZENG, L. H.; WU, J.; Nakamura, H. Propyl gallate as a hepatoprotector in vitro and in vivo. **Biochemical Pharmacology**, v. 48, p. 419–422, 1994.

XIE, C.; CUI, H. Detection of tannic acid at trace level in industrial wastewaters using a highly sensitive chemiluminescence method. **Water Research**, v. 37, p. 233–237, 2003.

XIU-QIN, L.; CHAO, J.; YAN-YAN, S.; MIN-LI, Y.; XIAO-GANG, C. Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS. **Food Chemistry**, v. 113, p. 692–700, 2009.

XU, G.; CHI, Y.; LI, L.; LIU, S.; KAN, X. Imprinted propyl gallate electrochemical sensor based on graphene/single walled carbon nanotubes/sol–gel film. **Food Chemistry**, v. 177, p. 37–42, 2015.

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

XU, Y.; LIU, J.; GAO, C.; WANG, E. Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 48, p. 151–154, 2014.

YANG, J.; ZHONG, X. CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% directly from quantum dots prepared in aqueous media. **Journal of Materials. Chemistry A**, v. 4, p. 16553–16561, 2016.

YILMAZ, U. T.; ÇALIK, E.; UZUN, D.; KARIPCIN, F.; YILMAZ, H. Selective and sensitive determination of tannic acid using a 1-benzoyl-3-(pyrrolidine) thiourea film modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 776, p. 1–8, 2016.

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

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

ZHANG, C.; O'BRIEN, S.; BALOGH, L. Comparison and Stability of CdSe Nanocrystals Covered with Amphiphilic Poly(Amidoamine) Dendrimers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 10316-10321, 2002.

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

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

ZHANG, Y.; CLAPP, A. Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum Dot Nanocrystals. **Sensors**, v. 11, p. 11036-11055, 2011.

ZHANG, Z-X.; ZHAO, C-Z. Progress of photoelectrochemical analysis and sensors. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 41, p. 436–444, 2013.

ZHAO, W. W.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. Photoelectrochemical aptasensing. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 307–315, 2016.

ZHAO, Y.; TAN, L.; GAO, X.; JIE, G.; HUANG, T. Silver nanoclusters-assisted ion-exchange reaction with CdTe quantum dots for photoelectrochemical detection of adenosine by target-triggering multiple-cycle amplification strategy. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 110, p. 239-245, 2018.

ZHENG, D.; ZHAO, P.; ZHU, L. Non-conjugated and π -conjugated functional ligands on semiconductive quantum dots. **Composites Communications**, Available online 26, 2018.

ZHENG, M.; CUI, Y.; LI, X.; LIU, S.; TANG, Z. Photoelectrochemical sensing of glucose based on quantum dot and enzyme nanocomposites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 656, p.167–173, 2011.

ZHENG, W.; WANG, S. Antioxidant activity and phenolic composition in selected herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.

ZUCOLOTTO, V.; GATTÁS-ASFURA, K.M.; TUMOLO, T.; PERINOTTO, A.C.; ANTUNES, P.A.; CONSTANTINO, C.J.L.; BAPTISTA, M.S.; LEBLANC, R.M.; OLIVEIRA JR. O.N. Nanoscale manipulation of CdSe quantum dots in layer-by-layer films: influence of the host polyelectrolyte on the luminescent properties. **Applied Surface Science**, v. 246, p. 397–402, 2005.

ZYWICKI, B.; REEMTSMA, T.; JEKEL, M. Analysis of commercial vegetable tanning agents by reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry and its application to wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 970, 191-200, 2002.