



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

LENILDA FERREIRA COSTA

**PLATAFORMA FOTOELETROQUÍMICA A BASE DE PEROVSKITAS CERÂMICAS
PARA A DETECÇÃO DE 2-(3,4-DI-HIDROXIFENIL) ETILAMINA**

São Luís

2026

LENILDA FERREIRA COSTA

**PLATAFORMA FOTOELETROQUÍMICA A BASE DE PEROVSKITAS CERÂMICAS
PARA A DETECÇÃO DE 2-(3,4-DI-HIDROXIFENIL) ETILAMINA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Maranhão,
como parte dos requisitos para obtenção do Título
de Doutora em Química.

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

São Luís

2026

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

Costa, Lenilda Ferreira.

Plataforma Fotoeletroquímica a base de Perovskitas
Cerâmicas para a detecção de 2-(3,4-di-hidroxifenil)etilamina /
Lenilda Ferreira Costa. - 2026.
100 p.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação Doutorado
em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2026.

1.	2-(3,4-di-hidroxifenil)etilamina.	2.	Perovskitas.
3.	Plataforma Fotoeletroquímica.	I.	Luz, Rita de Cássia
	Silva.	II.	Título.

LENILDA FERREIRA COSTA

**PLATAFORMA FOTOELETROQUÍMICA A BASE DE PEROVSKITAS CERÂMICAS
PARA A DETECÇÃO DE 2-(3,4-DI-HIDROXIFENIL) ETILAMINA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutora em Química.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Silva Luz (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão – DQUIM UFMA

Prof.^a Dr.^a Natilene Mesquita Brito
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão – DQUIM IFMA

Prof.^a Dr.^a Adriana Barbosa Araújo
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão – PPGQ- IFMA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
Universidade Federal do Maranhão – PPGQuim – UFMA

Prof. Dr Gilmar Silvério da Silva
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão – DQUIM IFMA

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Francisco das Chagas Machado Costa (in memoriam), minha mais profunda e eterna gratidão. Ele foi, acima de tudo, a escada que me permitiu alcançar cada degrau desta jornada. Mesmo não estando mais aqui fisicamente, seu amor, seus ensinamentos e o apoio incondicional que sempre me dedicou foram a base dessa conquista.

À minha orientadora, Professora Dra. Rita de Cássia Silva Luz, minha admiração e gratidão imensuráveis. Agradeço por ter acreditado em mim, pela orientação dedicada, pela paciência nos momentos difíceis e por todo o conhecimento compartilhado ao longo desta trajetória. Sua competência, comprometimento e generosidade foram fundamentais para minha formação como pesquisadora.

Ao Professor Dr. Flávio Santos Damos, agradeço pelas valiosas contribuições. Sua participação foi essencial para o enriquecimento deste estudo.

Aos meus queridos colegas do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LABS), meu sincero agradecimento pela convivência, pelo aprendizado compartilhado e pela amizade construída ao longo desses anos. Em especial, agradeço a José Ribamar Nascimento dos Santos, Chirlene Botelho e Rick Penha, pelo apoio, trocas de conhecimento e pelos momentos de leveza que tornaram essa jornada mais especial.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA), por fornecer a estrutura e o ambiente necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), pelo apoio financeiro concedido.

A todos os professores que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho, minha eterna gratidão.

RESUMO

A dopamina, conhecida quimicamente como 2-(3,4-di-hidroxifenil)etilamina (DFE) é um neurotransmissor catecolamínico fundamental na modulação de funções fisiológicas essenciais. Sua desregulação está associada a doenças cardíacas, hipertensão, insuficiência renal e distúrbios neurológicos, reforçando a necessidade de métodos de detecção confiáveis. Perovskitas cerâmicas, caracterizadas por sua estrutura cristalina única, exibem propriedades notáveis que as tornam altamente adequadas para aplicações tecnológicas. Neste estudo, exploramos a combinação sinérgica de duas perovskitas cerâmicas à base de zircônio, zirconato de bário (BaZrO_3) e zirconato de estrôncio (SrZrO_3), para desenvolver uma plataforma fotoeletroquímica para detectar DFE. Um eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi modificado com BaZrO_3 e SrZrO_3 para criar um sensor fotoeletroquímico (PEC) altamente eficiente. A combinação desses materiais melhorou significativamente o desempenho do sensor em comparação com qualquer um dos materiais isoladamente, facilitando taxas de transferência de elétrons mais rápidas e maior sensibilidade para detecção de DFE. Sob irradiação no espectro visível, empregando uma lâmpada LED de baixo consumo como fonte de excitação, a plataforma fotoeletroquímica apresentou boa resposta, compatível com aplicações analíticas sustentáveis e energeticamente eficiente. Os materiais foram sintetizados por combustão assistida por micro-ondas e caracterizados usando difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e cronoamperometria. Sob condições otimizadas, o sensor demonstrou duas faixas de detecção linear para DFE: 0,01 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 100 a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de 0,009 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ demonstrou precisão, exatidão e seletividade excepcionais para detecção de DFE. Além disso, o método foi aplicado com sucesso para determinar concentrações de DFE em amostras de plasma artificial, alcançando taxas de recuperação entre 98,32% e 102,13%. Ademais, a abordagem fotoeletroquímica oferece vantagens significativas frente a outros métodos analíticos bem estabelecidos, como a redução do custo instrumental, a simplicidade operacional e a diminuição do tempo de análise. Esses resultados destacam o potencial desta plataforma fotoeletroquímica para detecção confiável e sensível de DFE em aplicações do mundo real.

Palavras-chave: 2-(3,4-di-hidroxifenil)etilamina; perovskitas cerâmicas; plataforma fotoeletroquímica; sensor.

ABSTRACT

Dopamine, chemically known as 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethylamine (DFE), is a catecholamine neurotransmitter fundamental to the modulation of essential physiological functions. Its dysregulation is associated with heart disease, hypertension, kidney failure, and neurological disorders, underscoring the need for reliable detection methods. Ceramic perovskites, characterized by their unique crystal structure, exhibit remarkable properties that make them highly suitable for technological applications. In this study, we explore the synergistic combination of two zirconium-based ceramic perovskites, barium zirconate (BaZrO_3) and strontium zirconate (SrZrO_3) for the development of a photoelectrochemical platform designed to detect DFE in artificial plasma samples. A fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode was modified with BaZrO_3 and SrZrO_3 to create a highly efficient photoelectrochemical sensor. The combination of these materials significantly enhanced the sensor's performance compared to their individual use, facilitating faster electron transfer rates and improved sensitivity for DFE detection. Under irradiation in the visible spectrum, using a low-power LED lamp as an excitation source, the photoelectrochemical platform showed a good response, compatible with sustainable and energy-efficient analytical applications. The materials were synthesized by microwave assisted combustion and characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and chronoamperometry. Under optimized conditions, the sensor demonstrated two linear detection ranges for DFE: 0.01 to 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 100 to 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with a detection limit of 0.009 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ platform exhibited exceptional precision, accuracy, and selectivity for DFE detection. Furthermore, the method was successfully applied to determine DFE concentrations in artificial plasma samples, achieving recovery rates between 98.32% and 102.13%. Furthermore, the photoelectrochemical approach offers significant advantages over well-established analytical methods, such as reduced instrumental costs, operational simplicity, and decreased analysis time. These results highlight the potential of this photoelectrochemical platform for reliable and sensitive DFE detection in real-world applications.

Keywords: 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethylamine; ceramic perovskites; photoelectrochemical platform; sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fórmula estrutural da DFE.....	20
Figura 2	- Estrutura da perovskita ABX ₃	25
Figura 3	- Estrutura cristalina para a fase cúbica (a) e ortorrômbica (b) do SrZrO ₃	27
Figura 4	- Estrutura de perovskita cúbica BaZrO ₃	31
Figura 5	- Ilustração dos processos fotoeletroquímicos envolvidos em sistemas PEC: a) fotocorrente anódica e b) fotocorrente catódica.....	35
Figura 6	- Esquema do fenômeno de difração de raios X.....	37
Figura 7	- Esquema representativo das três principais técnicas de aquisição espectroscópica por FTIR: transmissão, transflexão e reflexão total atenuada (ATR).....	39
Figura 8	- Níveis de penetração de elétrons através da superfície da amostra.....	43
Figura 9	- Representação esquemática da síntese de SrZrO ₃ e BaZrO ₃	51
Figura 10	- Representação esquemática do sistema eletroquímico e fotoeletroquímico.....	53
Figura 11	- Construção da plataforma SrZrO ₃ /BaZrO ₃ /FTO.....	54
Figura 12	- Padrões de difração de raios X para BaZrO ₃ (a), SrZrO ₃ (b) e SrZrO ₃ /BaZrO ₃ (c).....	58
Figura 13	- Espectros de FTIR obtidos para SrZrO ₃ , BaZrO ₃ e SrZrO ₃ /BaZrO ₃	60
Figura 14	- Imagens MEV da perovskita cerâmica (a) BaZrO ₃ e (b) SrZrO ₃ /BaZrO ₃ . (c) Espectro EDS de SrZrO ₃ /BaZrO ₃	61
Figura 15	- (a) Amperogramas obtidos para as plataformas SrZrO ₃ /FTO, BaZrO ₃ /FTO e SrZrO ₃ /BaZrO ₃ /FTO na ausência e na presença de DFE. (b) Amperogramas obtidos para as plataformas SrZrO ₃ /FTO, BaZrO ₃ /FTO e SrZrO ₃ /BaZrO ₃ /FTO na presença de DFE. Os experimentos foram conduzidos em PBS 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) contendo 1000 µmol L ⁻¹ de DFE. (c) Esquema representativo da excitação fotoinduzida de elétrons. (d) Ilustração da formação do complexo orgânico-inorgânico.....	62
Figura 16	- (a) Diagramas de Nyquist da plataforma SrZrO ₃ /BaZrO ₃ /FTO medidos em PBS 0,1 mol L ⁻¹ na presença de 1000 µmol L ⁻¹ (espectro azul) e ausência de DFE (espectro preto) sob iluminação LED, com uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz. (f) Diagramas de fase Bode para SrZrO ₃ /FTO, BaZrO ₃ /FTO e SrZrO ₃ /BaZrO ₃ /FTO obtidos em PBS 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) contendo 1000 µmol L ⁻¹ DFE sob incidência de luz.....	65
Figura 17	- (a) Resposta fotoeletroquímica do sensor SrZrO ₃ /BaZrO ₃ /FTO em função do pH . (b) Gráfico do valor médio da fotocorrente	

versus pH. (c) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$. (d) Gráfico do valor médio da fotocorrente versus tipo de solução tampão. (e) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ obtida em diferentes potenciais (f) Gráfico do valor médio da fotocorrente em função do potencial.....

67

Figura 18 - (a) Fotocorrentes medidas com o sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ DFE ao longo de 500 segundos. (b) Fotocorrentes obtidas pelo sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ DFE em dias diferentes. (c) Avaliação da influência de espécies interferentes na detecção de DFE: (1) sacarose, (2) ácido ascórbico, (3) cloreto de magnésio, (4) sulfito de sódio, (5) ácido cítrico, (6) glicose, (7) frutose, com concentrações de DFE e interferentes fixadas em $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0), com um potencial aplicado de $0,3 \text{ V}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$

71

Figura 19 - (a) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ em diferentes concentrações de DFE ($0,01, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10, 31, 60, 100, 250$ e $500 \mu\text{mol L}^{-1}$) obtida em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $E_{\text{appl.}} = 0,3 \text{ V}$. (b) Gráfico da fotocorrente em função da concentração de DFE ($n = 3$). (c) Esquema representativo do mecanismo de detecção fotoeletroquímica de DFE usando o sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$

73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Parâmetros cristalográficos do refinamento de Rietveld para BaZrO ₃ e SrZrO ₃	59
Tabela 2	- Comparação de parâmetros analíticos de diferentes métodos para determinação de DFE.....	75
Tabela 3	- Determinação de DFE em amostras de plasma artificial (n = 3).....	76

LISTA DE SIGLAS

ATR	Reflexão Total Atenuada
BC	Banda de Condução
BSE	Elétrons Retroespalhados
BV	Banda de Valência
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DFE	2-(3,4-di-hidroxifenil) etilamina
DP	Doença de Parkinson
DPR	Desvio Padrão Relativo
DRX	Difração de Raios X
ECL	Eletroquimioluminescência
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Efb	Potencial de Banda Plana
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ELISA	Ensaio Imunoenzimáticos
FEG	Canhão de Emissão de Campo
FRA	Analisador de Resposta em Frequência
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
GSAS	<i>General Structure Analysis System</i>
HEPES	Ácido 2-[4-(2-hidroxietil)piperazina-1-il]etanossulfônico
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICT	Transferência de Carga Interfacial
LD	Limite de Detecção
LED	Diodo Emissor de Luz
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBS	Solução Tampão Fosfato
PEC	Fotoeletroquímico
PL	Fotoluminescência

Rct	Resistência de Transferência de Carga
Rs	Resistência da Solução
SE	Elétrons Secundários
SNC	Sistema Nervoso Central
TDAH	Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade
TMOs	Óxidos de Metais de Transição
TS	Técnica de Transmissão
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria Cíclica
WE	Eletrodo de Trabalho
DRX	Difração de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

DFE	2-(3,4-di-hidroxifenil) etilamina
BaZrO ₃	Zirconato de bário
SrZrO ₃	Zirconato de estrôncio
ZnIn ₂ S ₄	Tetrassulfeto de zinco e índio
FeVO ₄	Vanadato de ferro
CaTiO ₃	Titanato de cálcio
GPa	Gigapascal
eV	Elétron-volt
Pb	Chumbo
TiO ₂	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco
CuO	Óxido de cobre (II)
α -Fe ₂ O ₃	Hematita (óxido de ferro (III))
BiVO ₄	Vanadato de bismuto
SrTiO ₃	Titanato de estrôncio
$n\lambda$	Produto da ordem de difração
$d\sin$	Relação de difração de Bragg
θ	Ângulo de incidência
KBr	Brometo de potássio
ZnSe	Seleneto de zinco
keV	Quiloelétron-volt
LaB ₆	Hexaboreto de lantânio
mHz	milihertz (mHz)
MHz	Megahertz
CH ₃ COOH	Ácido acético
NaOH	Hidróxido de sódio
H ₃ BO ₃	Ácido bórico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
Ba(NO ₃) ₂	Nitrato de bário

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de zircônio
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Ureia
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de estrôncio
Hz	Hertz
kHz	Quilohertz (10^3 Hz)
NaCl	Cloreto de sódio
KCl	Cloreto de potássio
MgCl_2	Cloreto de magnésio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
Na_2HPO_4	Fosfato dissódico
NaHCO_3	Bicarbonato de sódio
k Ω	Quilo-ohm
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
KCl _{sat}	Solução saturada de cloreto de potássio
pH	Potencial hidrogeniônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Desregulação da DFE: consequências patológicas para o organismo humano	18
2.2	Métodos analíticos para detecção de DFE	21
2.3	Cerâmicas perovskitas e suas propriedades	25
2.3.1	Zirconato de estrôncio (SrZrO_3)	27
2.3.2	Zirconato de bário (BaZrO_3)	30
2.4	Sistemas fotoeletroquímicos	32
2.5	Técnicas de caracterização de materiais	35
2.5.1	Difração de raios X (DRX)	35
2.5.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	38
2.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
2.5.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	45
3	OBJETIVOS	48
3.1	Objetivo geral	48
3.2	Objetivos específicos	48
4	METODOLOGIA	49
4.1	Reagentes	49
4.2	Síntese de BaZrO_3 e SrZrO_3	49
4.3	Caracterizações e medidas eletroquímicas	51
4.3.1	Preparo do tampão fosfato (PBS)	53
4.4	Construção da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$	53
4.5	Preparo das amostras de plasma artificial	55
4.6	Curva analítica	55
4.7	Manejo de Resíduos	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Caracterização estrutural	57
5.2	Comportamento fotoeletroquímico da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$	62
5.4	Desempenho analítico da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ e aplicação do sensor $\text{BaZrO}_3/\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$ em amostras de plasma artificial	71

6	CONCLUSÃO	78
7	PERSPECTIVAS.....	80
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

A busca por métodos analíticos precisos e sensíveis para a detecção de biomoléculas essenciais, como as catecolaminas, tem ganhado destaque no cenário científico devido ao seu papel crucial no diagnóstico e monitoramento de diversas doenças (Zhang *et al.*, 2024). Dentre essas biomoléculas, a 2-(3,4-di-hidroxifenil) etilamina (DFE), surge como um alvo altamente relevante (Zhang *et al.*, 2024).

Para contextualizar sua relevância fisiológica, o rim exerce função essencial na fisiopatologia da hipertensão arterial, sendo que alterações nos mecanismos de transporte tubular renal contribuem de forma significativa para o desenvolvimento dessa condição.

Nesse contexto, a DFE destaca-se como um regulador chave da homeostase do sódio, influenciando diretamente os processos de reabsorção tubular. Níveis anormais de DFE intrarrenal têm sido associados a diversas condições patológicas, como lesão renal, formação de edema e elevação da pressão arterial sistêmica (Harris; Zhang, 2012).

Além de seu papel periférico, a DFE também exerce funções importantes no sistema nervoso central, onde participa da regulação do comportamento, das emoções e de processos cognitivos. Consequentemente, a disfunção dopaminérgica está relacionada a uma ampla gama de distúrbios neuropsiquiátricos, que abrangem desde doenças neurodegenerativas, como a doença de Parkinson, até transtornos psiquiátricos, como a esquizofrenia (Alharthi; Hasan, 2024).

No âmbito clínico, a DFE é amplamente utilizada como agente vasoativo de primeira linha no tratamento de pacientes com instabilidade hemodinâmica, especialmente em casos de choque circulatório de diversas etiologias, como distributiva, obstrutiva, hipovolêmica ou cardiogênica (Backer *et al.*, 2010).

Vários métodos analíticos foram desenvolvidos para a detecção de DFE, Técnicas consolidadas como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), os ensaios imunoenzimáticos (ELISA) e a espectroscopia de fluorescência, são reconhecidas por sua alta seletividade e precisão, estabelecendo-se como padrões de referência (Benedetto *et al.*, 2014; Carneiro *et al.*, 2023). No entanto, estas metodologias frequentemente envolvem custos instrumentais elevados, procedimentos operacionais complexos e/ou tempo analítico prolongado (Camargo *et al.*, 2022).

Métodos eletroquímicos são amplamente empregados devido à sua alta sensibilidade, simplicidade e baixo custo (Shu; Tang, 2019). Técnicas como voltametria cíclica (VC) e amperometria são frequentemente utilizadas para detectar DFE com base em sua atividade redox; no entanto, esses métodos frequentemente sofrem interferência de outras espécies eletroativas, que coexistem com DFE em fluidos biológicos (Patella *et al.*, 2021).

Diante desse panorama, a busca por plataformas analíticas que superem essas limitações, combinando a sensibilidade e o baixo custo da eletroquímica com uma seletividade aprimorada, constitui uma frente relevante do presente trabalho.

Neste contexto, a fotoeletroquímica (PEC) emerge como uma abordagem promissora, na qual a utilização de uma fonte luminosa como estímulo permite uma separação eficiente entre o sinal de detecção e potenciais interferentes eletroquímicos, o que resulta em sensores com maior desempenho analítico (Cao *et al.*, 2022; Shu; Tang, 2019).

Logo, embora a literatura tradicional frequentemente se concentre em métodos eletroquímicos convencionais para detecção de DFE, este trabalho propõe uma abordagem inovadora baseada na integração de perovskitas cerâmicas em uma plataforma fotoeletroquímica.

O BaZrO_3 é conhecido por sua alta estabilidade química e ampla banda proibida (4,8 eV), tornando-o um excelente candidato para aplicações que exigem materiais robustos em condições adversas (Miodynska *et al.*, 2017). Sua estrutura de perovskita cúbica fornece uma estrutura estável que pode ser funcionalizada para aprimorar suas propriedades fotoeletroquímicas (Yilmaz *et al.*, 2025).

O SrZrO_3 , por outro lado, também exibe uma ampla banda proibida (~5,6 eV) e compartilha características de estabilidade semelhantes (Majani *et al.*, 2025). Além disso, ambos os materiais exibem reciclabilidade excepcional, ressaltando seu potencial como materiais fotoeletroquímicos ecologicamente corretos (Fernandes *et al.*, 2024; Huerta-Flores *et al.*, 2018).

No entanto, o uso desses materiais em sistemas fotoeletroquímicos tem sido limitado devido às suas altas bandas proibidas, que restringem a absorção de luz visível e, consequentemente, a geração de fotocorrente. Para superar esta limitação, foi desenvolvida uma nova estratégia que envolve a funcionalização da superfície dessas perovskitas com moléculas orgânicas que atuam como mediadores de transferência de carga.

Essa abordagem não apenas amplia a faixa de absorção de luz, mas também melhora a eficiência do desempenho fotoeletroquímico, permitindo a detecção de DFE com sensibilidade e seletividade superiores às alcançadas pelos métodos tradicionais.

A integração de BaZrO_3 e SrZrO_3 em uma única plataforma explora a sinergia entre as propriedades complementares desses materiais. O BaZrO_3 fornece uma base estável e robusta, enquanto o SrZrO_3 oferece propriedades eletrônicas favoráveis que facilitam taxas de transferência de elétrons mais rápidas (Pavlovich; Pankratov; Dunyushkina, 2023; Tang *et al.*, 2020).

A literatura demonstra que tais combinações sinérgicas podem melhorar significativamente o desempenho de sensores fotoeletroquímicos, incluindo maior sensibilidade e limites de detecção mais baixos para analitos alvo (Si *et al.*, 2023).

Pelo exposto, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização de um compósito baseado em estruturas perovskitas, integrando SrZrO_3 e BaZrO_3 modificado no FTO com aplicação em plataformas fotoeletroquímicas voltadas à detecção de DFE.

A combinação desses óxidos, apesar de apresentarem elevados valores de *band gap*, demonstrou capacidade de absorver radiação na região do visível, favorecendo a geração de boa resposta fotoeletroquímica sob tais condições de iluminação.

Outro aspecto de relevância foi a utilização de uma lâmpada LED de baixa potência (36 W), cuja emissão se restringe ao espectro visível. Diferentemente de fontes convencionais, como lâmpadas de mercúrio ou xenônio, que apresentam maior consumo energético e contêm metais tóxicos de difícil descarte, o LED não emite radiação nociva e possui maior eficiência energética e durabilidade.

Assim, sua utilização contribui para a sustentabilidade do sistema fotoeletroquímico, reduzindo riscos à saúde e ao meio ambiente. Diante desse contexto, o objetivo geral deste trabalho consiste em desenvolver uma plataforma fotoeletroquímica sensível e seletiva, baseada no compósito $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ para a detecção de 2-(3,4-di-hidroxifenil)etilamina (DFE) em amostras de plasma artificial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desregulação da DFE: consequências patológicas para o organismo humano

A DFE configura-se como um neurotransmissor de importância fisiológica significativa, atuando na modulação de múltiplos sistemas do organismo humano, com destaque para a regulação hormonal, bem como para o funcionamento dos rins, do sistema cardiovascular, do metabolismo e do sistema nervoso central (Shen; Hu, 2025).

Do ponto de vista estrutural, trata-se de uma catecolamina que, embora tradicionalmente caracterizada como neurotransmissor central, tem sido amplamente reconhecida como um modulador sistêmico com expressiva atuação em tecidos periféricos (Zhang *et al.*, 2017).

Essa atuação sistêmica é corroborada pela presença de receptores dopaminérgicos em células dos sistemas cardiovascular, renal, gastrointestinal, imunológico e endócrino, o que confirma sua ampla participação na regulação de processos fisiológicos além do sistema nervoso central (SNC). Entre suas funções neurofisiológicas mais relevantes, destacam-se a mediação de processos como memória, aprendizagem, atenção, percepção, emoção, cognição, comportamento e controle motor (Olivares-Hernández *et al.*, 2021).

Alterações na homeostase dopaminérgica estão fortemente associadas ao desenvolvimento de diversas condições patológicas. A sua deficiência tem sido implicada em uma variedade de distúrbios neurológicos e psiquiátricos, tais como transtorno de déficit de atenção e hiperatividade (TDAH), epilepsia, esquizofrenia, síndrome de Tourette e doença de Parkinson.

Em contrapartida, níveis elevados estão correlacionados a disfunções como hipertensão arterial sistêmica, cardiotoxicidade, insuficiência cardíaca e dependência de substâncias psicoativas (Camargo *et al.*, 2022).

No sistema cardiovascular, por exemplo, a DFE participa da modulação do tônus vascular, contribuindo significativamente para a manutenção do equilíbrio hidroeletrólítico e da pressão arterial. De modo complementar, nos rins, atua como um modulador autócrino/parácrino, inibindo a reabsorção de sódio nos túbulos proximais,

promovendo a excreção de água e eletrólitos, auxiliando assim no controle do volume extracelular e da pressão arterial (Olivares-Hernández *et al.*, 2021).

A administração hospitalar intravenosa é amplamente utilizada no suporte hemodinâmico de pacientes em estado de choque, uma condição crítica caracterizada por risco iminente de falência orgânica. Seu mecanismo de ação é dose-dependente, mediado pela ativação de receptores dopaminérgicos (D1 e D2) e adrenérgicos (β_1 e α_1), o que permite efeitos distintos, conforme a necessidade clínica (Kislitsina *et al.*, 2019).

Em baixas doses, promove vasodilatação renal, contribuindo para a preservação da função renal. Em doses intermediárias, exerce efeito inotrópico positivo ao aumentar a contratilidade cardíaca, melhorando o débito cardíaco. Já em doses elevadas, induz vasoconstrição periférica por meio da ativação dos receptores α_1 , elevando a pressão arterial em contextos de hipotensão grave.

Assim, a DFE atua como um agente farmacológico versátil na manutenção da homeostase em diferentes tipos de choques, especialmente nas fases iniciais de instabilidade hemodinâmica (Franco; Reyes-Resina; Navarro, 2021).

Além dos efeitos hemodinâmicos, a DFE também exerce influência sobre o metabolismo endócrino, especialmente no pâncreas. Ela inibe a liberação de insulina pelas células β (beta) pancreáticas, principalmente via ativação de receptores α_2 -adrenérgicos, o que pode resultar em hiperglicemia. De modo complementar, estimula a secreção de glucagon pelas células α (alfa), contribuindo para a elevação da glicemia plasmática.

Esse efeito hiperglicemiante assume particular importância clínica em pacientes críticos, nos quais o controle glicêmico rigoroso constitui um dos pilares da terapia intensiva (Lan *et al.*, 2025).

Essa distribuição heterogênea reforça o papel multifuncional da DFE, tanto na homeostase periférica quanto na regulação de processos centrais, servindo como elo entre sua atuação clínica e suas funções fisiológicas (Quadros, 2023).

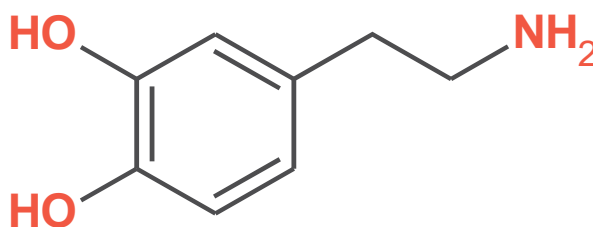
Nesse contexto, as disfunções dopaminérgicas observadas em doenças neurológicas, como a doença de Parkinson (DP) e a esquizofrenia, estão diretamente associadas à interrupção ou disfunção das vias neurotransmissoras mediadas pela DFE (Yang *et al.*, 2024).

Atualmente, reconhecem-se cinco principais vias dopaminérgicas no sistema nervoso central: mesolímbica, mesocortical, nigroestriatal, tuberoinfundibular

e, mais recentemente, a via talâmica. Alterações funcionais nessas vias, sejam elas decorrentes de hiperatividade ou hipofunção, têm sido amplamente associadas ao surgimento e à progressão de distintas condições neuropsiquiátricas.

Dentre essas, a via nigroestriatal se destaca por abrigar aproximadamente 80% dos neurônios dopaminérgicos do encéfalo. Comprometimentos estruturais ou funcionais nos circuitos neuronais a ela associados constituem um dos principais mecanismos etiopatogênicos da DP (Alharthi; Hasan, 2024). A Figura 1 ilustra a estrutura química da DFE, a qual é composta por um anel catecol (com dois grupos hidroxilas) e uma cadeia etilamina lateral.

Figura 1 - Fórmula estrutural da DFE.



Fonte: Cervini, Mattioli e Cavalheiro (2019, p. 21).

Além de sua relevância fisiológica e farmacológica, a DFE apresenta elevada importância clínica como biomarcador associado a diferentes condições patológicas. A determinação quantitativa de seus níveis em fluidos biológicos, especialmente no plasma sanguíneo, pode fornecer informações úteis tanto para o diagnóstico quanto para o acompanhamento terapêutico de diversas enfermidades.

Em indivíduos adultos saudáveis, as concentrações plasmáticas de DFE são relativamente baixas, variam entre 5 e 10 ng·mL⁻¹, podendo apresentar diferenças entre compartimentos corporais e, em alguns casos, níveis inferiores aos observados no plasma.

Alterações nesses níveis podem indicar desequilíbrios neuroendócrinos, cardiovasculares ou renais, reforçando seu potencial como marcador bioquímico de disfunção sistêmica (Dias *et al.*, 2020).

Apesar da DFE plasmática não ser utilizada isoladamente como critério diagnóstico definitivo para doenças neurodegenerativas, sua quantificação pode contribuir de maneira complementar na avaliação clínica, sobretudo quando integrada

à análise de metabólitos dopaminérgicos e a outros marcadores bioquímicos relacionados à função neuronal (Dias *et al.*, 2020).

Os avanços nas técnicas analíticas têm permitido detectar a DFE com maior sensibilidade e seletividade em matrizes biológicas complexas. Esse progresso fortalece o uso dessas metodologias no diagnóstico, no monitoramento terapêutico e no desenvolvimento de estratégias clínicas mais precisas (Dias *et al.*, 2020).

2.2 Métodos analíticos para detecção de DFE

A detecção de DFE em baixas concentrações é essencial para garantir medições precisas e confiáveis em diversas aplicações analíticas. Várias metodologias têm sido exploradas para esse fim, incluindo a colorimetria, eletroforese capilar, espectroscopia de fluorescência, eletroquimioluminescência (ECL), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e fluorimetria.

A seleção do método analítico ideal para detecção de DFE depende, portanto, de uma análise crítica das vantagens e desvantagens inerentes a cada técnica, que considere fatores como sensibilidade, seletividade, custo, complexidade operacional e o tipo de matriz da amostra (Shu; Tang, 2019).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), frequentemente acoplada à detecção por UV ou por espectrometria de massa, é amplamente reconhecida como método de referência para a quantificação de DFE em matrizes complexas, devido à sua elevada seletividade, precisão e capacidade de separação de interferentes (Benedetto *et al.*, 2014). No entanto, esta técnica requer equipamentos de alto custo, operadores especializados e etapas demoradas de preparo de amostra, como extração em fase sólida (Camargo *et al.*, 2022).

Métodos baseados em espectroscopia de fluorescência oferecem alta sensibilidade e limites de detecção baixos, aproveitando a fluorescência intrínseca da DFE ou a utilização de sondas fluorescentes (Wei; Zhang; Wang, 2019). Contudo, estes métodos são frequentemente suscetíveis a interferências de matriz, fotoinstabilidade das sondas e requerem, em muitos casos, etapas de derivatização para aumentar a seletividade, elevando a complexidade do procedimento analítico (Liu *et al.*, 2021).

Os ensaios imunoenzimáticos (ELISA) e outras plataformas baseadas em imunoenaios exploram a alta especificidade da interação antígeno-anticorpo,

permitindo a detecção de DFE com excelente seletividade em amostras biológicas (Carneiro *et al.*, 2023). Apesar disso, são métodos tipicamente caros (devido ao uso de anticorpos específicos), apresentam tempo analítico prolongado e podem sofrer com reações cruzadas, limitando sua aplicação para triagens rápidas e de baixo custo (Zhang *et al.*, 2024).

Técnicas colorimétricas têm ganhado espaço pela simplicidade instrumental e possibilidade de análise visual, frequentemente utilizando nanopartículas ou enzimas para catalisar reações que geram mudança de cor na presença de DFE (Liu *et al.*, 2021). Entretanto, a sensibilidade é geralmente inferior em comparação a outras técnicas, e a seletividade em matrizes complexas pode ser comprometida pela presença de outras espécies redutoras, como o ácido ascórbico (Moradpour; Beitollahi, 2022).

A eletroforese capilar (CE) se destaca pelo baixo consumo de amostra e reagentes, além de proporcionar separações rápidas e de alta eficiência. Porém, para a detecção de DFE, sua sensibilidade geralmente é inferior à da cromatografia líquida (HPLC), muitas vezes exigindo etapas de pré-concentração da amostra. Outro ponto de atenção é a reprodutibilidade, que pode ser influenciada por variações na composição da matriz da amostra ou em parâmetros operacionais, como o pH e a força iônica do eletrólito (Shu; Tang, 2019).

A eletroquimioluminescência (ECL) combina os princípios da eletroquímica e da quimioluminescência, proporcionando alta sensibilidade e baixo ruído de fundo. Apesar de ser uma técnica poderosa, a necessidade de reagentes específicos (como o luminol ou rutênio) e a complexidade do sistema óptico-eletroquímico aumentam o custo e a sofisticação instrumental, restringindo seu uso a laboratórios especializados (Jasper *et al.*, 2023).

A detecção eletroquímica baseada em eletrodos com superfícies modificadas por materiais metálicos e óxidos tem sido amplamente empregada como estratégia para superar tais limitações associadas às técnicas mencionadas. Essa abordagem oferece vantagens significativas, como baixo custo de instrumentação, rápida resposta analítica, facilidade na construção dos eletrodos, elevada estabilidade e boa reprodutibilidade. No entanto, a principal limitação é a baixa seletividade em matrizes biológicas, onde espécies eletroativas coexistentes podem gerar interferências significativas.

Uma limitação prática importante associada à quantificação de DFE em matrizes biológicas complexas refere-se à necessidade de pré-tratamento de amostras em muitos métodos, como cromatografia líquida acoplada a detectores espectrométricos. Procedimentos de extração, purificação ou derivatização, apesar de melhorarem a seletividade e removerem interferentes, introduzem etapas adicionais que aumentam o tempo de análise, requerem reagentes especializados e podem comprometer a reprodutibilidade entre análises (Shi *et al.*, 2022).

Em contraste, metodologias eletroquímicas e fotoeletroquímicas que não demandam pré-tratamento representam vantagem operacional, pois permitem a análise direta de amostras, redução do tempo total de análise e menor consumo de solventes e reagentes, além de diminuir potenciais perdas do analito durante etapas de extração. A ausência de pré-tratamento também favorece a aplicabilidade em situações clínicas, onde rapidez e simplicidade são requisitos essenciais (Shi *et al.*, 2022).

O uso de uma fonte de luz LED combinada à detecção eletroquímica contribui para maior seletividade analítica e redução de interferências provenientes de espécies eletroativas presentes em matrizes biológicas complexas.

Isso ocorre porque a excitação fotoinduzida promove a geração controlada de pares elétron-lacuna no material semicondutor, aumenta a resposta faradaica associada ao analito e melhora a relação sinal/ruído, ao mesmo tempo em que reduz a corrente de fundo (Camargo *et al.*, 2022).

Nesse sentido a abordagem fotoeletroquímica (PEC) configura-se como uma plataforma analítica que oferece vantagens significativas em comparação com outros métodos analíticos consolidados (Shu; Tang, 2019; Mao *et al.*, 2023). Entre suas principais vantagens, destaca-se o baixo custo instrumental, uma vez que o sistema PEC foi construído com potenciostato acoplado a fontes de luz de baixo custo, dispensando a necessidade de equipamentos sofisticados e de alta manutenção, típicos de técnicas como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou espectrometria de massa (Cao *et al.*, 2022).

Uma característica fundamental que contribui para o alto desempenho dos sensores PEC é a separação entre os processos de excitação e detecção do sinal analítico. Neste sistema, a excitação ocorre por meio da irradiação luminosa sobre o material fotoativo (geralmente um semicondutor), que gera pares elétron-lacuna,

enquanto a detecção baseia-se na medição da corrente gerada pela transferência desses portadores de carga para a interface eletrodo-solução (Cao *et al.*, 2022).

Essa partição reduz significativamente o ruído de fundo, típico de métodos puramente eletroquímicos, aumentando, assim, a relação sinal/ruído, o que resulta em maior sensibilidade analítica e limites de detecção mais baixos (Cao *et al.*, 2022).

Ademais, o tamanho e a morfologia das partículas do material fotoativo exercem papel determinante nos processos eletrocatalíticos. Nesse sentido, materiais nanoestruturados destacam-se por sua elevada eficiência, a qual está diretamente associada ao aumento significativo da área superficial específica, que disponibiliza um maior número de sítios eletroativos para as reações de oxirredução.

A organização estrutural característica desses nanomateriais, como em nanotubos e nanofios, ao evitar o estreitamento dos canais internos, favorece a difusão de massa dos analitos e melhora a condutividade eletrônica, resultando em processos de transferência de carga mais eficientes (Jasper *et al.*, 2023).

Não obstante suas vantagens, a técnica PEC também apresenta limitações que devem ser consideradas. Uma das principais limitações é a dependência das propriedades do material fotoativo. Muitos semicondutores possuem *band gap* amplo, restringindo a absorção à faixa do ultravioleta, ou sofrem de instabilidade fotoquímica (fotocorrosão) e recombinação rápida de portadores de carga em meio aquoso, o que compromete a eficiência e a durabilidade do sensor (Lei *et al.*, 2022).

Diante desse panorama, diversos trabalhos recentes têm focado no desenvolvimento de sensores PEC para detecção de DFE, empregando heterojunções e nanocompósitos para superar as limitações mencionadas.

Shen e Hu (2025) desenvolveram um sensor baseado na heterojunção $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$, com faixa linear de 0,5 a 1000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de 0,253 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Qiao *et al.* (2023) utilizaram nanofolhas de oxiiodeto de bismuto decoradas com nanopartículas de ouro, obtendo duas faixas lineares (0,5–20 e 20–4000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e limite de detecção de 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

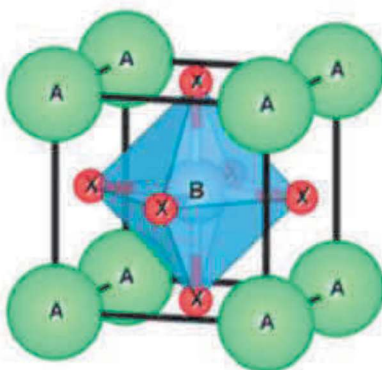
Camargo *et al.* (2022), por sua vez, empregaram vanadato de ferro (FeVO_4), alcançando faixas lineares de 1,21–30,32 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 30,32–72,77 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 0,34 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Esses estudos corroboram o potencial da abordagem PEC, ao mesmo tempo que ressaltam a necessidade contínua de inovação em materiais e arquiteturas de sensores.

2.3 Cerâmicas perovskitas e suas propriedades

O termo perovskita deriva do mineral CaTiO_3 , batizado em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseyevich von Perovski (1792–1856). Atualmente, o nome abrange uma extensa família de compostos que compartilham, ou derivam, a mesma organização cristalina do CaTiO_3 , representada pela fórmula geral ABX_3 .

Nessa configuração, A e B correspondem a cátions de tamanhos distintos, sendo A o de maior raio iônico, enquanto X é um ânion. Estruturalmente, seis ânions X se dispõem formando um octaedro ao redor do cátion B, e esses octaedros, conectados pelos vértices, permitem a acomodação dos cátions A nos interstícios da rede cristalina, conforme representado na Figura 2 (George; Ede; Luo, 2021).

Figura 2 - Estrutura da perovskita ABX_3 .



Fonte: George, Ede e Luo (2021, p.6).

Desde a identificação do BaTiO_3 , diversas perovskitas de fórmula geral ABO_3 têm sido desenvolvidas e investigadas, destacando-se pela combinação de dois cátions distintos na estrutura. Esses compostos exibem uma variedade de propriedades funcionais, abrangendo comportamentos ópticos, magnéticos, termoelétricos, piezoelétricos, fotoquímicos, termocrômicos, eletrocrômicos e eletroquímicos (Ahmadi-Kashani *et al.*, 2024).

As perovskitas podem ser categorizadas em diferentes tipos, incluindo perovskita de óxidos inorgânicos, perovskita de haletos de metal alcalino e perovskitas de haleto de metal orgânico. Dentre elas, as perovskitas de óxidos inorgânicos constituem a classe estrutural mais amplamente estudada e documentada na literatura científica (Thakur *et al.*, 2024).

Em compostos de óxido de perovskita com a estrutura típica ABO_3 , o sítio A costuma ser ocupado por íons metálicos, geralmente pertencentes aos grupos dos metais alcalinos, alcalino-terrosos ou lantanídeos de terras raras. Já o sítio B, por sua vez, é ocupado, com frequência, por íons de metais de transição.

Nessa configuração, os cátions do sítio B encontram-se coordenados a seis átomos de oxigênio, formando octaedros BO_6 interligados por vértices compartilhados, enquanto os cátions do sítio A estão circundados por uma disposição de oito átomos, característica dessa geometria da rede cristalina (Xue; Li, 2025).

A estrutura ideal das perovskitas é cúbica (grupo $Pm3m$), mas variações no tamanho dos cátions A e B causam desvios dessa simetria, levando à ocorrência de estruturas cristalinas tetragonais, monoclinicas, ortorrômbicas, triclinicas e romboédricas.

Estas variações estruturais são influenciadas principalmente por três mecanismos: (1) distorção do octaedro, decorrente da forte flutuação eletrônica dos cátions metálicos de transição localizados no sítio B, o que provoca um efeito Jahn-Teller no octaedro BO_6 ; (2) a deformação dos cátions dentro do octaedro, causada por variações eletrônicas do íon metálico presente nessa unidade estrutural; e (3) as inclinações octaédricas, que ocorrem devido ao movimento angular do octaedro BO_6 , preservando a conectividade por compartilhamento de vértices.

Tais distorções na rede cristalina modificam o momento dipolar e alteram a configuração eletrônica do material, favorecendo o aparecimento de diversas propriedades, o que possibilita sua aplicação em diferentes áreas tecnológicas e científicas (Ahmadi-Kashani *et al.*, 2024; George; Ede; Luo, 2021).

Óxidos de perovskitas têm despertado grande interesse científico por apresentarem um potencial notável em diferentes áreas, incluindo células solares, dispositivos emissores de luz, transistores e sensores, o que se deve, entre outros fatores, à possibilidade de ajuste controlado da banda óptica e às excelentes propriedades de transporte de carga (Feng *et al.*, 2022).

A possibilidade de substituir parcialmente os cátions nos sítios A e B possibilita a criação de estruturas multicomponentes que exibem uma diversidade significativa de propriedades ajustáveis. Dentre essas propriedades, destacam-se comportamentos ópticos avançados, supercondutividade, propriedades dielétricas, piezoelétricas, além de alta eficiência catalítica (Dehghanipour *et al.*, 2025).

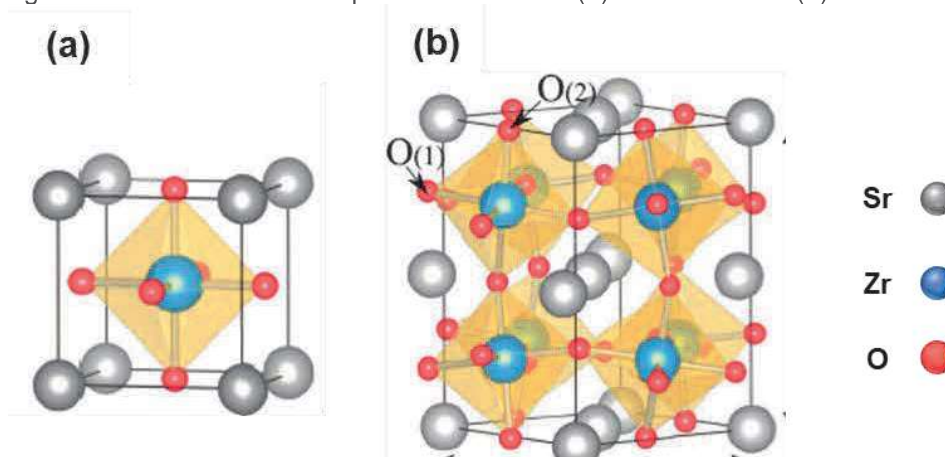
2.3.1 Zirconato de estrôncio (SrZrO_3)

O SrZrO_3 é um composto com estrutura de perovskita de fórmula química ABX_3 , sendo a fase ortorrômbica sua forma estável em baixas temperaturas, pertencente ao grupo espacial Pbnm (Yaseen *et al.*, 2021). Como ilustrado na Figura 3, esse material pode cristalizar tanto na fase cúbica quanto na ortorrômbica.

Trata-se de um material cerâmico que apresenta elevada constante dielétrica, baixa corrente de fuga e ampla banda proibida, sendo aplicável em células a combustível de óxido sólido, sensores de gases, catálise e dispositivos ópticos (Gillani *et al.*, 2019).

Suas propriedades físico-químicas são influenciadas por defeitos estruturais ou variações composicionais, fatores estes fortemente determinados pelo método de síntese utilizado (Pavlovich; Pankratov; Dunyushkina, 2023). Além das propriedades eletrônicas e ópticas de interesse para aplicações em conversão de energia, o SrZrO_3 apresenta ainda ferroeletricidade e piezoeletricidade, o que mostra sua versatilidade funcional (Rizwan *et al.*, 2021).

Figura 3 - Estrutura cristalina para a fase cúbica (a) e ortorrômbica (b) do SrZrO_3 .



Fonte: Weston *et al.* (2015, p.7).

O SrZrO_3 é igualmente considerado um material promissor para dispositivos eletroquímicos devido à sua estabilidade térmica em altas temperaturas, robustez química e condutividade modulável (Majani *et al.*, 2025). Suas propriedades podem ser otimizadas por dopagem ou pela incorporação de íons luminescentes, como terras-raras e metais de transição, capazes de introduzir centros emissores de

luz na rede cristalina e expandir seu potencial em aplicações ópticas e fotoeletroquímicas (Gupta *et al.*, 2016).

Em estudo pioneiro, Zou *et al.* (2014) demonstraram que partículas ocas de SrZrO_3 e BaZrO_3 possuem elevada capacidade de adsorção, reforçando o potencial dessas perovskitas em aplicações optoeletrônicas avançadas. Além disso, esferas ocas de SrZrO_3 dopadas com terras-raras vêm sendo investigadas para catálise, armazenamento químico, intercalação iônica, cristais fotônicos e dispositivos ópticos (Gupta *et al.*, 2016).

O SrZrO_3 apresenta propriedades fotoluminescentes, as quais são influenciadas pelo equilíbrio entre regiões estruturalmente ordenadas e regiões em desordem local, bem como pela presença de aglomerados complexos $[\text{ZrO}_5\text{—O}\cdot\text{ZrO}_5]$ na rede cristalina. Esses aglomerados introduzem estados localizados no band gap, permitindo o aprisionamento de elétrons e lacunas (Longo *et al.*, 2009).

Assim, a emissão de luz nesse material reflete diretamente os níveis eletrônicos induzidos por desordem local e aglomerados complexos, constituindo uma ferramenta sensível para investigação das propriedades estruturais e eletrônicas (Longo *et al.*, 2009).

Outra estratégia para aprimorar o desempenho do SrZrO_3 é a introdução controlada de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Em semicondutores de óxidos, essas vacâncias podem intensificar a absorção de luz solar por meio do estreitamento da banda proibida e, simultaneamente, reduzir a recombinação de portadores fotoexcitados, já que funcionam como estados de armadilhamento preferencialmente localizados na superfície (Patra; Gogoi; Qureshi, 2018).

Vários estudos têm explorado as propriedades eletrônicas do SrZrO_3 , destacando seu potencial para aplicações em dispositivos de eletrônica de alta temperatura, sistemas optoeletrônicos e em processos fotoeletroquímicos.

Em um estudo realizado por Yaseen *et al.* (2021), foi realizada uma investigação aprofundada da sua estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos do SrZrO_3 , a qual demonstrou que a implementação de pressões na ordem de 10 a 30 Gigapascal (GPa) induz uma transição fundamental na natureza do gap de energia, que culmina em uma transição de gap indireta para gap direta.

Este fenômeno demonstra que a estrutura eletrônica do SrZrO_3 é intrinsecamente ajustável. Na prática, a combinação com outro material, como o

BaZrO₃, pode criar tensões internas na interface que mimetizam o efeito de pressão, modificando favoravelmente a estrutura de bandas do compósito.

Li *et al.* (2018) desenvolveram um estudo com base na análise computacional da estrutura eletrônica do SrZrO₃, e verificou-se que este material exibe um caráter semicondutor com gap de energia direto de 3,730 elétron-volt (eV). Esta característica é particularmente relevante para aplicações fotoativas, uma vez que materiais com gap direto apresentam maior eficiência na absorção de luz e na geração de portadores de carga.

De acordo com os autores, do ponto de vista eletrônico, observou-se que a banda de valência é predominantemente composta por orbitais O-2p, indicando uma forte contribuição aniônica para os estados superficiais. A banda de condução é majoritariamente formada por orbitais Zr-4d, sugerindo que os sítios de zircônio são quimicamente ativos e participam decisivamente na formação dos estados condutores.

A hibridização entre orbitais Zr-4d e O-2p confere ao material um caráter de ligação misto (iônico-covalente), com maior ionicidade na ligação Zr–O em comparação com a ligação Sr–O. O estudo também verificou que a significativa deslocalização dos orbitais Zr-4d confere à estrutura de bandas alta mobilidade eletrônica na banda de condução, um atributo desejável em dispositivos que dependem do transporte eficiente de cargas.

Os autores demonstram que a ligação Zr–O apresenta maior coesão e caráter iônico mais acentuado quando comparada à ligação Sr–O. Isto se traduz em uma elevada energia de formação para vacâncias de zircônio, tornando a remoção de átomos de Zr da estrutura perovskita um processo energeticamente muito custoso.

Em termos práticos para a aplicação fotoeletroquímica, esta propriedade confere ao sistema uma maior robustez e durabilidade sob condições operacionais potencialmente severas, como meios aquosos, variações de pH e iluminação prolongada.

Enquanto os cátions alcalino-terrosos (Sr²⁺, Ba²⁺) podem estar mais suscetíveis a trocas iônicas ou lixiviação, a sub-rede formada por ZrO₆ atua como uma matriz estrutural estável e protetora, garantindo a integridade do fotoanodo.

Rizwan *et al.* (2021) estudaram as propriedades eletrônicas do SrZrO₃ e verificou-se que o mesmo apresenta estrutura de banda sensível a condições externas, como pressão, o que permite variações no valor e na natureza da sua lacuna

de energia. O estudo mostra que, na fase cúbica, o material mantém uma lacuna direta em torno de 3,4 eV, enquanto, na fase ortorrômbica, a aplicação de pressão pode induzir a transição de uma lacuna direta ($\approx 4,1$ eV) para indireta.

Essa mudança reflete o rearranjo dos estados de borda da banda de valência e condução, revelando a possibilidade de modulação eletrônica do material. Tais propriedades, associadas à sua resposta óptica dependente da largura de banda proibida, reforçam o potencial do SrZrO_3 como plataforma ativa para conversão de energia e detecção fotoeletroquímica.

2.3.2 Zirconato de bário (BaZrO_3)

As nanopartículas de BaZrO_3 têm despertado crescente interesse dentro da família das perovskitas, principalmente devido à sua capacidade de emissão na região do visível, propriedade que as torna promissoras para aplicações em dispositivos ópticos e tecnologias de display (Parganiha *et al.*, 2015).

Além disso, esse material tem emergido como de grande valor tecnológico, destacando-se em aplicações que abrangem desde células a combustível até sistemas de conversão fotovoltaica, graças à sua elevada condutividade iônica, baseada no transporte de óxido-íon (Dubey *et al.*, 2024).

O BaZrO_3 , pertencente à classe das perovskitas, é amplamente reconhecido como um condutor protônico de alto desempenho (Hossain *et al.*, 2021). Essa característica está associada à presença de vacâncias estruturais desordenadas, que favorecem o transporte rápido de prótons entre átomos de oxigênio vizinhos (Katyayan; Agrawal, 2018).

Tais propriedades, quando somadas à elevada estabilidade térmica e química, resistência à corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica, compatibilidade estrutural e destacada condutividade elétrica e iônica, conferem ao BaZrO_3 grande potencial para aplicação em dispositivos eletroquímicos (Thomas *et al.*, 2022).

Outro aspecto de destaque é que esse material exibe condutividade eficiente em temperaturas relativamente baixas, o que aumenta a vida útil de dispositivos e reduz custos operacionais em comparação a eletrólitos convencionais de óxidos iônicos (Hossain *et al.*, 2021).

Nesse contexto, o BaZrO_3 se consolida como uma alternativa promissora em virtude de sua condutividade elétrica aprimorada e de sua elevada capacidade de armazenamento de carga.

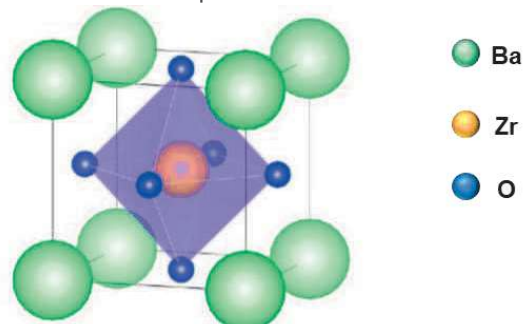
Do ponto de vista eletrônico, a largura da banda proibida constitui um parâmetro fundamental para compreender o comportamento semicondutor do BaZrO_3 , uma vez que regula suas propriedades elétricas e ópticas. Essa grandeza corresponde à diferença energética entre a banda de valência, ocupada por elétrons fortemente ligados, e a banda de condução, que acomoda elétrons livres com capacidade de mobilidade na rede cristalina (Dubey *et al.*, 2024).

Essa diferença de energia governa a condutividade elétrica e a resposta óptica do material, exigindo, em muitos casos, o ajuste desse parâmetro para adequá-lo a aplicações específicas (Akhtar *et al.*, 2020). Por isso, o ajuste da largura da banda proibida por meio de estratégias de engenharia eletrônica consolidou-se como um dos principais focos de diversas pesquisas, visando ampliar sua eficiência em aplicações eletroquímicas (Dubey *et al.*, 2024).

Nesse cenário, a escolha do material fotoativo, a formação de heterojunções com outros materiais, sua concentração, as condições de síntese e o sítio de inserção (A ou B) influenciam diretamente as propriedades do BaZrO_3 , modificando suas características originais e permitindo a adaptação do material a distintas aplicações (Yilmaz *et al.*, 2025).

Tais modificações estruturais têm sido amplamente investigadas como estratégias para otimizar a condutividade iônica e as propriedades ópticas, expandindo seu campo de aplicação em sistemas eletroquímicos e optoeletrônicos avançados (Katyayan; Agrawal, 2018). A Figura 4 apresenta a estrutura perovskita cúbica do BaZrO_3 .

Figura 4 - Estrutura de perovskita cúbica BaZrO_3 .



Fonte: Gim *et al.* (2022).

2.4 Sistemas fotoeletroquímicos

O avanço no desenvolvimento de sistemas de geração de sinal fotoeletroquímico tem sido impulsionado pela busca por nanomateriais semicondutores que combinem forte absorção de luz visível, elevada eficiência de conversão fotoelétrica, boa estabilidade em meio eletrolítico e cinética favorável de transferência de carga.

Entre os materiais estudados, destacam-se os óxidos de metais de transição (TMOs), que oferecem vantagens como abundância, não toxicidade, baixo custo, elevada área superficial e estabilidade química.

Exemplos amplamente investigados incluem TiO_2 , óxido de zinco (ZnO), óxido de cobre(II) (CuO), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), vanadato de bismuto (BiVO_4) e perovskitas como o titanato de estrôncio (SrTiO_3), além de suas combinações em heteroestruturas para otimizar a absorção de luz.

As primeiras investigações sobre fenômenos fotoeletroquímicos remontam ao século XIX, quando Alexandre Edmond Becquerel observou a resposta de haletos de prata depositados em eletrodos metálicos em contato com soluções aquosas sob incidência de luz, estabelecendo as bases iniciais dessa área (Poppe; Hickey; Eychmüller, 2014).

A consolidação da era moderna da fotoeletroquímica deu-se a partir da década de 1950, com a produção de semicondutores de alta pureza e a compreensão dos efeitos da dopagem sobre suas propriedades eletrônicas.

Estudos com eletrodos de germânio tipo n e p demonstraram a dependência das fotocorrentes em relação à concentração superficial de portadores de carga, determinada pelo potencial aplicado e pela intensidade de luz (Poppe; Hickey; Eychmüller, 2014).

Apesar desses progressos, a fotoeletroquímica permaneceu por algum tempo como um nicho da físico-química, até que, em 1972, Fujishima e Honda demonstraram a decomposição fotoeletroquímica da água em hidrogênio e oxigênio utilizando eletrodos de TiO_2 sob iluminação e polarização anódica. Esse marco revitalizou o campo e abriu novas perspectivas para a conversão de energia solar em energia limpa e renovável (Lei *et al.*, 2022).

Nos anos subsequentes, diversos estudos concentraram-se na reação fotocatalítica de separação da água, com ênfase em materiais inorgânicos à base de metais de transição, como titanatos, tungstatos e vanadatos, que se consolidaram entre os fotocatalisadores mais investigados.

A combinação de forte absorção de luz visível, a qual é modulável por ajustes na composição e na estrutura, baixa toxicidade e ampla diversidade estrutural favoreceu a rápida expansão do campo da fotocatalise em semicondutores voltados à conversão de energia (Wang; Schmid; Sambur, 2019).

A fotoeletroquímica de semicondutores se baseia na interação entre um semicondutor sob luz visível e um eletrólito redox em contato direto com sua superfície. Quando o semicondutor absorve fótons com energia igual ou superior ao seu *band gap*, pares elétron-lacuna são gerados.

Para que esses portadores de carga não se recombinem, mas participem de reações na interface, é fundamental a presença de um campo elétrico interno, que surge naturalmente na chamada região de depleção (Li *et al.*, 2022).

Essa região forma-se porque, ao entrar em contato com o eletrólito, ocorre um processo de equilíbrio de carga: elétrons do semicondutor se transferem para a solução até que o nível de Fermi do semicondutor se alinhe ao potencial redox da solução.

Essa redistribuição gera um excesso de cargas fixas positivas no semicondutor, resultando em uma zona empobrecida de portadores móveis. É exatamente essa “faixa de fronteira”, livre de elétrons, que chamamos de região de depleção. Nela, instala-se um campo elétrico que direciona os elétrons em uma direção e as lacunas em outra, garantindo a separação eficiente das cargas fotogeradas (Qureshi; Shaikh; Niazi, 2023).

O comportamento dessa separação pode ser descrito em termos de potencial aplicado. Em semicondutores tipo n, quando aplicamos um potencial mais positivo em relação ao eletrodo de referência, a região de depleção se expande. Isso significa que uma fração maior dos fótons incidentes é absorvida dentro dessa zona, resultando em maior separação de cargas e, conseqüentemente, em uma fotocorrente mais intensa (Vilanova *et al.*, 2024).

No entanto, existe um ponto especial denominado potencial de banda plana (E_{fb}). Nesse ponto, as bandas deixam de se curvar e o campo elétrico praticamente desaparece, reduzindo drasticamente a eficiência da separação de cargas.

Como consequência, a fotocorrente tende a valores muito baixos ou até nulos. Portanto, a relação entre potencial aplicado e fotocorrente pode ser entendida como o ajuste da força de um “ímã interno” que separa os portadores de carga: quanto mais forte o campo (bem acima de E_{fb}) maior a fotocorrente; quanto mais fraco (próximo de E_{fb}) maior a recombinação e menor a resposta fotoeletroquímica (Vilanova *et al.*, 2024).

Em resumo, os processos fundamentais que determinam a resposta de um sistema fotoeletroquímico são: (1) a absorção de luz pelo semicondutor, gerando pares elétron-lacuna; (2) a separação e transporte desses portadores pela ação do campo elétrico na região de depleção; e (3) a transferência de carga interfacial para espécies redox presentes no eletrólito (Wang; Schmid; Sambur, 2019).

O controle adequado dessas etapas, seja pelo ajuste do potencial aplicado, seja pela engenharia de materiais e pela modulação da arquitetura semicondutora, é determinante para maximizar a fotocorrente e ampliar a eficiência do sistema em diferentes aplicações, como conversão de energia solar, geração de combustíveis ou detecção eletroquímica de analitos (Wang; Schmid; Sambur, 2019).

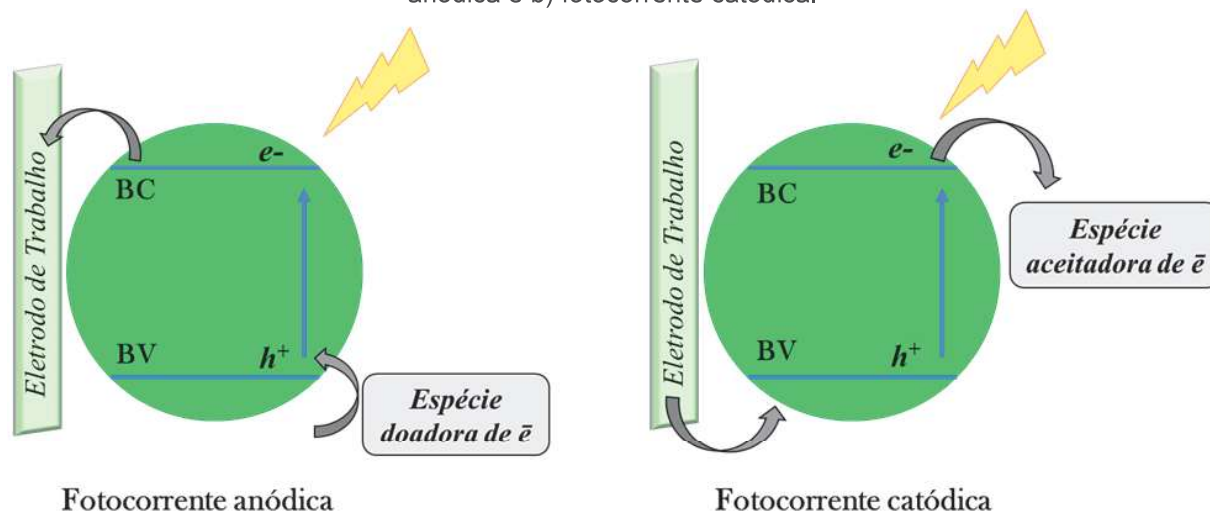
Essa abordagem possibilita a criação de materiais com bandas proibidas apropriadas e mecanismos eficientes de supressão da recombinação elétron-lacuna (Adepoju; Chowdhury; Ojumu, 2025).

A eficiência dos processos fotoeletroquímicos depende da separação espacial desses portadores de carga e da supressão de sua recombinação. Nesse contexto, podem se estabelecer dois tipos distintos de fotocorrente, de acordo com a natureza do semicondutor e das espécies presentes na interface eletrodo/eletrólito (Zhang; Zhao, 2013).

No primeiro caso, os elétrons fotoexcitados são promovidos para a banda de condução (BC), enquanto uma espécie em solução é oxidada (agente redutor), doando elétrons para preencher as lacunas geradas na banda de valência (BV). Simultaneamente, os elétrons presentes na BC do semicondutor são capturados pelo eletrodo de trabalho, resultando na geração de uma fotocorrente anódica (Figura 5a).

No segundo caso, os elétrons fotoexcitados são capturados pela espécie em solução (agente oxidante), enquanto a lacuna formada na BV é compensada por elétrons provenientes do eletrodo de trabalho, originando uma fotocorrente catódica (Figura 5b) (Mao *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2019).

Figura 5 - Ilustração dos processos fotoeletroquímicos envolvidos em sistemas PEC: a) fotocorrente anódica e b) fotocorrente catódica.



Fonte: Elaborada pela autora (2025).

2.5 Técnicas de caracterização de materiais

As cerâmicas sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas por meio de técnicas complementares para investigação de suas propriedades estruturais, morfologia e desempenho eletroquímico. Foram empregadas as seguintes metodologias: difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

2.5.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (XRD, do inglês X-Ray Diffraction) constitui uma técnica analítica fundamental para a caracterização estrutural de materiais cristalinos. Sua principal aplicação reside na determinação precisa de parâmetros de rede, como constantes reticulares e ângulos interaxiais, informações essenciais para elucidar os mecanismos de crescimento cristalino e a natureza de defeitos na estrutura do material (Ali; Chiang; Santos, 2022).

A técnica permite investigar transições de fase e alterações estruturais induzidas por diversas condições externas (temperatura, pressão), fornecendo evidências fundamentais sobre propriedades macroscópicas do material, incluindo

sua resistência mecânica e estabilidade termodinâmica (Nicholas; Mowat; Nicholas, 2025).

O paradigma tradicional de análise de dados de DRX baseia-se na comparação das características dos picos de difração, notadamente sua posição angular (2θ) e intensidade relativa com padrões de referência contidos em bancos de dados cristalográficos consagrados, como o mantido pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD).

A identificação inequívoca das fases presentes por meio desse método exige, contudo, um domínio profundo de princípios cristalográficos e significativa expertise na interpretação de padrões de difração (Zhao *et al.*, 2023).

É amplamente reconhecido que heterogeneidades microestruturais, desde defeitos atômicos (vacâncias) até defeitos macroscópicos (trincas), influenciam decisivamente as propriedades do material. Portanto, técnicas avançadas de imagem são ferramentas indispensáveis para correlacionar quantitativamente a microestrutura com o comportamento macroscópico (Omori *et al.*, 2023).

A DRX é uma das técnicas mais consolidadas para a análise estrutural de materiais sólidos, pois permite identificar a organização atômica e correlacionar características cristalinas com propriedades funcionais. Os picos no padrão DRX atendem à condição de Bragg e estão relacionados aos espaçamentos interplanares.

Quando um feixe monocromático de raios X incide sobre um material, a interação com os elétrons dos átomos produz espalhamentos em múltiplas direções. A ocorrência de interferência construtiva entre essas ondas gera o fenômeno de difração, diretamente associado ao arranjo periódico dos átomos no retículo cristalino.

A relação entre o comprimento de onda da radiação, o espaçamento interplanar e o ângulo de difração é descrita pela Lei de Bragg, cuja expressão fundamental é $n\lambda = 2d \sin\theta$, que estabelece a condição necessária para a observação dos picos no difratograma (Cullity; Stock, 2014).

O padrão obtido pela DRX fornece informações complementares: a posição dos picos está relacionada aos parâmetros de rede da célula unitária, a intensidade reflete a distribuição eletrônica e a largura dos picos pode indicar a presença de tensões internas, defeitos estruturais ou o tamanho nanométrico dos cristalitos (Lee, 2016).

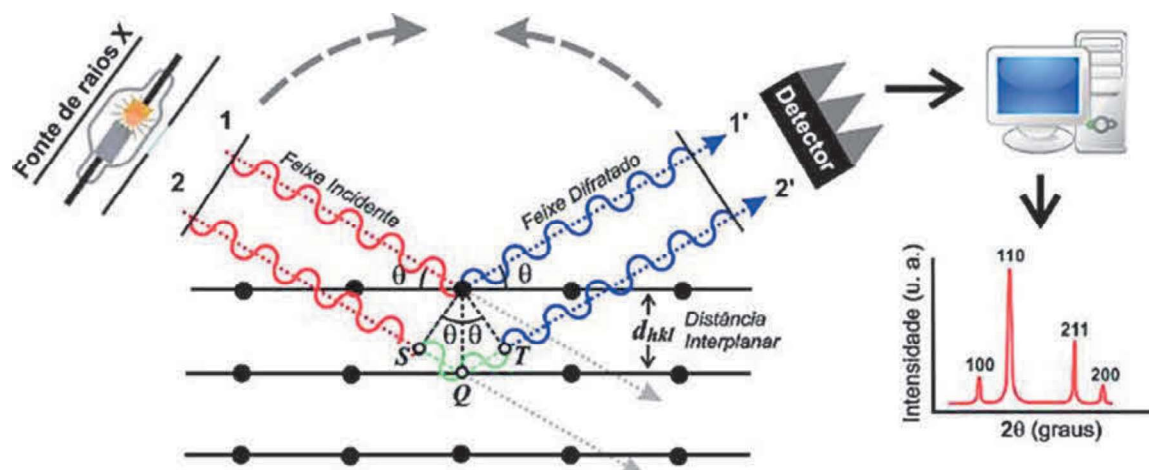
Assim, materiais cristalinos apresentam múltiplos picos bem definidos, enquanto materiais amorfos mostram apenas um halo difuso, decorrente da ausência de periodicidade de longo alcance (Lamas *et al.*, 2017).

Na prática, a DRX é amplamente utilizada para a identificação de fases, determinação do grau de cristalinidade e estudo de transformações estruturais induzidas por diferentes processos de síntese ou tratamento térmico. Dessa forma, além de ser uma técnica qualitativa na identificação de compostos cristalinos, também constitui ferramenta quantitativa na avaliação da ordem estrutural e da estabilidade de materiais funcionais, desempenhando papel essencial no desenvolvimento de novos semicondutores, catalisadores e sistemas de detecção fotoeletroquímica (Ali; Chiang; Santos, 2022).

A Figura 6 ilustra o princípio da difração de raios X. Nela observa-se que, ao incidir sobre planos cristalinos regularmente espaçados por uma distância d , o feixe de raios X é parcialmente refletido.

O ângulo de incidência (θ) é igual ao ângulo de reflexão, e a diferença de caminho entre os feixes refletidos adjacentes é de $2d \sin \theta$. Essa diferença gera padrões de interferência que podem ser construtivos ou destrutivos. A condição de difração é satisfeita quando $n\lambda = 2d \sin \theta$, resultando na formação dos picos característicos que permitem identificar a estrutura cristalina do material.

Figura 6 - Esquema do fenômeno de difração de raios X.



Fonte: Adaptado de Ali *et al.* (2022).

A preparação de amostras para análise por difração de raios X requer que o material seja reduzido a um pó fino (< 100 mesh) por meio de moagem manual ou

mecânica, evitando-se, porém, a moagem excessiva para prevenir danos à estrutura cristalina, como perda de cristalinidade ou transições de fase.

É igualmente importante controlar o aquecimento durante o processo. A espessura da amostra compactada é um parâmetro essencial, especialmente para compostos leves (como orgânicos), para evitar a transmissão dos raios X e a consequente difração no suporte (Kasahara; Kimura, 2013).

A superfície da amostra deve apresentar homogeneidade e planaridade, com nivelamento preciso em relação ao suporte. Irregularidades superficiais podem gerar picos espúrios em baixos ângulos, afetando a identificação de fases e a quantificação de intensidades.

Amostras com altura incorreta provocam deslocamentos angulares sistemáticos, cuja magnitude depende do desnível e da geometria do goniômetro (Hulbert; Kriven, 2023).

2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR teve suas origens no século XVII, sendo inicialmente utilizada para a identificação qualitativa de compostos orgânicos. Seu desenvolvimento foi decisivamente impulsionado pelo método matemático desenvolvido por J. B. J. Fourier no século XIX, que permitiu superar limitações iniciais e consolidar sua aplicação prática.

Com o avanço da tecnologia computacional, tornou-se possível integrar espectrofotômetros a sistemas modernos de processamento de dados, ampliando significativamente o alcance da técnica (Hashimoto *et al.*, 2024).

O primeiro espectro obtido por transformada de Fourier foi produzido apenas no final da década de 1940, utilizando a configuração do interferômetro de Michelson. Nas duas décadas seguintes, o desenvolvimento da primeira geração de espectrômetros FTIR de baixo custo consolidou a técnica, ampliando seu interesse e aplicação comercial (Velasco *et al.*, 2014).

Do ponto de vista conceitual, a FTIR baseia-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas em frequências específicas, correspondentes aos modos vibracionais de suas ligações químicas. O espectro resultante funciona como uma impressão digital molecular, permitindo a identificação e caracterização de diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas.

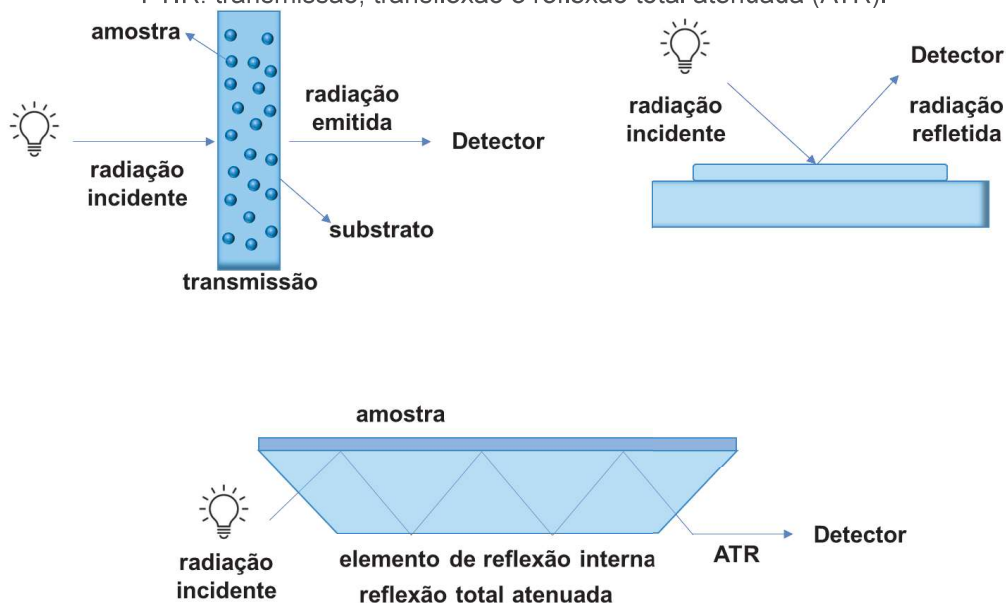
Isso ocorre porque grupos funcionais, responsáveis pelas principais propriedades químicas dos compostos, apresentam bandas de absorção em faixas características de número de onda, independentemente da molécula em que estejam inseridos (Smith, 2011).

A análise dessas bandas possibilita correlacionar diretamente a estrutura do material com sua resposta espectral, tornando a técnica altamente versátil, especialmente na região do infravermelho médio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), a mais empregada em aplicações químicas (Smith, 2011).

Essa abordagem permite a avaliação de uma ampla gama de materiais, incluindo biomoléculas como lipopolissacarídeos, lipídios, carboidratos, ácidos nucleicos e proteínas, bem como outros compostos orgânicos e inorgânicos que apresentam ligações químicas com modos vibracionais ativos (Kassem *et al.*, 2023).

O método pode ser aplicado por diferentes modos de medição, destacando-se a transmissão, a transflexão e a reflexão total atenuada (ATR), conforme mostrado na Figura 7. A escolha da configuração mais adequada depende das características da amostra e de seu comportamento frente à absorção da radiação, o que influencia diretamente a qualidade e a representatividade dos espectros obtidos (Al-Kelani; Buthelezi, 2024).

Figura 7 - Esquema representativo das três principais técnicas de aquisição espectroscópica por FTIR: transmissão, transflexão e reflexão total atenuada (ATR).



Fonte: Adaptada de Al-Kelani e Buthelezi (2024).

Cada técnica apresenta vantagens e limitações específicas, de modo que a seleção criteriosa do método, aliada à adequação da fonte de radiação e do detector, é uma etapa fundamental para garantir a confiabilidade das análises (Pasieczna-Patkowska; Cichy; Flieger, 2025).

No modo de transmissão (TS), a radiação atravessa diretamente a amostra depositada sobre um substrato transparente antes de atingir o detector, permitindo correlacionar as frequências das bandas e suas intensidades às propriedades físico-químicas do material (Pasieczna-Patkowska; Cichy; Flieger, 2025).

Esta abordagem fornece espectros de alta qualidade, com elevada reprodutibilidade e adequada relação sinal-ruído, sendo amplamente empregado em análises qualitativas e semiquantitativas. Entretanto, apresenta limitações relacionadas ao preparo da amostra, que geralmente requer a formação de pastilhas prensadas a partir da mistura do material em pó com brometo de potássio (KBr).

Esse método de preparo, além de trabalhoso e suscetível à contaminação, pode comprometer a integridade estrutural do material e introduzir interferências, como bandas de absorção associadas à umidade do KBr, além de dificultar a análise de amostras opacas ou de composição complexa, como materiais vegetais e carbonáceos. Nesses casos, técnicas alternativas podem ser mais adequadas (Pasieczna-Patkowska; Cichy; Flieger, 2025).

A transfleção combina os princípios de transmissão e reflexão, de modo que a radiação atravessa a amostra, reflete em um substrato refletor e atravessa novamente o material antes de ser detectada.

Essa geometria duplica a interação da radiação com a amostra, aumentando a absorbância e permitindo a utilização de menores quantidades de material, com espessuras típicas de 1 a 10 μm , sendo especialmente útil quando há limitação de amostra ou de material disponível (Staniszewska-Slezak *et al.*, 2015).

A técnica de espectroscopia ATR-FTIR fundamenta-se no fenômeno da reflexão interna total. Quando o feixe de radiação incide sobre um cristal de alto índice de refração, como diamante, germânio, silício ou seleneto de zinco (ZnSe), em ângulo superior ao ângulo crítico, ocorre reflexão interna na interface cristal-amostra.

Nesse processo, gera-se uma onda evanescente que penetra superficialmente no material, com profundidade típica de 1 a 2 μm , permitindo absorção seletiva da radiação de acordo com as características químicas da amostra (Smith, 2011).

A profundidade de penetração depende do comprimento de onda, do ângulo de incidência e do tipo de cristal, fatores que influenciam a intensidade e a posição relativa das bandas. Entre as principais vantagens desta técnica estão a independência em relação à espessura da amostra, a aplicabilidade a materiais altamente absorventes e a eliminação da necessidade de um preparo de amostra complexo, tornando o método mais prático que os modos de transmissão e transfleção (Chia *et al.*, 2012).

A espectroscopia ATR-FTIR apresenta caráter não destrutivo e ampla aplicabilidade, abrangendo sólidos, líquidos, pós e superfícies planas (Chia *et al.*, 2012). Embora seja sensível às condições de contato entre amostra e cristal, o ATR pode ser configurado em reflexão única, adequada para análises de rotina, ou em múltiplas reflexões, que aumentam a sensibilidade em amostras de baixa concentração ou espessura reduzida, como filmes finos (Chia *et al.*, 2012).

Por fim, a técnica permite a discriminação de células, tecidos e fluidos biológicos a partir de suas assinaturas espectrais, que refletem aspectos conformacionais e estruturais de sua composição química.

O método apresenta ainda elevado potencial como ferramenta diagnóstica, podendo auxiliar na identificação e diferenciação de distintas patologias, bem como no monitoramento da progressão de doenças associadas a alterações biomoleculares (Martin *et al.*, 2017).

2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV consolidou-se como uma das ferramentas mais versáteis para análise microestrutural de materiais sólidos. Seu conceito inicial foi proposto por Knoll em 1935, seguido pela construção de versões experimentais por Manfred von Ardenne e Vladimir Kosma Zworykin, que pavimentaram o caminho para o uso de elétrons secundários na geração de contraste topográfico (Dedavid *et al.*, 2007).

Os avanços posteriores no sistema de detecção, especialmente com a contribuição de Thomas Eugene Everhart e Richard F. M. Thornley, possibilitaram imagens de maior qualidade e resolução. A partir do primeiro modelo comercial lançado em 1965, o MEV passou por contínuos aprimoramentos, incorporando sistemas digitais, modos de baixo vácuo e aplicações voltadas tanto à pesquisa quanto ao controle de qualidade industrial (Dedavid *et al.*, 2007).

O MEV é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização morfológica de superfícies em escala micro e nanométrica, destacando-se pela alta resolução, grande profundidade de campo e por exigir um preparo de amostras relativamente simples em comparação à Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Honda; Takaki; Kang, 2023).

Além da análise topográfica, o MEV possibilita a obtenção de informações sobre composição química, estrutura cristalina e, em determinadas condições, propriedades elétricas da superfície, especialmente quando associado a detectores complementares (Ali; Zhang; Santos, 2023).

O princípio de funcionamento baseia-se na interação de um feixe de elétrons acelerados, tipicamente entre 1 e 40 Quiloelétron-volt (keV), com a superfície da amostra, produzindo diferentes sinais detectáveis.

A escolha da voltagem de aceleração deve ser cuidadosamente ajustada, pois valores mais baixos promovem interações superficiais, úteis para observar detalhes morfológicos finos, enquanto energias mais elevadas aumentam a profundidade de penetração, podendo atingir a escala micrométrica e comprometer informações de interesse superficial (Ali; Zhang; Santos, 2023; Vernon-Parry, 2000).

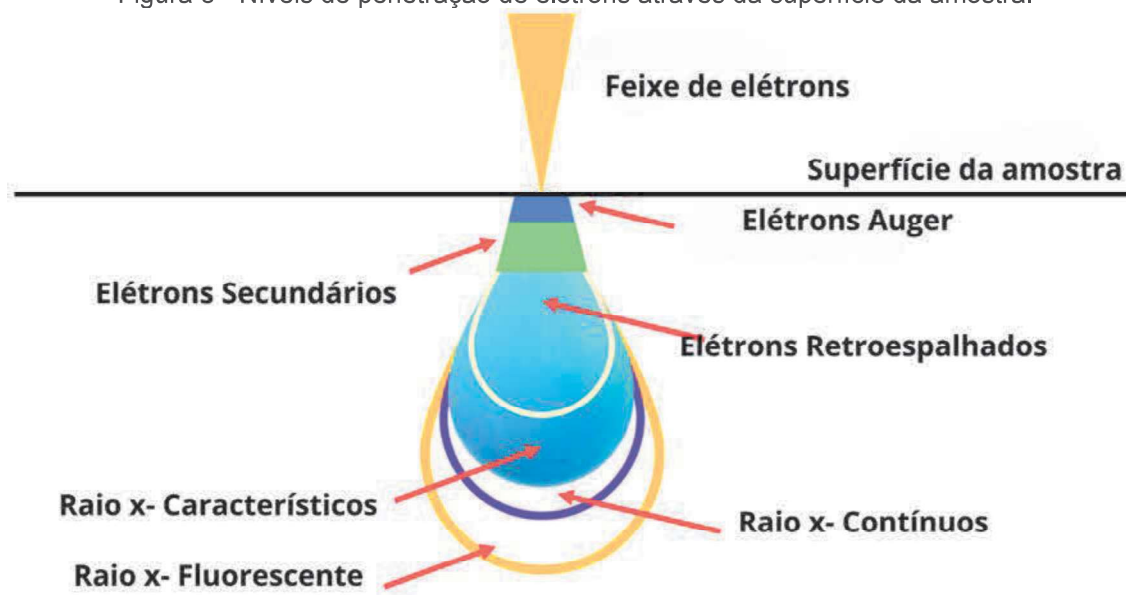
O feixe eletrônico é gerado em canhões específicos, cuja seleção depende da aplicação. Entre os mais comuns estão: (I) o filamento de tungstênio, de baixo custo e uso difundido (Li, H.; Li, J.; Gu, 2005); (II) o hexaboreto de lantânio (LaB_6), que apresenta maior intensidade de corrente e maior durabilidade (Kowalczyk *et al.*, 2014); e (III) os canhões de emissão de campo (FEG), capazes de produzir feixes mais brilhantes e estáveis, permitindo atingir resolução subnanométrica (Hartmann *et al.*, 2021).

Após a emissão, o feixe é focalizado por lentes eletromagnéticas e varrido sobre a superfície, interagindo com o material em um volume de penetração de formato aproximadamente elipsoidal, cujo tamanho depende da energia aplicada e da composição atômica da amostra (Vernon-Parry, 2000).

Dessas interações, resultam diferentes sinais, entre os quais se destacam: (I) os elétrons secundários (SE), provenientes das camadas mais superficiais e responsáveis por fornecer informações detalhadas da topografia da superfície; (II) os elétrons retroespalhados (BSE), originados de interações elásticas em regiões mais profundas e sensíveis ao número atômico médio, permitindo obter informações sobre sua composição e estrutura; (III) os raios X característicos, empregados em análises

químicas elementares por espectroscopia de energia dispersiva (EDS); e (IV) elétrons Auger, úteis em análises de composição superficial (Vernon-Parry, 2000). A representação esquemática dos sinais e do volume de interação pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 - Níveis de penetração de elétrons através da superfície da amostra.



Fonte: Ali, Zhang e Santos (2023).

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV permite a identificação química qualitativa e estimativa semiquantitativa da composição elementar de uma amostra. Por tratar-se de uma técnica de análise superficial, os valores obtidos representam aproximações das concentrações elementares na região analisada, não constituindo medições exatas da composição global do material.

Para otimizar a confiabilidade dos resultados, é fundamental uma preparação adequada da amostra, sendo que superfícies planas e bem polidas favorecem a obtenção de dados semiquantitativos mais consistentes (Ali *et al.*, 2020).

A integração da EDS aos sistemas modernos de MEV representa um avanço significativo, permitindo análises químicas simultâneas à aquisição de imagens e uma correlação mais precisa entre morfologia e composição (Goldstein *et al.*, 2018).

Complementarmente à análise química, a imagem de elétrons retroespalhados (BSE) fornece informações valiosas sobre a distribuição elementar na superfície. Nesta modalidade, elementos com maior número atômico aparecem

mais brilhantes, enquanto os de menor número atômico apresentam contraste mais escuro, possibilitando a distinção de fases e a identificação de heterogeneidades composicionais.

As imagens BSE podem ainda revelar aspectos texturais e de rugosidade superficial que, por vezes, não são evidentes nas imagens de elétrons secundários (Ali; Zhang; Santos, 2023). A versatilidade do MEV estende-se a diferentes configurações operacionais, incluindo os modos convencional em alto vácuo, baixo vácuo e ambiental. A escolha do modo adequado depende da natureza da amostra e das condições experimentais, ampliando significativamente o espectro de materiais que podem ser analisados sem preparo extensivo (Ali; Zhang; Santos, 2023).

Quanto aos parâmetros de imageamento, a resolução final é determinada por múltiplos fatores, sendo os mais relevantes a tensão de aceleração dos elétrons, a corrente do feixe e a distância de trabalho. A corrente do feixe, diretamente relacionada ao diâmetro da sonda, exerce papel crucial: correntes maiores geram feixes mais largos, reduzindo a resolução.

A distância de trabalho, definida como o espaço entre a amostra e a lente objetiva, também influencia significativamente a qualidade da imagem: distâncias menores favorecem melhor resolução, enquanto distâncias maiores aumentam a profundidade de campo (Dedavid *et al.*, 2007).

Um aspecto crucial frequentemente subestimado é que mesmo quando o feixe possui diâmetro de apenas alguns nanômetros, os elétrons sofrem espalhamento ao interagir com a amostra, ampliando a região efetiva de interação.

Consequentemente, a resolução final da imagem é determinada principalmente pelo tamanho da área de onde se originam os sinais detectados, e não exclusivamente pelo diâmetro do feixe incidente. Esta limitação define a capacidade resolutive final do equipamento (Dedavid *et al.*, 2007).

A ampliação no MEV, controlada eletronicamente, permite variações desde visões gerais até análises detalhadas de microestruturas, conferindo à técnica grande versatilidade na caracterização de metais, polímeros, biomateriais e minerais (Ramakokovhu *et al.*, 2020).

2.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS é uma técnica de grande relevância para o estudo de sistemas eletroquímicos, pois permite investigar os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito a partir da aplicação de um sinal de corrente alternada (CA) e da análise da resposta elétrica resultante.

Nos experimentos mais comuns, aplica-se ao eletrodo de trabalho (WE) um potencial oscilatório e registra-se a corrente correspondente em diferentes frequências. Em alternativa, pode-se aplicar uma corrente controlada e monitorar a variação do potencial.

Em ambos os casos, o potenciostato processa simultaneamente os sinais de corrente e potencial, gerando um conjunto de valores de impedância para cada frequência. A representação gráfica dessa relação é denominada espectro de impedância, que constitui a base para a interpretação detalhada dos processos eletroquímicos (Canales, 2022).

O conceito central da EIS é a impedância (Z), definida como a oposição que um sistema oferece à passagem de corrente elétrica alternada. Em sistemas de corrente contínua (CC), a relação entre potencial (E) e corrente (I) é descrita pela Lei de Ohm ($E = R \cdot I$), em que a resistência (R) é um valor constante, independente da frequência.

Já em corrente alternada, essa relação é expressa como $E = Z \cdot I$, e a impedância passa a depender da frequência do sinal aplicado. Nessa condição, a resistência deixa de ser suficiente para caracterizar o sistema, sendo necessário recorrer ao conceito generalizado de impedância.

Diferentemente da resistência, a impedância é um número complexo que possui duas componentes: uma real, associada à resistência ôhmica (perdas por dissipação de energia em forma de calor), e outra imaginária, relacionada a processos de armazenamento e liberação de energia, característicos de elementos capacitivos e indutivos (Lazanas; Prodromidis, 2023; Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

Essa abordagem permite descrever o comportamento eletroquímico em termos de componentes de circuito equivalente, tais como resistências, capacitâncias e indutâncias, que representam diferentes fenômenos físico-químicos do sistema.

Ao traduzir esses fenômenos em parâmetros elétricos, a EIS facilita a utilização de modelos de circuito equivalente para interpretar processos como

transferência de carga, transporte de massa e armazenamento de energia (Ribeiro; Souza; Abrantes, 2015).

Para visualizar esses resultados, empregam-se representações gráficas específicas. O diagrama de Nyquist relaciona a componente real da impedância no eixo x e a componente imaginária no eixo y, fornecendo informações sobre resistências, capacitâncias e indutâncias.

O diagrama de Bode apresenta a magnitude da impedância e o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência, sendo utilizado para analisar como o sistema responde a diferentes regimes temporais (Ribeiro; Souza; Abrantes, 2015).

De modo geral, os diagramas de Nyquist são mais empregados na análise de processos resistivos, enquanto os diagramas de Bode são amplamente utilizados para investigar comportamentos capacitivos (Lazanas; Prodromidis, 2023).

A partir dessas representações, a impedância total de um circuito pode ser obtida pela soma das contribuições individuais de cada elemento, generalizando a Lei de Ohm para o domínio da impedância.

Assim, é possível calcular a resposta global de um sistema composto por múltiplos componentes, considerando simultaneamente as diferentes contribuições resistivas, capacitivas e, em certos casos, também indutivas, estas últimas frequentemente associadas a fenômenos de adsorção ou relaxação na interface eletrodo/eletrólito (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

Um aspecto importante da impedância é sua representação como número complexo, que não apenas quantifica a oposição ao fluxo de corrente, mas também revela o desfasamento (ângulo de fase) entre o potencial aplicado e a corrente resultante.

Esse parâmetro é crucial para compreender a cinética de reações eletroquímicas, os mecanismos de transferência de carga e os processos difusionais que ocorrem nos eletrodos e no eletrólito (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

No entanto, para que os resultados sejam válidos, é necessário garantir condições fundamentais: a corrente deve ser exclusivamente decorrente do sinal aplicado, o sistema precisa permanecer estável durante a medição e a relação entre a frequência de estímulo e de resposta deve ser consistente.

A confiabilidade dessas condições pode ser verificada por meio do teste de Kramers–Kronig, que assegura a consistência e a validade dos dados experimentais (Lazanas; Prodromidis, 2023).

Do ponto de vista experimental, a EIS pode ser realizada de duas formas: no modo potenciostático, em que se aplica um potencial e mede-se a corrente, ou no modo galvanostático, em que a corrente é controlada e a variação de potencial é registrada (Lazanas; Prodromidis, 2023).

Independentemente do modo adotado, a configuração requer equipamentos essenciais como potenciostato ou galvanostato, um analisador de resposta em frequência (FRA), cabos de conexão e a célula eletroquímica (Allahar; Su; Bierwagen, 2010).

O FRA é responsável por garantir que o sinal aplicado seja senoidal e por separar os componentes reais e imaginários da resposta. Contudo, limitações experimentais devem ser consideradas, como a faixa restrita de frequências (geralmente entre 1 milihertz (mHz) e 1 Megahertz (MHz)), a influência da qualidade e disposição dos cabos e possíveis resistências de contato, que podem introduzir ruídos e distorções.

Dessa forma, cuidados específicos na montagem do experimento são indispensáveis para assegurar a validade da análise (Allahar; Su; Bierwagen, 2010). A interpretação dos resultados, portanto, depende da escolha adequada das representações gráficas.

O diagrama de Nyquist, ao evidenciar resistências e processos associados à capacitância e à indutância, complementa-se com o diagrama de Bode, que revela a relação entre frequência, magnitude da impedância e ângulo de fase. A combinação dessas representações oferece uma visão abrangente do comportamento eletroquímico, permitindo identificar processos em diferentes escalas temporais e de transporte (Randviir; Banks, 2022).

Por sua versatilidade, a EIS tem sido amplamente aplicada em diversas áreas da eletroquímica. Em biossensores, a técnica é utilizada para detectar microrganismos e biomoléculas com potencial diagnóstico (Randviir; Banks, 2022). Em corrosão, auxilia na avaliação da integridade de revestimentos e na compreensão dos mecanismos corrosivos (Mansfeld, 1990).

Em células a combustível, contribui para otimizar o desempenho eletroquímico, e em baterias, fornece informações sobre os processos de carga, descarga e degradação. Esses exemplos consolidam a EIS como uma ferramenta multidisciplinar, capaz de integrar experimentação e modelagem teórica para a compreensão aprofundada de sistemas eletroquímicos complexos.

3 OBJETIVOS

3.1 Gral

Desenvolver uma plataforma fotoeletroquímica sensível e seletiva baseada no compósito $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$, para a detecção de 2-(3,4-di-hidroxifenil) etilamina (DFE) em amostras de plasma artificial.

3.2 Específicos

- a) Sintetizar os materiais SrZrO_3 e BaZrO_3 e caracterizá-los mediante as técnicas de DRX, MEV/EDS, FTIR e EIS.
- b) Investigar o comportamento fotoeletroquímico do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ frente a DFE.
- c) Avaliar e otimizar os parâmetros experimentais e operacionais frente as respostas do sensor fotoeletroquímico;
- d) Realizar a caracterização analítica do sensor proposto;
- e) Aplicar o sensor desenvolvido em amostras de plasma artificial.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Todos os reagentes empregados são de grau analítico e foram utilizados sem etapas adicionais de purificação. Os sais precursores empregados na síntese das perovskitas, como nitrato de bário $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$, nitrato de estrôncio $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ e nitrato de zircônio pentahidratado $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ apresentam pureza $\geq 99\%$, conforme especificação dos fabricantes.

Todas as soluções foram preparadas com água destilada. O nitrato de bário foi obtido da Dinâmica Química (Indaiatuba, São Paulo, Brasil), o nitrato de zircônio pentahidratado da INLAB (São Paulo, Brasil), o nitrato de estrôncio (Synth) e a ureia da Neon (Suzano, São Paulo, Brasil). DFE, sacarose, glicose, frutose, ácido ascórbico, cloreto de magnésio, ácido 2-[4-(2-hidroxietil)piperazina-1-il]etanossulfônico (HEPES), ácido acético (CH_3COOH), hidróxido de sódio (NaOH), sulfito de sódio, ácido cítrico e cloreto de potássio foram obtidos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Fosfato de sódio monobásico, cloreto de sódio, ácido bórico (H_3BO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de potássio, cloreto de magnésio, cloreto de cálcio, sulfato de sódio, fosfato de sódio dibásico anidro e bicarbonato de sódio foram obtidos da Isofar (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil).

4.2 Síntese de BaZrO_3 e SrZrO_3

A síntese foi calculada para a obtenção de aproximadamente 0,500 g da fase perovskita do tipo ABO_3 . As massas dos nitratos metálicos precursores foram determinadas com base na estequiometria da fase desejada, respeitando a razão molar 1:1 entre os cátions A^{2+} (Ba^{2+} ou Sr^{2+}) e Zr^4 . Pós de BaZrO_3 e SrZrO_3 foram sintetizados por combustão assistida por micro-ondas, seguindo procedimentos estabelecidos para a síntese de óxidos do tipo perovskita (Figueredo *et al.*, 2018) e baseados nos princípios gerais da química de explosivos e propelentes (Jain; Adiga; Verneker, 1981).

As sínteses foram realizadas repetidas vezes, em condições experimentais idênticas, com o objetivo de avaliar a confiabilidade do método, tendo sido observada

boa reprodutibilidade tanto na obtenção das fases perovskitas quanto nas respostas fotoeletroquímicas associadas aos materiais sintetizados.

Para a síntese de BaZrO_3 , utilizou-se 0,4773 g de nitrato de bário $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$, 0,7840 g de nitrato de zircônio pentaidratado $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ e 0,5484 g de ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$. Para o SrZrO_3 , empregou-se 0,4712 g de nitrato de estrôncio $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, 0,9558 g de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,6686 g de ureia.

Os precursores (nitratos e ureia) foram dissolvidos em 12 mL de água destilada e aquecidos a 60 °C até completa dissolução. As soluções resultantes foram então submetidas à combustão em forno de micro-ondas adaptado (2,45 GHz, 900 W) por menos de 5 minutos, até a conclusão da reação.

Visando à uniformização da fase cristalina, os sólidos obtidos foram calcinados a 900 °C por 3 horas em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, conforme ilustrado na Figura 9.

A quantidade de ureia utilizada na síntese foi determinada com base no método do balanço redox aplicado a reações de combustão, conforme proposto por Jain, Adiga e Verneker (1981). Nesse método, os nitratos metálicos atuam como agentes oxidantes, enquanto a ureia desempenha o papel de combustível, sendo responsável pela liberação de energia térmica necessária para a autoignição e formação da fase perovskita.

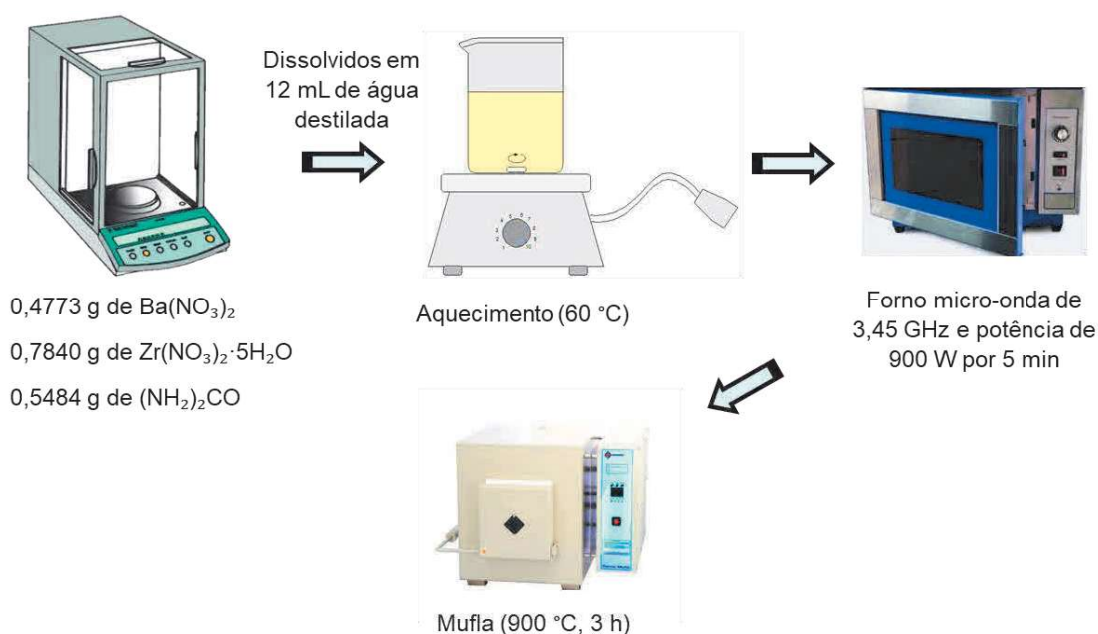
Considerou-se que cada grupo nitrato (NO_3^-) contribui com cinco equivalentes oxidantes, ao passo que a ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ apresenta seis equivalentes redutores. A partir desse balanço, ajustou-se a quantidade de combustível de modo a se obter uma razão estequiométrica oxidante/combustível próxima da unidade.

A massa final de ureia foi então calculada em função do número de mols do óxido desejado, correspondente a uma massa teórica de 0,5 g do produto final, resultando em 0,5484 g de ureia para a síntese do BaZrO_3 e 0,6686 g para a síntese do SrZrO_3 .

O aquecimento por micro-ondas foi utilizado para promover um aquecimento rápido e homogêneo da solução precursora, permitindo uma conversão eficiente da energia eletromagnética em calor em todo o volume da amostra. Esse processo reduz gradientes térmicos, acelera as reações químicas, melhora a homogeneização dos cátions e diminui o tempo total de síntese em comparação ao aquecimento convencional.

O procedimento experimental envolveu um duplo tratamento térmico, consistindo inicialmente na combustão assistida por micro-ondas, responsável pela rápida formação do precursor cerâmico, seguida de uma etapa de calcinação em forno mufla. Essa etapa adicional foi necessária para promover a completa decomposição de resíduos orgânicos e espécies nitrato remanescentes, bem como favorecer o rearranjo estrutural e a cristalização da fase perovskita BaZrO_3 e SrZrO_3 (Thostenson; Chou, 1999).

Figura 9 - Representação esquemática da síntese de SrZrO_3 e BaZrO_3 .



Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

4.3 Caracterizações e medidas eletroquímicas

Para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais utilizados na construção da plataforma PEC, análises de DRX foram realizadas usando um difratômetro SHIMADZU XRD-6100 equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a 30 kV e 30 mA.

As medições foram conduzidas em uma faixa angular de $10 - 80^\circ$ (2θ) com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} e um tamanho de passo de $0,02^\circ$. A quantificação de fase, os parâmetros de rede e outras propriedades microestruturais foram determinados por meio do refinamento de Rietveld usando o software *General*

Structure Analysis System (GSAS 2). O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 1) (Huerta-Flores *et al.*, 2015).

$$D_{HKL} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde D_{HKL} é o tamanho do cristalito na direção HKL, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X, β é o fator de alargamento instrumental e θ é o ângulo de Bragg correspondente a cada pico de difração.

A FTIR foi empregada para analisar as ligações químicas e os grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. Os espectros foram adquiridos utilizando um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na faixa de 400 - 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas como pastilhas de KBr (concentração de amostra de 1%) para garantir a detecção ideal do sinal.

Análises morfológicas e composicionais foram realizadas por MEV e EDS. As imagens de MEV foram obtidas com um detector Zeiss EVO HD, enquanto as medições de EDS foram realizadas com um detector Bruker XFLASH 410 para determinar a composição elementar dos materiais.

A camada de ouro foi depositada utilizando um revestidor por pulverização catódica Denton Vacuum DESK IV (40 mA por 1 min) para garantir a condutividade e evitar efeitos de carga. O filme de ouro foi depositado por pulverização catódica em substrato pré-limpo tratado com plasma de O_2 .

Experimentos de EIS foram realizados em PBS (solução tampão fosfato) 0,1 mol L^{-1} na ausência e na presença de 1 mmol L^{-1} de DFE sob iluminação LED em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz.

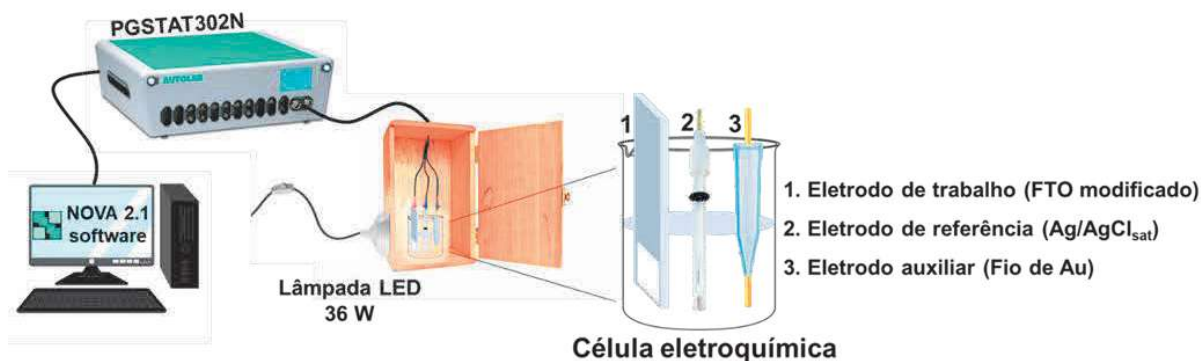
Experimentos eletroquímicos foram realizados à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, utilizando uma configuração de três eletrodos controlada por um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (Metrohm-Autolab) e o software NOVA 2.1.

Para garantir a exposição controlada à luz, a célula eletroquímica foi colocada dentro de uma caixa. Uma lâmpada LED de 36 W serviu como fonte de luz visível para as medições fotoeletroquímicas.

O eletrodo de trabalho consistiu em um substrato de vidro FTO modificado com $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ (5 cm $\times$ 1 cm, com área ativa de 0,7 $\times$ 0,9 cm^2). Um eletrodo saturado de prata/cloreto de prata (AgCl/KCl) foi utilizado como eletrodo de

referência, e um fio de ouro atuou como eletrodo auxiliar. A representação esquemática do sistema fotoeletroquímico está apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática do sistema eletroquímico e fotoeletroquímico.



Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

4.3.1 Preparo do tampão fosfato (PBS)

O PBS 0,1 mol L⁻¹ foi preparado utilizando fosfato de sódio monobásico, dissolvido em água destilada. Para o preparo de 100 mL da solução, foram pesados 1,380 g de fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄), os quais foram dissolvidos em água destilada sob agitação até completa solubilização. Para o ajuste do pH utilizou-se solução de NaOH 10%.

4.4 Construção da plataforma SrZrO₃/BaZrO₃/FTO

Para a construção da plataforma de SrZrO₃/BaZrO₃/FTO, o substrato utilizado foi o FTO, um vidro condutor transparente recoberto por uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (SnO₂:F), adquirido da Sigma-Aldrich. Este material é amplamente empregado em sistemas eletroquímicos e fotoeletroquímicos devido à sua elevada condutividade elétrica, transparência óptica, estabilidade térmica, resistência química e possibilidade de reutilização após procedimentos adequados de limpeza (Chowdhury *et al.*, 2021).

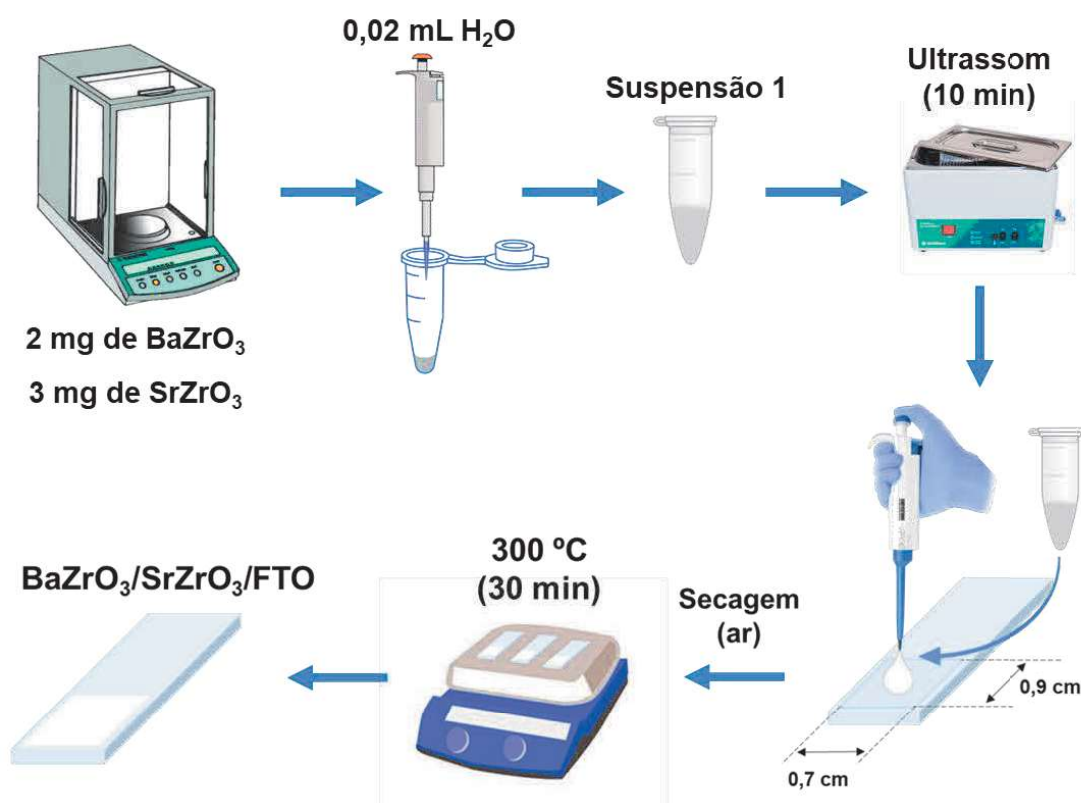
Antes da deposição do material ativo, os substratos FTO foram submetidos a um procedimento de limpeza com o objetivo de remover contaminantes superficiais e possibilitar sua reutilização. Inicialmente, os eletrodos foram lavados com detergente neutro e água destilada.

Em casos nos quais se observou a presença de resíduos persistentes, foi realizado um polimento suave da superfície com alumina, seguido de lavagem abundante com água destilada e secagem à temperatura ambiente.

Para modificar o substrato de FTO, 3,0 mg da amostra contendo SrZrO_3 e 2,0 mg da amostra contendo BaZrO_3 na proporção 3:2 foram misturados em 20 μL de água destilada e, em seguida, homogeneizados em ultrassom por 10 minutos.

Dessa suspensão, 20 μL foram retirados e depositados diretamente na superfície do eletrodo FTO. O eletrodo foi deixado secar à temperatura ambiente por 30 minutos e, em seguida, aquecido em uma chapa quente a 300 °C por 30 minutos, formando assim um filme composto de material $\text{BaZrO}_3/\text{SrZrO}_3$ na superfície FTO (plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$), conforme mostra a Figura 11.

Figura 11 - Construção da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$.



Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

4.5 Preparo das amostras de plasma artificial

As amostras de plasma artificial foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na literatura por Liu *et al.* (2006). A dispersão aquosa foi obtida em água destilada, com a seguinte composição iônica: NaCl (137,5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), KCl

(3,02 mmol·L⁻¹), MgCl₂ (1,52 mmol·L⁻¹), CaCl₂ (2,64 mmol·L⁻¹), Na₂SO₄ (0,51 mmol·L⁻¹), Na₂HPO₄ (0,54 mmol·L⁻¹) e NaHCO₃ (3,87 mmol·L⁻¹). L

Após a preparação, o plasma artificial foi armazenado em um frasco de vidro transparente e mantido refrigerado a aproximadamente 4°C. Cada amostra foi fortificada com uma concentração distinta de DFE (5, 10 e 100 µmol L⁻¹) para posterior análise na célula eletroquímica contendo 5 mL de PBS 0,1 mol. L⁻¹ (pH 7,0).

4.6 Curva analítica

A curva analítica foi construída pela adição sucessiva de alíquotas de soluções estoque de DFE em uma célula eletroquímica contendo inicialmente 5,0 mL de PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Para o cálculo do limite de detecção e limite de quantificação, foram realizadas 10 medidas consecutivas do branco nas mesmas condições experimentais.

As soluções estoque, preparadas pela diluição do analito no mesmo tampão PBS, cobriram uma faixa de concentração de 5×10^{-6} mol L⁻¹ a 1×10^{-2} mol L⁻¹. Adicionando alíquotas variadas dessas soluções à célula, foram obtidas concentrações finais de DFE variando de 0,01 a 500 µmol L⁻¹.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados conforme as seguintes expressões: LD = $3 \times DP/b$ (5) LQ = $10 \times DP/b$ (6)

A avaliação do desempenho do sensor SrZrO₃/BaZrO₃/FTO foi realizada para a determinação de DFE em matriz de plasma artificial, empregando o método de calibração externa, com base na curva analítica construída.

4.7 Manejo de resíduos

A execução dos procedimentos experimentais descritos neste trabalho gerou resíduos líquidos e sólidos, cujo manejo foi conduzido conforme as práticas laboratoriais rotineiras e as diretrizes de segurança do laboratório da Universidade Federal do Maranhão.

Os resíduos aquosos contendo espécies inorgânicas, como íons fosfato (do tampão PBS), nitratos (de precursores das sínteses do (SrZrO₃/BaZrO₃), e espécies iônicas de sódio, potássio, magnésio e cálcio (da composição do plasma artificial),

foram descartados no sistema de esgoto, prática comum para soluções aquosas de baixa toxicidade e concentração iônica moderada. Contudo, é fundamental realizar uma avaliação crítica desse procedimento à luz dos princípios da química verde e do gerenciamento responsável de resíduos (Anastas; Warner, 1998). Especificamente, as soluções contendo 2-(3,4-di-hidroxifenil) etilamina (DFE).

A DFE é uma molécula biologicamente ativa que, mesmo em baixas concentrações, possui o potencial de atuar como disruptor endócrino e afetar o comportamento e a fisiologia de organismos aquáticos se introduzida no ambiente sem tratamento prévio (Franco; Reyes-Resina, Navarro, 2021). Portanto, o descarte direto no sistema de esgoto, embora prática comum em muitos contextos laboratoriais para certas classes de compostos, não representa a prática ideal para moléculas com atividade neuroquímica e hormonal.

O manejo ambientalmente correto desses resíduos deve seguir as recomendações da Agência de Proteção Ambiental (EPA) e das normas brasileiras de gerenciamento de resíduos químicos (ABNT NBR 10004:2004), envolvendo: (i) a segregação dos efluentes contendo DFE e interferentes orgânicos; (ii) um tratamento de degradação prévia, como oxidação química (ex.: com hipoclorito em meio alcalino) ou processo fotocatalítico (Andreozzi *et al.*, 1999); e (iii) a neutralização e posterior destinação por meio de empresa licenciada para tratamento de efluentes químicos.

Em relação aos substratos de FTO, quando não apresentaram mais condutividade elétrica adequada para uso eletroquímico, o descarte foi realizado de acordo com as normas de gerenciamento de resíduos laboratoriais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Por se tratar de um material inorgânico constituído por vidro recoberto por óxido metálico, os substratos foram classificados como resíduo sólido inorgânico e encaminhados para coleta e destinação apropriadas, conforme os procedimentos de segurança adotados pela Universidade Federal do Maranhão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

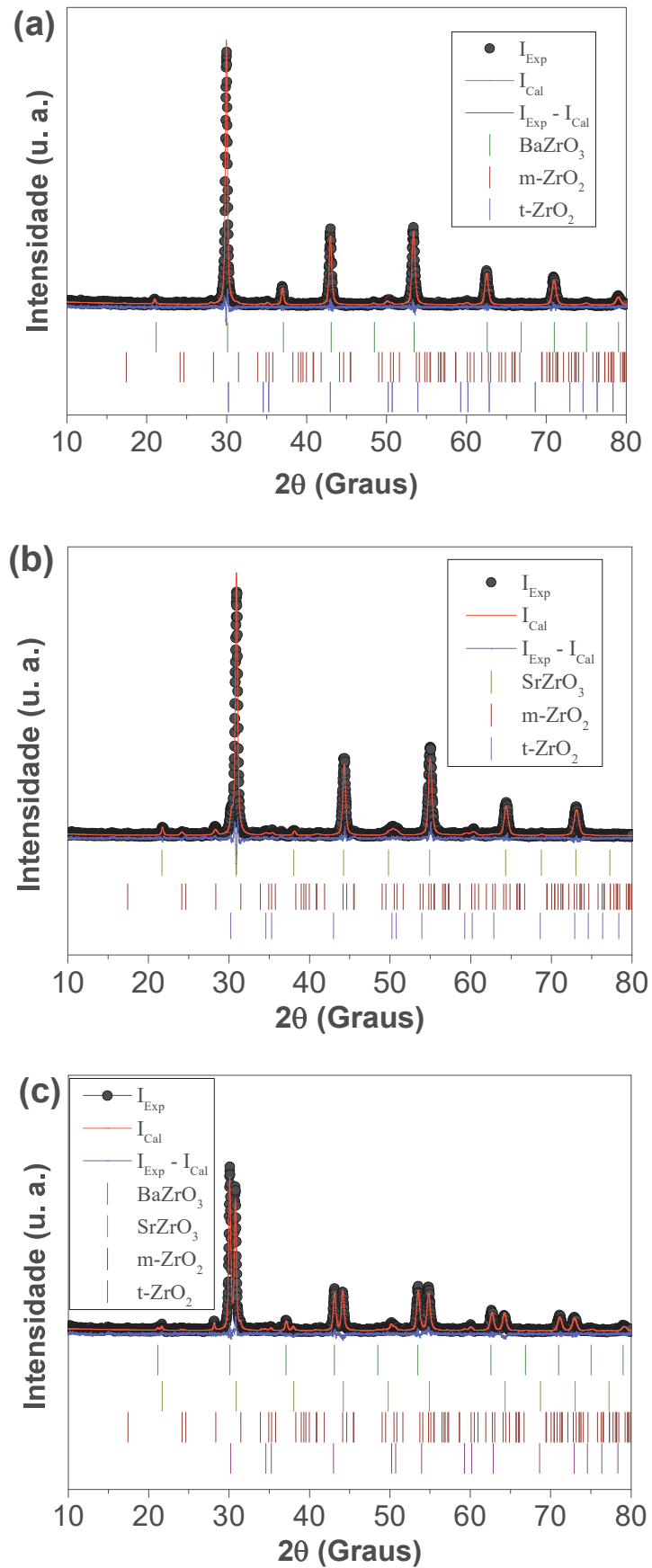
5.1 Caracterização estrutural

Os padrões de difração de raios X obtidos para BaZrO_3 , SrZrO_3 e as amostras baseadas em $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ são apresentados na Figura 12. Os padrões de difração para BaZrO_3 (Figura 12a) e SrZrO_3 (Figura 12b) são consistentes com os dados dos padrões JCPDS 00-006-0399 (BaZrO_3) e 01-075-0467 (SrZrO_3), todos exibem uma estrutura de perovskita cúbica com o grupo espacial Pm-3m .

A análise dos dados de DRX indica que a amostra à base de BaZrO_3 é composta por uma mistura da fase perovskita de BaZrO_3 (JCPDS 00-006-0399) e duas formas de óxido de zircônio: monoclinico (m-ZrO_2) (JCPDS 01-080-0966) e tetragonal (t-ZrO_2) (JCPDS 01-080-0965).

Para identificar as fases presentes e determinar os parâmetros cristalográficos, foi realizado o refinamento de Rietveld, conforme mostrado na Figura 12a e na Tabela 1. O refinamento produziu valores de Qualidade de Ajuste (S) = 1,1 e R_{wp} = 15,3%, que são considerados satisfatório para confirmação de fases. A fase perovskita de zirconato de bário é predominante, com uma fração de fase de 91,4%, enquanto o óxido de zircônio monoclinico e tetragonal constituem 2,4% e 6,2% do sistema, respectivamente. A Tabela 1 também apresenta os valores de tamanho de cristalito obtidos, que indicam que ambas as fases possuem tamanhos nanométricos.

Figura 12 - Padrões de difração de raios X para BaZrO₃ (a), SrZrO₃ (b) e SrZrO₃/BaZrO₃ (c).



Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

Tabela 1 - Parâmetros cristalográficos do refinamento de Rietveld para BaZrO₃ e SrZrO₃.

Fase	Grupo espacial	Experimental				Fração de fase	D (nm)	R _{wp} (%)	S
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)				
BaZrO ₃	Cúbico Pm-3m	4.193(2)	-	-	-	91.4(4)	54(1)		
m-ZrO ₂	Monoclínico P21/c	5.16(2)	5.24(2)	5.28(3)	99.0(1)	2.4(4)	64(2)	15.3	1.1
t-ZrO ₂	Tetragonal P42/nmc	3.600(2)	-	5.185(3)	-	6.2(4)	83(9)		
SrZrO ₃	Cúbico Pm-3m	4.096(1)	-	-	-	84.4(4)	54.8(1)		
m-ZrO ₂	Monoclínico P21/c	5.19(2)	5.227(2)	5.27(2)	98.47(9)	6.9(4)	51(9)	14.9	1.3
t-ZrO ₂	Tetragonal P42/nmc	3.592(1)	-	5.183(2)	-	8.7(3)	51(5)		
BaZrO ₃	Cúbico Pm-3m	4.189(1)	-	-	-	38.2(3)	66(2)		
SrZrO ₃	Cúbico Pm-3m	4.098(1)	-	-	-	48.8(3)	60(1)		
m-ZrO ₂	Monoclínico P21/c	5.149(7)	5.202(3)	5.320(7)	99.16(4)	4.9(3)	68(9)	14.0	1.2
t-ZrO ₂	Tetragonal P42/nmc	3.602(1)	-	5.181(2)	-	8.1(4)	42(1)		

Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

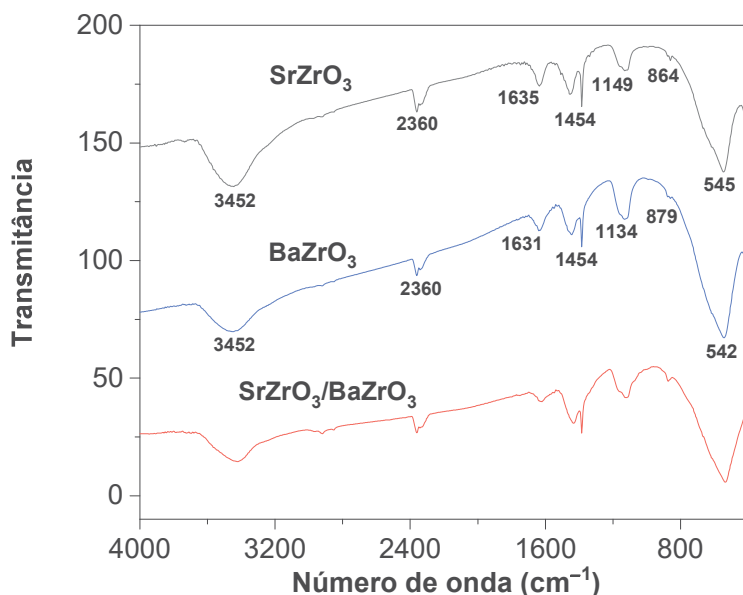
No caso da amostra à base de SrZrO₃, as fases cúbicas SrZrO₃, m-ZrO₂ e t-ZrO₂ foram indexadas. Os parâmetros de qualidade obtidos foram satisfatórios para a confirmação das fases indexadas. Semelhante ao sistema anterior, a fase SrZrO₃ é predominante, representando 84,4% do sistema, enquanto m-ZrO₂ e t-ZrO₂ correspondem a 6,9% e 8,7%, respectivamente. As fases apresentadas nesta amostra possuem tamanhos de cristalito semelhantes.

O padrão de DRX do compósito SrZrO₃/BaZrO₃ (Figura 12c) é caracterizado por picos proeminentes em torno de 32°, 43°, 53°, 62° e 71°, consistentes com os dados de difração das fases cúbicas SrZrO₃ e BaZrO₃ com concentrações de 48,8% e 38,2%, respectivamente. Todos os picos exibem estruturas cristalinas bem definidas, indicando a formação de um compósito com características cristalográficas preservadas. Esta amostra também apresenta as fases m-ZrO₂ e t-ZrO₂ em baixas porcentagens em comparação com as fases de SrZrO₃ e BaZrO₃.

Embora presente em baixas concentrações, o óxido de zircônio no compósito pode desempenhar papel relevante no aprimoramento das propriedades elétricas do sistema, promovendo melhor mobilidade de elétrons e mitigando os processos de recombinação. Esses efeitos, aliados à elevada condutividade térmica do material, contribuem para o aumento da densidade de fotocorrente e para o aprimoramento do desempenho fotoeletroquímico (Qureshi *et al.*, 2023; Shinde *et al.*, 2016).

A Figura 13 mostra os espectros de infravermelho obtidos de 400 a 4000 cm^{-1} para os materiais sintetizados. Os espectros de FTIR obtidos para SrZrO_3 e BaZrO_3 mostram uma banda larga na faixa de 3100–3500 cm^{-1} e uma banda pequena em torno de 1600 cm^{-1} , que foram atribuídas às vibrações de alongamento e flexão dos grupos OH das moléculas de água adsorvidas, respectivamente (Zhang *et al.*, 2017). As bandas em torno de 2360 cm^{-1} observados em cada amostra mencionada podem ser atribuídos ao CO_2 atmosférico (Gnanasekar; Gurusamy; Deivasigamani, 2025; Kashif *et al.*, 2025).

Figura 13 - Espectros de FTIR obtidos para SrZrO_3 , BaZrO_3 e $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$.



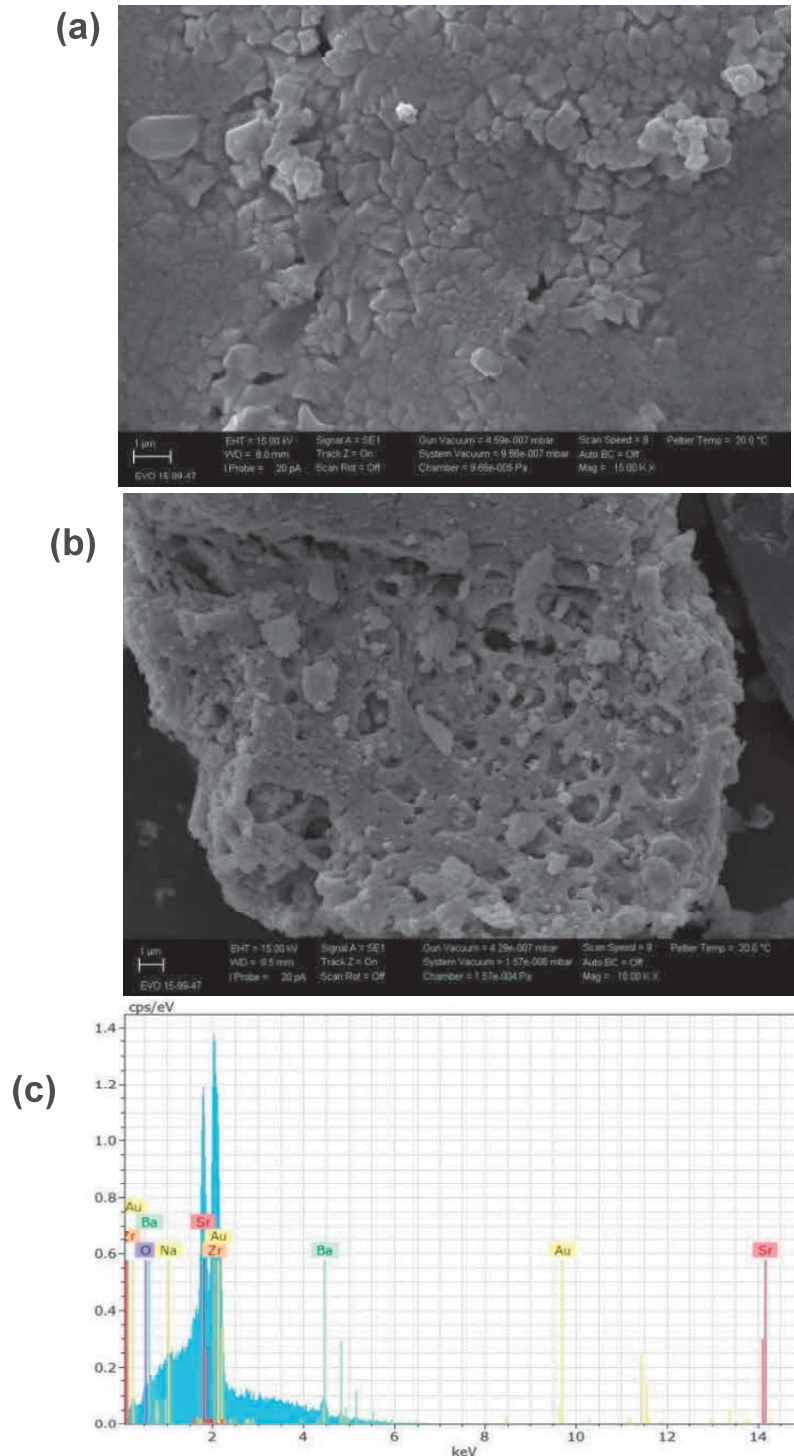
Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

As bandas observadas em torno de 1454 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais de alongamentos envolvendo Ba–O (Gnanasekar; Gurusamy; Deivasigamani, 2025) e Sr–O (Singh; Seshandri, 2023). As bandas em torno de 540 cm^{-1} estão associados aos modos de alongamento Zr–O na zircônia, o que se alinha bem com os resultados de DRX, uma vez que as amostras exibem uma mistura de fases (Gnanasekar; Gurusamy; Deivasigamani, 2025; Zhang *et al.*, 2017). O espectro de FTIR do compósito $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ seguiu a mesma tendência dos materiais individuais, confirmando a presença das fases no compósito.

A morfologia das amostras de BaZrO_3 e $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ foi avaliada por MEV, conforme mostrado na Figura 14. A imagem de MEV do BaZrO_3 (Figura 14a)

mostrou partículas em formato cúbico e outras partículas interconectadas com morfologia irregular. Na imagem de MEV das perovskitas combinadas, $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ (Figura 14b), é possível observar partículas de SrZrO_3 distribuídas em placas de BaZrO_3 .

Figura 14 - Imagens MEV da perovskita cerâmica (a) BaZrO_3 e (b) $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$. (c) Espectro EDS de $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$.



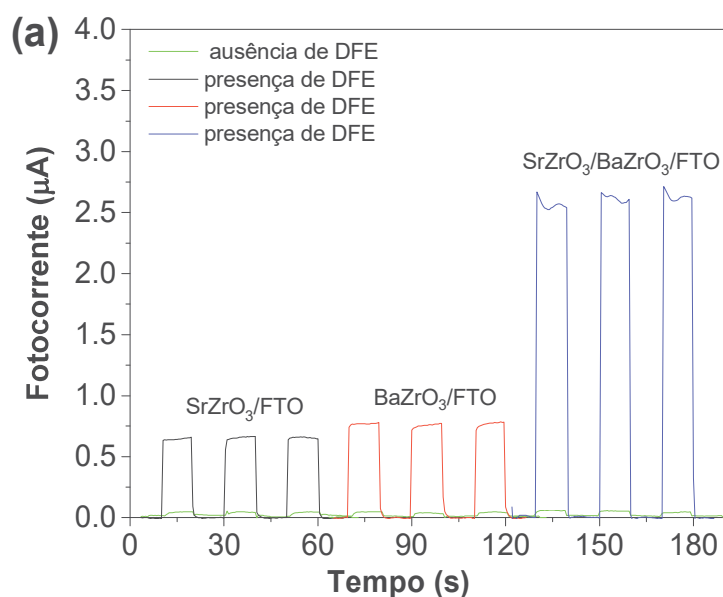
Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

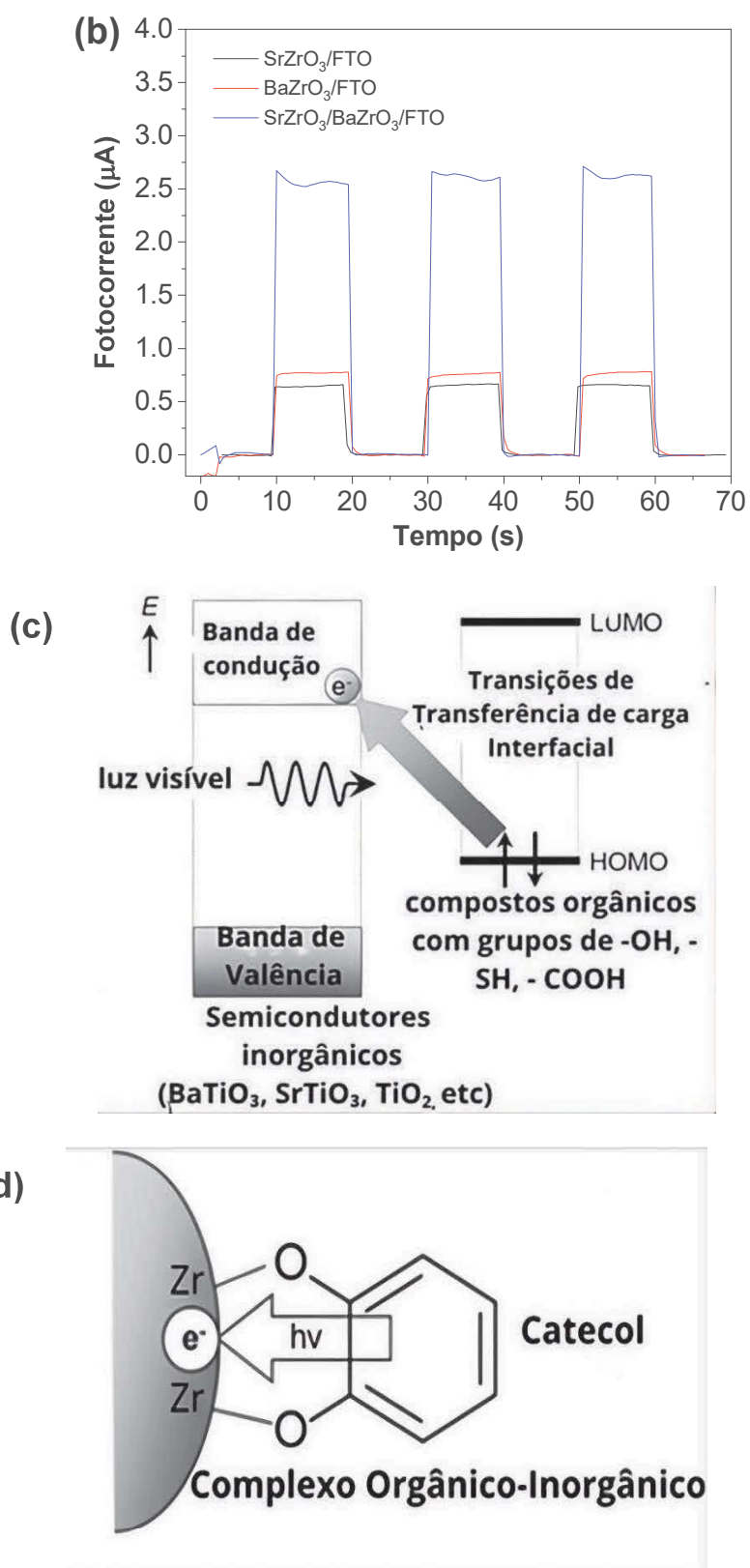
O espectro EDS (Figura 14c) mostra a presença de elementos Ba, Sr, O e Zr na amostra de $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$, confirmando o sucesso da síntese do composto. O aparecimento inesperado do pico de sódio pode ter ocorrido devido ao uso de reagentes na síntese das perovskitas que podem conter impurezas de sódio, mesmo em pequenas quantidades. O pico de Au no espectro EDS está relacionado ao filme de Au usado para a metalização da amostra. Esse processo de metalização é comumente usado para permitir análises por MEV, pois reduz o acúmulo de carga elétrica em amostras isolantes e melhora a qualidade das imagens obtidas.

5.2 Comportamento fotoeletroquímico da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$

Para investigar a atividade fotoeletroquímica dos materiais usados na plataforma PEC, experimentos amperométricos foram realizados na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DFE em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0), sob um potencial aplicado de $0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl sat.}$ Sinais fotoeletroquímicos foram obtidos para os eletrodos modificados com os componentes individuais ($\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$ e $\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$), bem como para o sistema combinado (plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$) na ausência e na presença de DFE, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - (a) Amperogramas obtidos para as plataformas $\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$, $\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ e $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na ausência e na presença de DFE. (b) Amperogramas obtidos para as plataformas $\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$, $\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ e $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na presença de DFE. Os experimentos foram conduzidos em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) contendo $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DFE. (c) Esquema representativo da excitação fotoinduzida de elétrons. (d) Ilustração da formação do complexo orgânico-inorgânico.





Fonte: Eda, Fujisawa e Hanaya (2018)

De acordo com a Figura 15a, na ausência de DFE, as três plataformas ($\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$, $\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ e $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$) exibiram fotocorrentes muito

baixas devido à recombinação das cargas fotogeradas. No entanto, na presença do analito, as fotocorrentes aumentaram significativamente à medida que o analito doava elétrons para a banda de valência dos materiais semicondutores, impedindo assim a recombinação.

Os resultados da Figura 15b revelaram que a plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ demonstrou uma fotocorrente significativamente maior em comparação aos sistemas $\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$ e $\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$. Esse desempenho aprimorado pode ser atribuído à interação sinérgica entre SrZrO_3 e BaZrO_3 , que melhora as propriedades ópticas e eletrônicas do material compósito.

Tanto o BaZrO_3 quanto o SrZrO_3 são materiais com banda larga, de aproximadamente 4,8 eV e 5,6 eV, respectivamente (Fernandes *et al.*, 2024; Huerta-Flores *et al.*, 2018). A interação entre a DFE e a superfície das perovskitas pode ser atribuída à coordenação dos grupos enediol a sítios de superfície não coordenados, o que possibilita que os átomos de Zr atinjam uma configuração octaédrica estável, de modo semelhante ao descrito para semicondutores à base de Ti (Wang; Xu; Chen, 2009).

Essa interação dá origem à formação de complexos orgânico–inorgânicos capazes de promover transições de transferência de carga interfacial (ICT), mecanismo eletrônico singular caracterizado pela indução de absorção na região do visível mesmo em semicondutores de elevado *band gap*, além de favorecer a injeção direta e eficiente de elétrons do ligante orgânico para a banda de condução do semicondutor (Fujisawa; Kato; Hanaya, 2024; Fujisawa; Kato; Hanaya, 2022).

Tais transições já foram observadas em perovskitas como BaTiO_3 (Fujisawa; Kato; Hanaya, 2023) e SrTiO_3 funcionalizadas por catecol (Zarubica *et al.*, 2023), demonstrando que perovskitas de titanato, estruturalmente análogas ao SrZrO_3 e ao BaZrO_3 empregados neste trabalho, podem exibir comportamento semelhante, aumentando assim a absorção de luz visível quando funcionalizadas por moléculas do tipo catecol, como a DFE.

A Figura 15c mostra o esquema representativo que consiste na excitação fotoinduzida de elétrons do orbital molecular ocupado (HOMO) da molécula orgânica para a banda de condução do semicondutor, possibilitando absorção de luz na região do visível mesmo em materiais com elevado *band gap*.

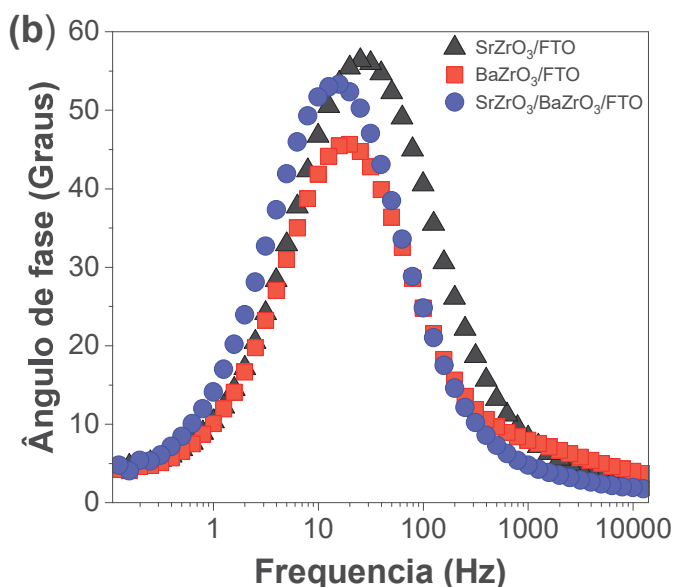
Dessa forma, grupos funcionais como $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ e $-\text{COOH}$ desempenham papel crucial ao se coordenarem a sítios metálicos de semicondutores e favorecer a

formação do complexo híbrido e a subsequente injeção de elétrons. A Figura (15d) ilustra a formação deste complexo orgânico–inorgânico.

A Figura 16a mostra os diagramas de Nyquist da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ obtidos em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (espectro preto) e na presença de DFE 1 mmol L^{-1} (espectro azul) sob iluminação LED, com uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz. Esses resultados mostram que, na presença de DFE, a plataforma PEC apresentou um semicírculo muito menor em comparação à plataforma PEC na ausência do analito.

Os espectros de Nyquist foram ajustados por meio de um circuito equivalente baseado na resistência da solução (R_s) em série com uma associação paralela de um resistor (R_{ct} - resistência de transferência de carga) e um elemento constante de fase (PCE). As resistências de transferência de carga sob luz para a plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na ausência e presença de DFE foram de 15,5 Quilo-ohm ($10^3 \Omega$) k Ω e 1,5 k Ω , respectivamente. Esses resultados indicam que a plataforma PEC é significativamente afetada pela presença de DFE na solução eletrolítica.

Figura 16 - (a) Diagramas de Nyquist da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ medidos em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ (espectro azul) e ausência de DFE (espectro preto) sob iluminação LED, com uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz. (f) Diagramas de fase Bode para $\text{SrZrO}_3/\text{FTO}$, $\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ e $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ obtidos em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH7,0) contendo $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ DFE sob incidência de luz.



Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

A fim de avaliar a interação sinérgica entre SrZrO_3 e BaZrO_3 , foi investigado o tempo de vida do elétron excitado (τ) de cada plataforma. Nesse sentido, diagramas

de fase Bode para SrZrO₃/FTO, BaZrO₃/FTO e SrZrO₃/BaZrO₃/FTO foram obtidos em PBS (Figura 15b), 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) contendo 1000 µmol L⁻¹ de DFE sob incidência de luz. O tempo de vida do elétron foi obtido a partir da seguinte equação:

$$\tau = 1/(2\pi f_{\max}) \quad (2)$$

Os valores de f max obtidos foram 25,12 Hz para SrZrO₃/FTO, 19,95 Hz para BaZrO₃/FTO e 15,85 Hz para o compósito SrZrO₃/BaZrO₃/FTO. A aplicação da equação (2) resultou em tempos de vida de 6,34 ms, 7,98 ms e 10,04 ms, respectivamente. O menor valor de f_max e, conseqüentemente, o maior tempo de vida eletrônico observado para o compósito é um indicativo direto de que a recombinação dos portadores de carga (elétrons e lacunas) foi significativamente inibida na interface híbrida.

Este resultado comprova que a sinergia entre os dois materiais cria uma arquitetura que promove uma separação de carga mais eficiente e duradoura, favorecendo que um maior número de elétrons fotogerados participe do processo de transferência de carga para o analito (DFE), o que corrobora o desempenho superior da plataforma combinada. Logo, na presença de DFE, a plataforma combinada apresentou menor resistência de transferência de carga e tempo de vida de elétrons prolongado, o que implica redução dos processos de recombinação do par elétron-lacuna e maior participação dos portadores de carga nas reações óxido-redução.

Esses resultados confirmam que a sinergia entre SrZrO₃ e BaZrO₃ aprimora a eficiência do sensor fotoeletroquímico, intensifica a resposta frente à DFE, garantindo desempenho superior do sensor fotoeletroquímico em comparação às plataformas individuais, favorecendo uma absorção mais eficaz da luz visível.

5.3 Otimização dos parâmetros analíticos da plataforma SrZrO₃/BaZrO₃/FTO

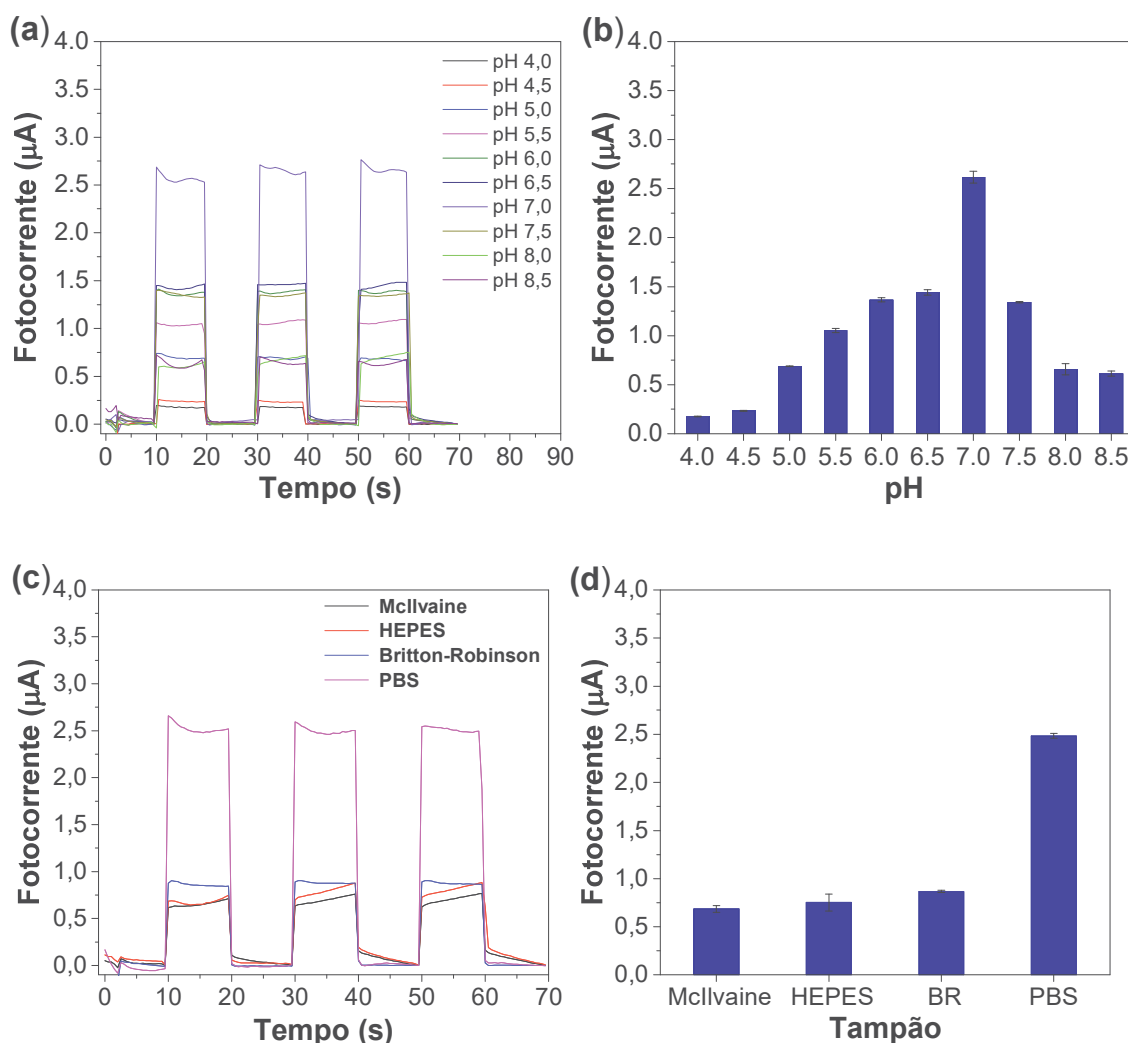
A otimização dos parâmetros analíticos do sensor SrZrO₃/BaZrO₃/FTO representa um passo fundamental no avanço da aplicação de plataformas cerâmicas à base de perovskita para sensoriamento fotoeletroquímico. Ao avaliar sistematicamente as principais condições experimentais, como pH do meio, composição do tampão e potencial aplicado, este estudo identificou as condições ideais que maximizam o desempenho fotoeletroquímico do sensor.

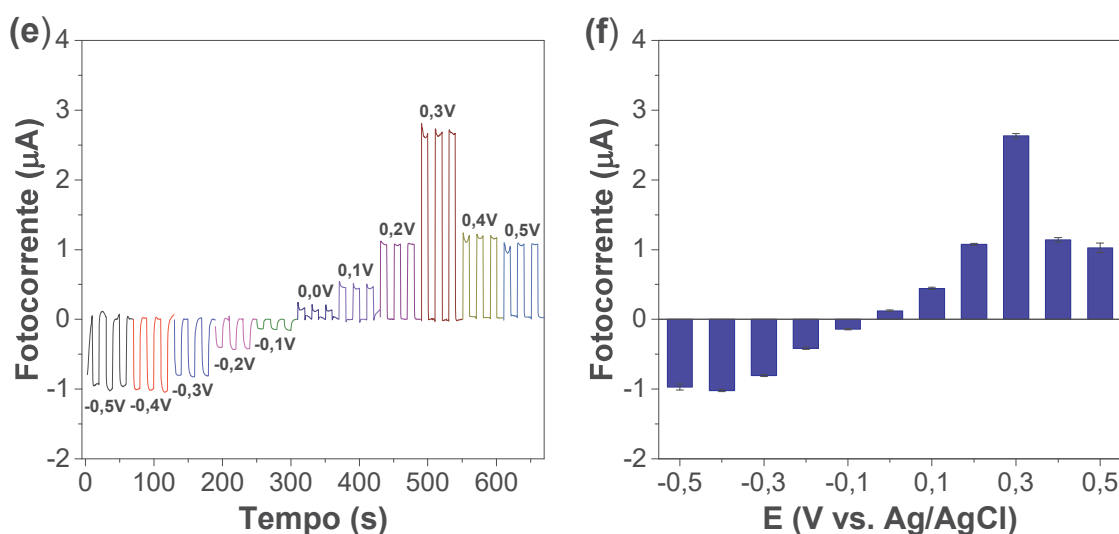
A influência do pH da solução no desempenho do sensor foi investigada na presença de 1000 µmol L⁻¹ de DFE, utilizando 0,1 mol L⁻¹ de PBS como tampão e

um potencial aplicado (E_{appl}) de 0,3 V vs Ag/AgCl/KCl sat. A faixa de pH testada (4,0 a 8,5) foi selecionada para abranger condições levemente ácidas e neutras, relevantes para muitas aplicações biológicas e ambientais.

A Figura 17a apresenta os amperogramas obtidos em diferentes valores de pH, enquanto a Figura 17b destaca a resposta fotoeletroquímica superior observada em pH 7,0. Considerando os valores de pK_a da DFE ($pK_{a1} = 8,9 \pm 0,1$ e $pK_{a2} = 10,5 \pm 0,1$) (Sánchez-Rivera *et al.*, 2003) e o pH da solução (pH 7), podemos deduzir que parte das moléculas de DFE está protonada.

Figura 17 - (a) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ em função do pH. (b) Gráfico do valor médio da fotocorrente versus pH. (c) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$. (d) Gráfico do valor médio da fotocorrente versus tipo de solução tampão. (e) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ obtida em diferentes potenciais (f) Gráfico do valor médio da fotocorrente em função do potencial.





Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

A resposta ótima encontrada em pH 7,0 pode ser atribuída ao equilíbrio entre o estado de protonação da DFE e as cargas superficiais do eletrodo de $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$, que influenciam diretamente o processo de adsorção do analito.

Em pH inferiores a 7,0, a DFE permanece predominantemente protonada devido ao excesso de prótons no eletrólito, apresentando carga positiva. Nessa mesma condição, a superfície da perovskita, que contém grupos oxigenados, também se encontra protonada e, consequentemente, carregada positivamente. Dessa forma, estabelece-se uma repulsão eletrostática entre cargas de mesmo sinal, o que dificulta a adsorção do analito na superfície do eletrodo, reduzindo a eficiência da transferência de elétron.

Em pH superiores a 7,0, a DFE perde prótons de forma mais completa, adquirindo carga líquida negativa. Paralelamente, a superfície da perovskita, ao desprotonar seus grupos oxigenados, também se torna negativamente carregada. Novamente, ocorre repulsão eletrostática, agora entre a DFE negativa e a superfície negativa, limitando a adsorção do analito e resultando na diminuição da corrente fotoeletroquímica.

Em pH 7,0, entretanto, observa-se uma condição de equilíbrio. A DFE encontra-se suficientemente protonada para manter sua interação com a superfície, mas sem carga excessivamente positiva. Simultaneamente, a superfície do eletrodo apresenta um balanço de cargas que minimiza a repulsão eletrostática. Esse equilíbrio favorece a adsorção adequada do analito e a transferência eficiente de elétrons, maximizando a fotocorrente do sensor (Tian *et al.*, 2023).

A melhor resposta da fotocorrente observada em pH 7,0 está alinhada a estudos anteriores sobre sensores baseados em perovskita, que demonstraram que ambientes neutros frequentemente potencializam as reações redox, minimizando os efeitos de carga da superfície e estabilizando os portadores de carga fotogerados (Wang *et al.*, 2024).

A resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ foi avaliada em quatro tipos de tampões (PBS, Britton-Robinson, McIlvaine e HEPES) (Figura 17c). A Figura 17d mostra os valores de fotocorrente para essas soluções tampão. Observa-se que a solução tampão que forneceu a melhor resposta de fotocorrente à DFE foi o PBS, que foi, portanto, usado nos experimentos subsequentes.

A escolha do tampão fosfato (PBS) como eletrólito suporte foi, portanto, fundamentada nos resultados experimentais obtidos, uma vez que esse meio proporcionou a melhor resposta fotoeletroquímica da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$, caracterizada por amperogramas mais estáveis, maiores valores de corrente fotogerada e melhor reprodutibilidade das medidas, quando comparado aos demais eletrólitos avaliados.

Os maiores valores de fotocorrente observados em PBS podem ser atribuídos à elevada mobilidade dos íons fosfato, cujo pequeno raio iônico favorece um transporte de carga mais eficiente na interface eletrodo/solução, resultando em resposta fotoeletroquímica ampliada. O PBS fornece um meio iônico estável e de elevada condutividade, características que promovem a transferência eficiente de carga (Lima *et al.*, 2022).

O efeito do potencial aplicado na resposta do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DFE foi investigado, e os resultados são apresentados na Figura 17e. De acordo com os resultados, observa-se que a fotocorrente aumenta de 0 V para 0,3 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat} e diminui em potenciais mais elevados.

Para valores de potencial inferiores a 0 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, as correntes são negativas e aumentam de -0,1 V para -0,4 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, permanecendo constantes em -0,5 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, contudo são inferiores à fotocorrente obtida em 0,3 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}. Nesse potencial, a separação de cargas fotoinduzidas e a transferência eletrônica atingem maior eficiência, resultando na intensificação da resposta fotoeletroquímica.

Assim, o potencial de 0,3 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} foi estabelecido como condição ótima e utilizado nos experimentos subsequentes. Esses resultados ressaltam a relevância do ajuste fino dos parâmetros experimentais para alcançar o melhor desempenho possível do sensor baseados em perovskita.

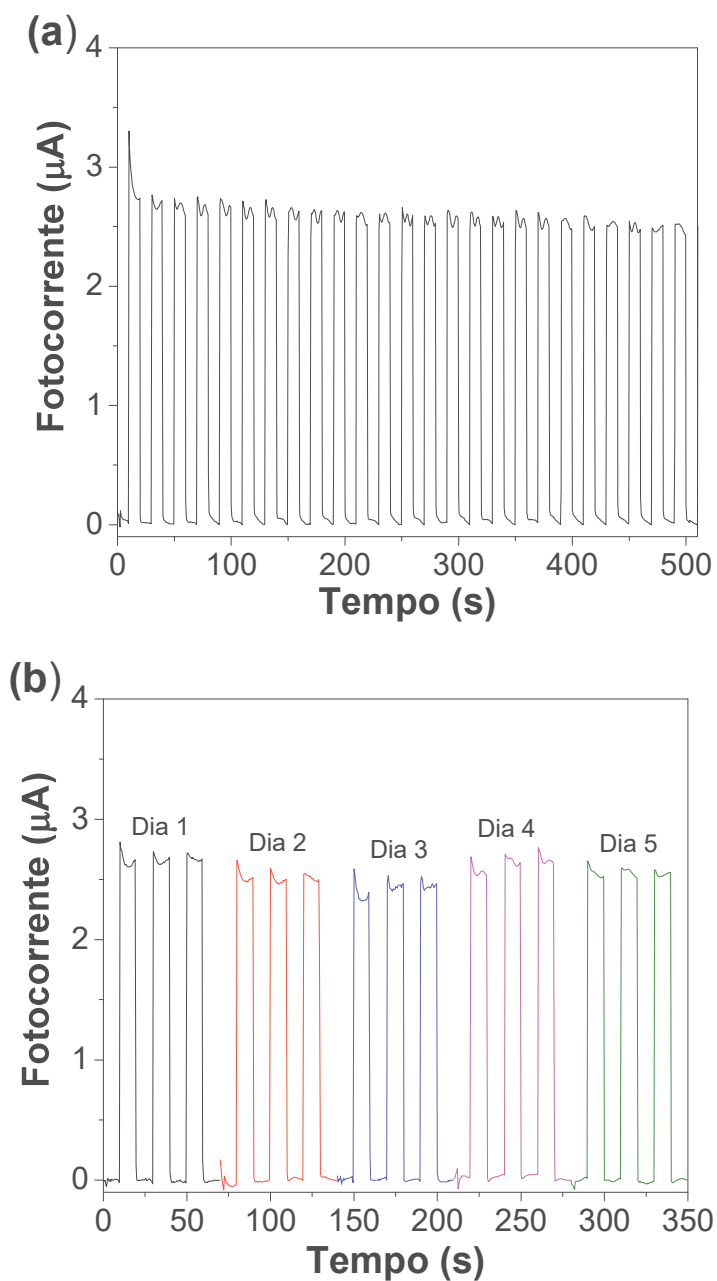
Em conclusão, a otimização do pH, da composição do tampão e do potencial aplicado melhorou significativamente a resposta fotoeletroquímica do sensor SrZrO₃/BaZrO₃/FTO. Os resultados não apenas demonstram o potencial dos materiais à base de perovskita para aplicações em sensores, mas também fornecem informações valiosas sobre a interação entre as propriedades do material e as condições experimentais. Trabalhos futuros poderão explorar o desempenho do sensor em amostras do mundo real, como fluidos biológicos, para validar ainda mais sua aplicabilidade prática.

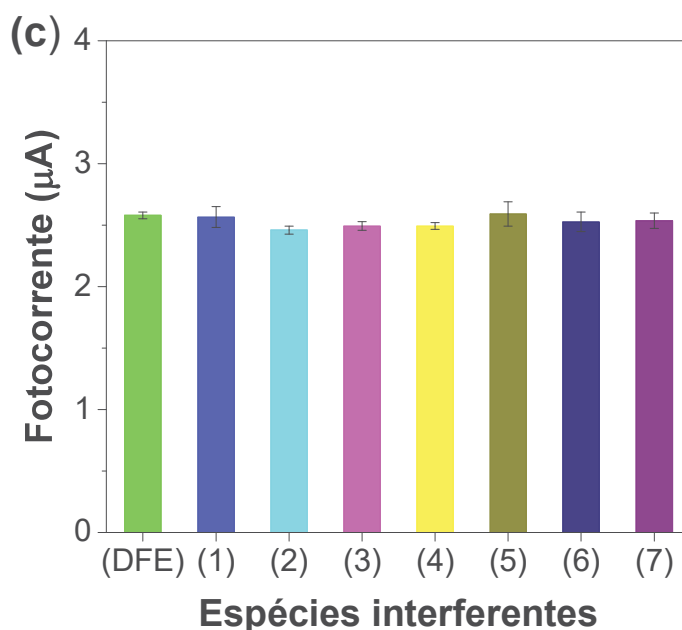
5.4 Desempenho analítico da plataforma SrZrO₃/BaZrO₃/FTO e aplicação do sensor BaZrO₃/SrZrO₃/FTO em amostras de plasma artificial

A precisão do sensor SrZrO₃/BaZrO₃/FTO foi avaliada por meio de medições sucessivas de fotocorrentes com um único sensor, conduzidas em um único dia (teste de repetibilidade) e adicionalmente por meio de testes com cinco sensores diferentes, avaliados em cinco dias distintos (teste de reprodutibilidade). Os experimentos foram realizados em PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) sob um potencial aplicado de 0,3 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}.

Para o teste intradia, medições amperométricas foram realizadas usando uma concentração de 1000 µmol L⁻¹ de DFE ao longo de 500 s, com 25 registros de fotocorrente (Figura 18a). As fotocorrentes obtidas apresentaram estabilidade ao longo do tempo, resultando em um desvio padrão relativo (DPR) de 2,6%, indicando boa repetibilidade da resposta do sensor PEC.

Figura 18 - (a) Fotocorrentes medidas com o sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ DFE ao longo de 500 segundos. (b) Fotocorrentes obtidas pelo sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ DFE em dias diferentes. (c) Avaliação da influência de espécies interferentes na detecção de DFE: (1) sacarose, (2) ácido ascórbico, (3) cloreto de magnésio, (4) sulfito de sódio, (5) ácido cítrico, (6) glicose, (7) frutose, com concentrações de DFE e interferentes fixadas em $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0), com um potencial aplicado de $0,3 \text{ V}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}/\text{sat}$.





Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

Além disso, cinco sensores foram avaliados ao longo de cinco dias diferentes na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DFE para verificar a reprodutibilidade do método (Figura 18b), resultando em um DPR de 3,8%. Este resultado demonstra que o método proposto é reprodutível e que os sensores utilizados apresentam desempenho analítico consistente, validando a confiabilidade do procedimento experimental. Os baixos valores de DPR obtidos tanto para a repetibilidade quanto para a reprodutibilidade reforçam a precisão e a robustez do sensor proposto.

Para avaliar a interferência de espécies potencialmente interferentes, a resposta do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ foi medida na presença de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DFE e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada substância interferente (sacarose, cloreto de magnésio, ácido ascórbico, sulfito de sódio, ácido cítrico, glicose e frutose).

Os resultados (Figura 18c) mostram que os sinais obtidos nas misturas contendo DFE e cada interferente não apresentaram variação significativa em relação ao sinal do DFE. Isso demonstra que, embora alguns desses compostos possam interagir com a superfície do sensor, tais interações não geram um sinal fotoeletroquímico relevante ou competitivo, não interferindo na detecção seletiva do DFE.

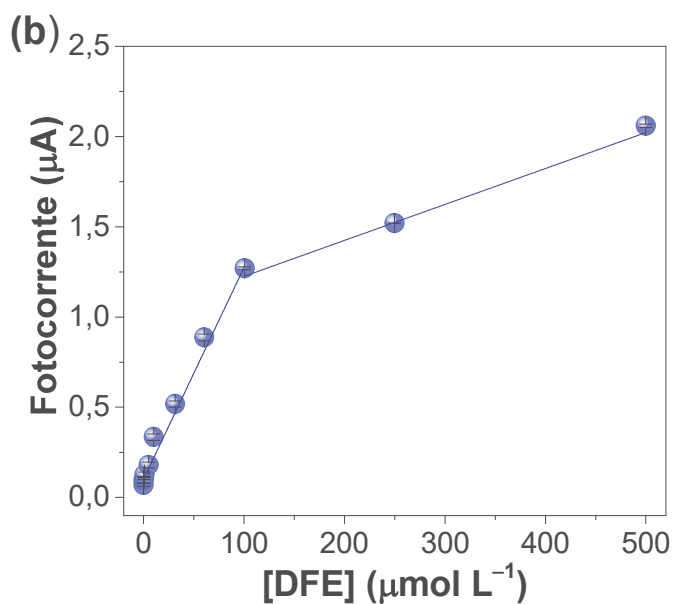
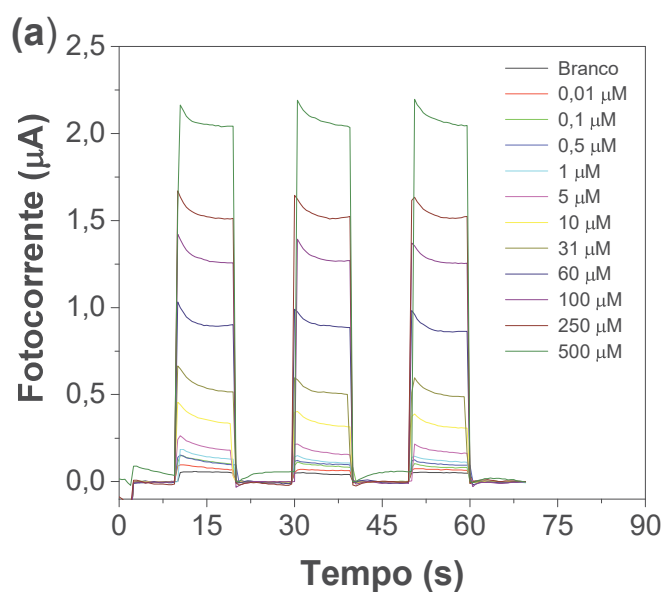
A Figura 19a mostra os amperogramas para diferentes concentrações de DFE ($0,01$ a $500 \mu\text{mol L}^{-1}$). Observa-se um aumento na fotocorrente do sistema à medida que a concentração de DFE aumenta, apresentando uma resposta linear em

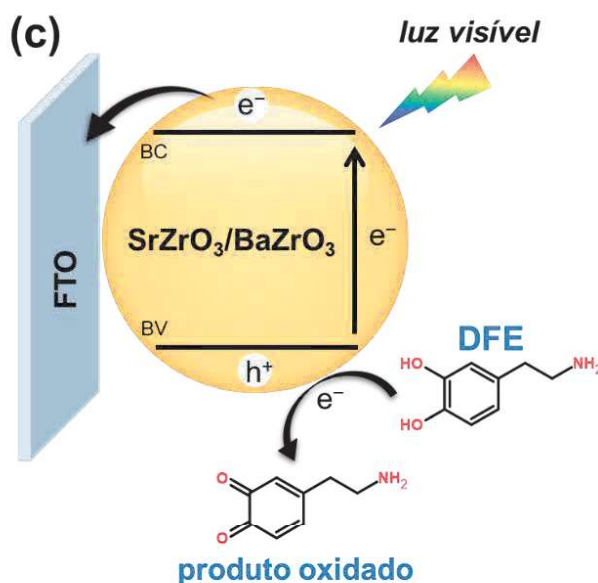
duas faixas de concentração: 0,01 a 100 μM e 100 a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 19b). As equações de regressão linear para as curvas analíticas apresentadas na Figura 19b são:

$$I/\mu\text{A} = 0,12 + 0,012 [\text{DFE}] \mu\text{mol L}^{-1} \quad (r = 0,994) \quad (3)$$

$$I/\mu\text{A} = 1,05 + 0,002 [\text{DFE}] \mu\text{mol L}^{-1} \quad (r = 0,998) \quad (4)$$

Figura 19 - (a) Resposta fotoeletroquímica do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ em diferentes concentrações de DFE (0,01, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10, 31, 60, 100, 250 e 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$) obtida em PBS 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0), $E_{\text{appl.}} = 0,3 \text{ V}$. (b) Gráfico da fotocorrente em função da concentração de DFE ($n = 3$). (c) Esquema representativo do mecanismo de detecção fotoeletroquímica de DFE usando o sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$.





Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

Na primeira faixa (0,01–100 $\mu\text{mol L}^{-1}$), o coeficiente angular (0,012 $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$) evidência maior sensibilidade, permitindo a detecção de variações mínimas de concentração, aspecto de grande relevância para aplicações clínicas onde a DFE circula em níveis de traço. Já na segunda faixa (100–500 $\mu\text{mol L}^{-1}$), embora a sensibilidade seja reduzida (0,002 $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$), observa-se excelente linearidade, com bom coeficiente de correlação ($r = 0,998$), confirmando a robustez da resposta do sensor em concentrações mais elevadas.

De forma geral, a combinação de ampla faixa linear (0,01–500 $\mu\text{mol L}^{-1}$), baixo limite de detecção (0,009 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e coeficientes de correlação linear próximos de 1,0 confirma o elevado desempenho da plataforma SrZrO₃/BaZrO₃/FTO. Esses resultados reforçam o potencial do sensor SrZrO₃/BaZrO₃/FTO para aplicações práticas que exigem alta sensibilidade e confiabilidade.

O limite de detecção (LD) foi determinado como 0,009 μmol ($\text{LD} = 3 \times \text{DP}/b$) ($n = 3$), enquanto o limite de quantificação (LQ) foi de 0,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($\text{LQ} = 10 \times \text{DP}/b$). A literatura reporta que a concentração de DFE no plasma de adultos saudáveis é caracteristicamente baixa, situando-se, de modo geral, em uma faixa que varia aproximadamente de 10^{-4} a 10^{-2} $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Nesse contexto, o LD alcançado neste trabalho (0,009 $\mu\text{mol L}^{-1}$) encontra-se inserido dentro da faixa fisiológica reportada para adultos saudáveis, indicando que a plataforma desenvolvida apresenta sensibilidade compatível com a detecção de DFE plasmática (Dawson *et al.*, 2016; Phung *et al.*, 2018; Pluto; Bürger, 1988).

Os dados de limite de detecção e faixa linear obtidos neste estudo foram comparados com outros métodos analíticos desenvolvidos para determinação de DFE, conforme mostrado na Tabela 2. Comparado a outros métodos de detecção, o método proposto oferece vantagens significativas em termos de faixa linear e limite de detecção.

Tabela 2 - Comparação de parâmetros analíticos de diferentes métodos para determinação de DFE.

Método	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
LSV ($\delta\text{-MnO}_2/\text{S@gC}_3\text{N}_4/\text{SPCE}$) ^a	3,0–125	1,12	Alharthi; Hasan (2024)
PEC $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ ^b	1–13	0,134	Li <i>et al.</i> (2017)
DPV (CuO NFs/GCE) ^c	0,1–800	0,03	Ebrahimi; Beitollahi (2023)
DPV (Ni-MOF/GCE) ^d	0,2–100	0,06	Huang <i>et al.</i> (2021)
Fluorescência	1,0–200	0,3	Wei; Zhang; Wang (2019)
Colorimetria	0,1–10	0,04	Liu <i>et al.</i> (2021)
DPV (N-GSs/GCE) ^e	0,1–700	0,03	Moradpour; Beitollahi (2022)
PEC ($\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$)	0,01–500	0,009	Este trabalho

Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

Nota: (a) Dióxido de manganês composto com nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre usando voltametria de varredura linear. (b) Eletrodo de óxido de cloro baseado em bismuto composto com vanadato de bismuto através do método fotoeletroquímico. (c) Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanoflores de óxido de cobre usando voltametria de pulso diferencial. (d) Eletrodo de carbono vítreo modificado com estrutura metal-orgânica à base de níquel usando voltametria de pulso diferencial. (e) Eletrodo de carbono vítreo modificado com folhas de grafeno dopadas com nitrogênio usando voltametria de pulso diferencial.

Observa-se que o sistema PEC baseado em $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ apresentou o menor limite de detecção entre os métodos comparados ($0,009 \mu\text{mol L}^{-1}$), demonstrando elevada sensibilidade analítica. Esse desempenho é particularmente expressivo, considerando que a DFE está presente em concentrações muito baixas em matrizes biológicas, exigindo metodologias capazes de detectar níveis traço com confiabilidade.

Além disso, a ampla faixa linear obtida ($0,01\text{--}500 \mu\text{mol L}^{-1}$, distribuída em dois intervalos lineares distintos) supera ou se equipara à maioria dos métodos eletroquímicos comparados, indicando o potencial da plataforma proposta para aplicações clínicas.

Outro aspecto notável é que o método proposto alia baixo limite de detecção e ampla faixa linear sem demandar etapas complexas de pré-tratamento da amostra, o que representa vantagem operacional frente a técnicas cromatográficas ou espectroscópicas que frequentemente requerem preparo prévio para minimizar interferências.

A Figura 19c apresenta um esquema proposto para detecção de DFE utilizando o sensor PEC baseado em $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ sob iluminação LED visível. Ao absorver luz visível, o BaZrO_3 transfere elétrons de sua VB para a CB. Simultaneamente, pares de elétrons (e^-) e lacunas (h^+) são gerados. Esses elétrons excitados migram para a CB do SrZrO_3 e são coletados pelo eletrodo FTO, gerando uma fotocorrente mensurável.

O DFE fotoexcitado atua como um capturador eficiente de lacunas (h^+) na superfície do BaZrO_3 , inibindo a recombinação dos pares elétron-lacuna e, portanto, aumentando significativamente a fotocorrente detectada (Cai *et al.*, 2015; Memming, 2015). Dessa forma, a presença do DFE modula a resposta do sensor, permitindo sua detecção de maneira sensível e seletiva, resultante da interação entre o DFE fotoexcitado e as lacunas fotogeradas no BaZrO_3 .

O sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ desenvolvido foi aplicado a amostras de plasma artificial enriquecidas com DFE nas concentrações de 5, 10 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A quantificação foi realizada por meio de calibração externa.

Conforme mostrado na Tabela 3, os valores de recuperação variaram de 98,32% a 102,13%, com baixos desvios-padrão relativos, demonstrando a alta exatidão e precisão do sensor. Isso demonstra claramente que o sensor pode detectar e quantificar DFE no plasma com eficiência, evidenciando que a plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ mantém alta sensibilidade e linearidade mesmo em matrizes complexas.

Tabela 3 - Determinação de DFE em amostras de plasma artificial (n = 3).

Amostras	[DFE] adicionado (μM)	[DFE] encontrado (μM)	Recuperação (%)	DPR (%)
1	5	4,916	98,32	3,1
2	10	10,143	101,43	1,3
3	100	102,13	102,13	1,9

Fonte: Elaborada pela própria autora (2025).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho alcançou com êxito o objetivo de desenvolver uma plataforma fotoeletroquímica sensível e seletiva baseada no compósito $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ para a detecção de DFE em amostras de plasma artificial.

A síntese por combustão assistida por micro-ondas seguida de calcinação mostrou-se um método rápido, simples e eficaz, resultando em pós cerâmicos nanométricos.

As caracterizações estruturais por DRX com refinamento de Rietveld comprovaram a formação das fases desejadas, com o BaZrO_3 apresentando 91,4% de fase perovskita cúbica e o SrZrO_3 , 84,4%, enquanto as análises por FTIR e MEV/EDS confirmaram as ligações químicas características, a morfologia e a composição elementar dos materiais sintetizados.

A técnica de EIS mostrou menor resistência de transferência de carga e maior tempo de vida dos elétrons (10,04 ms) na presença de DFE que resultou em uma absorção eficaz de luz visível.

A interação entre a DFE e a superfície do compósito $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ favoreceu a formação de um complexo capaz de facilitar a transferência de elétrons para a banda de condução do semicondutor, promovendo eficiente absorção de luz na região visível, mesmo em materiais com elevado *band gap*. Este resultado foi comprovado pelo expressivo aumento da fotocorrente obtida na presença do analito, indicando a contribuição decisiva desses complexos para a resposta fotoeletroquímica aprimorada do sensor desenvolvido.

A caracterização analítica do sensor mostrou seu elevado desempenho, com duas faixas lineares de resposta ($0,01\text{--}100\ \mu\text{mol L}^{-1}$ e $100\text{--}500\ \mu\text{mol L}^{-1}$), baixo limite de detecção de $0,009\ \mu\text{mol L}^{-1}$, alta seletividade frente a interferentes comuns e excelente precisão ($\text{DPR} \leq 3,8\%$).

Na aplicação em amostras de plasma artificial, o sensor demonstrou robustez e exatidão, com taxas de recuperação entre 98,32% e 102,13%, validando sua aplicabilidade em matrizes biológicas complexas.

Esses resultados consolidam o caráter inovador e a contribuição científica do presente trabalho, ao demonstrar uma rota promissora capaz de superar as limitações impostas por semicondutores de alto *band gap*.

Essa abordagem representa um avanço metodológico no campo da fotoeletroquímica, ao expandir o potencial de aplicação de perovskitas cerâmicas consideradas limitadas sob luz visível, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de sensores altamente sensíveis, sustentáveis e aplicáveis em matrizes biológicas complexas.

7 PERSPECTIVAS

O desenvolvimento da plataforma fotoeletroquímica $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ para detecção de DFE, embora tenha alcançado os objetivos propostos neste trabalho, abre múltiplos desdobramentos investigativos e analíticos. Com base nos resultados obtidos e nas discussões realizadas, elencam-se a seguir as principais perspectivas futuras para a continuidade e aprofundamento desta pesquisa.

Os ensaios de recuperação realizados neste trabalho empregaram o método de calibração externa. Esta abordagem é amplamente utilizada no desenvolvimento de novos sensores, especialmente quando se emprega matriz artificial ou condições controladas (Khanonkin; Schechter; Dattner, 2025).

Nesse sentido, os elevados percentuais de recuperação obtidos (98,32% a 102,13%) demonstram que, para esta matriz e nas condições testadas, a calibração externa foi adequada e suficiente para garantir a exatidão das determinações.

Reconhece-se, contudo, que amostras biológicas reais como plasma humano, soro e sangue total apresentam complexidade significativamente superior à do plasma artificial, especialmente pela presença de proteínas, lipídios e outros componentes orgânicos que podem interagir com a superfície do eletrodo.

Nestes casos, a literatura especializada recomenda o emprego do método de adição de padrão como estratégia para compensar os chamados efeitos de matriz (Mabrouk; Barhoumi; Renault, 2024).

Por conseguinte, a presente tese não esgota, mas sim inaugura uma linha de investigação. A validação do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ em plasma artificial com calibração externa constitui a base sólida que agora permite avançar para a próxima etapa: a aplicação do método de adição de padrão em amostras de plasma artificial.

Esta perspectiva futura não representa uma correção de rota, mas sim um desdobramento natural e necessário do percurso de validação analítica, alinhado às boas práticas da química analítica e à literatura contemporânea da área.

A avaliação da seletividade da plataforma $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ foi conduzida frente a interferentes comumente encontrados em fluidos biológicos, tais como ácido ascórbico, glicose, frutose, sacarose, ácido cítrico, sulfito de sódio e cloreto de magnésio. Os resultados demonstraram que estas espécies não promoveram variações significativas na resposta fotoeletroquímica do sensor, indicando boa seletividade para a detecção de DFE nas condições testadas.

No entanto, a investigação não contemplou a potencial interferência de outros neurotransmissores estruturalmente análogos à DFE, particularmente a serotonina (5-hidroxitriptamina, 5-HT). Esta é uma limitação reconhecida do presente estudo e constituirá objeto de investigação em trabalhos futuros.

A serotonina, pertencente à classe das indolaminas, apresenta grupo hidroxila fenólico em sua estrutura e potencial de oxidação próximo ao da DFE, podendo atuar como interferente significativo em sensores eletroquímicos, conforme amplamente discutido na literatura.

A crescente quantidade de estudos voltados ao desenvolvimento de plataformas capazes de realizar a detecção simultânea de DFE e serotonina demonstra a importância clínica dessas biomoléculas e, ao mesmo tempo, expõe o desafio analítico decorrente da sobreposição de seus potenciais redox (Ahmed *et al.*, 2025).

Assim, como desdobramento futuro deste trabalho, pretende-se avaliar a resposta fotoeletroquímica da serotonina e sua possível interferência na detecção de DFE, e posteriormente, estender a investigação a outros neurotransmissores de relevância clínica, como epinefrina, norepinefrina e melatonina.

Este estudo futuro permitirá não apenas aprofundar a caracterização analítica da plataforma, mas também posicioná-la como potencial ferramenta para aplicações que exijam monitoramento de múltiplos neurotransmissores em amostras biológicas complexas.

Embora os resultados obtidos demonstrem desempenho satisfatório em plasma artificial, essa validação não substitui a necessidade de avaliação em amostras biológicas reais. Matrizes como sangue total, soro e plasma humanos apresentam complexidade significativamente superior decorrente da presença de proteínas, lipídios, células e outros componentes orgânicos, podendo interagir com a superfície do eletrodo e comprometer a seletividade e a sensibilidade da detecção.

A literatura documenta extensivamente a validação de sensores eletroquímicos para DFE em amostras reais de sangue, soro e plasma humano como etapa imprescindível para demonstrar a aplicabilidade clínica da plataforma (Shama *et al.*, 2022).

A não realização desta etapa no presente trabalho deve-se a uma limitação de natureza ética e regulamentar. A coleta e utilização de amostras biológicas humanas para pesquisa exigem submissão e aprovação prévia por Comitê de Ética

em Pesquisa (CEP), conforme estabelecido na Resolução CNS nº 466/2012 e na mais recente legislação brasileira, a Lei nº 14.874/2024 que regulamentam a proteção e o uso de dados pessoais e a ética na pesquisa com seres humanos.

Adicionalmente, a manipulação de amostras humanas requer infraestrutura laboratorial adequada, e procedimentos padronizados para coleta, armazenamento, transporte e descarte, os quais não estavam contemplados no escopo e no cronograma deste trabalho.

Nesse sentido, constitui-se como perspectiva futura para continuidade desta linha de pesquisa a validação do sensor $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{FTO}$ em amostras reais de sangue humano.

Tais desdobramentos, a serem realizados por futuros pesquisadores, permitirão não apenas confirmar a robustez da plataforma frente à complexidade matricial intrínseca a amostras clínicas, mas também estabelecer protocolos analíticos validados, consolidando o caminho aberto pela presente tese.

REFERÊNCIAS

- ADEPOJU, O.; CHOWDHURY, M.; OJUMU, T. V. Advances in photoelectrochemical glucose sensors: a critical review. **Next Nanotechnology**, [S. l.], v. 8, n. 100250, p. 1-20, 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nxnano.2025.100250>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949829525001196?via%3Dihub>. Acesso em: 30 ago. 2025.
- AHMADI-KASHANI, M. *et al.* Perovskite paradigm: unraveling photoelectrochemical synergies for sustainable transformations. **Revolutionizing Energy Conversion - Photoelectrochemical Technologies and their Role in Sustainability**, [S. l.], p. 12-21, jul. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1006026>. Acesso em: 30 ago. 2025.
- AHMED, Y. M. *et al.* Voltammetry sensor based on poly(L-methionine)/reduced graphene oxide/ β -cyclodextrin for the simultaneous determination of caffeine, dopamine and serotonin. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 486, p. 144640, set. 2025. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.144640>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814625018916>. Acesso em: 11 fev. 2026.
- AKHTAR, S. *et al.* Investigation of structural, electronic and optical properties of (V+P)-doped BaZrO₃ for photocatalytic applications using density functional theory. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S. l.], v. 147, p. 109662, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109662>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369720311902>. Acesso em: 7 set. 2025.
- ALHARTHI, F. A.; HASAN, I. Screen-printed carbon electrode modified by δ -MnO₂/S@ g-C₃N₄ nanocomposite for dopamine sensing using linear sweep voltammetry. **Journal of Electronic Materials**, v. 53, n. 4, p. 2115-2123, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-024-10924-1>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-024-10924-1>. Acesso em: 23 out. 2025.
- ALI, A.; CHIANG, Y. W.; SANTOS, R. M. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: a review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. **Minerals**, [S. l.], v. 12, n. 205, p. 1-25, feb. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/min12020205>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/2/205>. Acesso em: 21 set. 2025.
- ALI, A.; ZHANG, N.; SANTOS, R. M. Mineral characterization using scanning electron microscopy (SEM): a review of the fundamentals, advancements, and research directions. **Applied Sciences**, Basel, v. 13, n. 12600, p. 1-33, nov. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app132312600>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/13/23/12600>. Acesso em: 20 jul. 2025.
- ALI, S. A. *et al.* Farzaneh Ghasemzadeh Application of nanomaterials in environmental improvement. In: SEN, M. (ed.). **Nanotechnology and the**

environment. London: United Kingdom, mar. 2020. cap. 17. Disponível em: <https://scispace.com/pdf/nanotechnology-and-the-environment-51rjwidskf.pdf>. Acesso em: 22 set. 2025.

AL-KELANI, M.; BUTHELEZI, N. Advancements in medical research: exploring fourier transform infrared (ftir) spectroscopy for tissue, cell, and hair sample analysis. **Skin Research and Technology**, [S. l.], v. 30, e13733, p. 1-13, jun. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/srt.13733>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/srt.13733>. Acesso em: 30 set. 2025.

ALLAHAR, K. N.; SU, Q.; BIERWAGEN, G. P. Electrochemical noise monitoring of the cathodic protection of mg-rich primers. **Corrosion**, [S. l.], v. 66, n. 8, p. 085003-1-085003-12, aug. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.5006/1.3479953>. Disponível em: <https://content.ampp.org/corrosion/article-abstract/66/8/085003-1/7378/Electrochemical-Noise-Monitoring-of-the-Cathodic?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 12 set. 2025.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry**: theory and practice. Oxford: Oxford University Press, 1998. 135 f.

ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 51-59, out. 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00102-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00102-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586199001029>. Acesso em: 2 fev. 2026.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: 2004. Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BACKER, D. *et al.* Comparison of dopamine and norepinephrine in the treatment of shock. **New England Journal of Medicine**, [S. l.], v. 362, n. 9, p. 779-789, 4 mar. 2010. Massachusetts Medical Society. DOI: <http://dx.doi.org/10.1056/nejmoa0907118>. Disponível em: https://www.nejm.org/doi/10.1056/NEJMoa0907118?url_ver=Z39.88-2003&rfr_id=ori:rid:crossref.org&rfr_dat=cr_pub%20%20www.ncbi.nlm.nih.gov. Acesso em: 2 ago. 2025.

BENEDETTO, G. E. de *et al.* A rapid and simple method for the determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, norepinephrine, dopamine, and serotonin in mouse brain homogenate by HPLC with fluorimetric detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Oxford, v. 98, p. 266-270, sept. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2014.05.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708514002878?via%3Dihub>. Acesso em: 12 set. 2025.

CAI, Z. *et al.* Solar-induced photoelectrochemical sensing for dopamine based on TiO₂ nanoparticles on g-C₃N₄ decorated graphene nanosheets. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 759, p. 32-37, dec. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.037>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665715300953?via%3Dihub>. Acesso em: 15 set. 2025.

CAO, S. *et al.* Photoelectrochemical sensors based on heterogeneous nanostructures for in vitro diagnostics. **Biosensors And Bioelectronics: X**, [S. l.], v. 11, p. 100200, set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2022.100200>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590137022000942>. Acesso em: 20 set. 2025.

CAMARGO, L. P. *et al.* Visible light photoelectrochemical sensor for dopamine: determination using iron vanadate modified electrode. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 6410, p. 1-20, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules27196410>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/19/6410>. Acesso em: 27 set. 2025.

CANALES, C. P. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: PHAM, P. V. **21st Century nanostructured materials**: physics, chemistry, classification, and emerging applications in industry, biomedicine, and agriculture. London: IntechOpen Limited, 2022. cap. 17. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.101636>. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/79697#>. Acesso em: 30 set. 2025.

CARNEIRO, P. *et al.* Nanostructured label-free electrochemical immunosensor for detection of a Parkinson's disease biomarker. **Talanta**, Amsterdam, v. 252, n. 123838, p. 1-8, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123838>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/23/8/4106>. Acesso em: 28 set. 2025.

CERVINI, P.; MATTIOLI, I. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. Developing a screen-printed graphite–polyurethane composite electrode modified with gold nanoparticles for the voltammetric determination of dopamine. **Rsc Advances**, Cambridge, v. 9, p. 42306-42315, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c9ra09046k>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ra/c9ra09046k>. Acesso em: 7 set. 2025.

CHIA, C. H. *et al.* Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, raman and SEM–EDX. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 62, p. 248-257, sept. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.06.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203112001385?via%3Dihub>. Acesso em: 12 set. 2025.

CULLITY, B.; STOCK, S. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. New Delhi: Pearson Education Limited, 2014.

DAWSON, A. *et al.* Dopamine in plasma: a biomarker for myofascial TMD pain? **The Journal of Headache and Pain**, [S. l.], v. 17, n. 1, p. 01-12, jul. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/s10194-016-0656-3>.

DEDAVID, B. A. *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DEHGHANIPOUR, M. *et al.* Emerging perovskite-based electrochemical biosensors for different biomarkers detection: innovations, applications, and future prospects. **Microchimica Acta**, [S. l.], v. 192, n. 474, p. 1-20, jul. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-025-07320-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-025-07320-9>. Acesso em: 29 set. 2025.

DIAS, A. S. A. *et al.* Analytical methods to monitor dopamine metabolism in plasma: moving forward with improved diagnosis and treatment of neurological disorders. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [S. l.], v. 187, p. 113323, ago. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113323>. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32470692/>. Acesso em: 11 fev. 2025.

DUBEY, S. *et al.* Tailoring the structural and electro-optical properties of visible-light emitting BaZrO₃ photocatalyst: integrating dft and comprehensive experimental analysis. **Nanoscale**, [S. l.], v. 16, n. 38, p. 18086-18107, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d4nr00517a>. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2024/NR/D4NR00517A?utm_source=chatgpt.com#cit7. Acesso em: 12 set. 2025.

EBRAHIMI, M.; BEITOLLAHI, H. Voltammetric determination of dopamine in the presence of caffeine using a modified glassy carbon electrode. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 59, n. 5, p. 634-643, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375523050071>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1068375523050071>. Acesso em: 24 out. 2025.

EDA, T.; FUJISAWA, J. I.; HANAYA, M. Inorganic control of interfacial charge-transfer transitions in catechol-functionalized titanium oxides using SrTiO₃, BaTiO₃, and TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 122, n. 28, p. 16216-16220, jun. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05218>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b05218>. Acesso em: 30 set. 2025.

FENG, D. *et al.* Novel photoelectrochemical sensor for cholesterol based on CH₃NH₃PbBr₃ perovskite /TiO₂ inverse opal heterojunction coated with molecularly imprinted polymers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v. 368, n. 132121, p. 1-11, 1 oct. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2022.132121>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400522007638?via%3Dihub>. Acesso em: 30 ago. 2025.

FERNANDES, D. *et al.* BaZrO₃ and its application as a photocatalyst for rhodamine B removal. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 856, n. 141633, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141633>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926142400575X?via%3Dihub>. Acesso em: 15 set. 2025.

FIGUEREDO, G. P. *et al.* Um estudo comparativo da reforma a seco de metano sobre catalisadores de níquel suportados em LaAlO_3 do tipo perovskita e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 24, p. 11022–11037, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.224>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918314484?via%3Dihub>. Acesso em: 27 set. 2025.

FRANCO, R.; REYES-RESINA; I.; NAVARRO, G. Dopamine in health and disease: much more than a neurotransmitter. **Biomedicines**, Basel, v. 9, n. 2, p. 1-13, jan. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/biomedicines9020109>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9059/9/2/109>. Acesso em: 8 set. 2025.

FUJISAWA, J. I.; KATO, S.; HANAYA, M. Interfacial charge-transfer transitions in phenol-functionalized SrTiO_3 for highly reducible visible-light photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 128, n. 31, p. 13140-13146, jul. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03677>. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.4c03677?ref=article_openPDF. Acesso em: 15 set. 2025.

FUJISAWA, J. I.; KATO, S.; HANAYA, M. Interfacial charge-transfer transitions between ZnO nanoparticles and aliphatic thiols. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 127, n. 31, p. 15300-15306, jul. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01960>. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.3c01960?ref=article_openPDF. Acesso em: 29 set. 2025.

FUJISAWA, J. I.; KATO, S.; HANAYA, M. Interfacial charge-transfer transitions in weakly coupled TiO_2 complexes with aromatic monothiols for visible-light photocatalytic reactions. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 126, n. 28, p. 11602-11610, jul. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03521>. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.2c03521?ref=article_openPDF. Acesso em: 30 ago. 2025.

GEORGE, G.; EDE, S. R.; LUO, Z. **Fundamentals of perovskite oxides**: synthesis, structure, properties and applications. New York: Crc Press, 2021.

GILLANI, S. S. A. *et al.* Effect of magnesium doping on *band gap* and optical properties of SrZrO_3 perovskite: a first-principles study. **Optik**, [S. l.], v. 191, p. 132-138, ago. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.05.099>.

GIM, D. H. *et al.* Pressure-dependent structure of BaZrO_3 crystals as determined by raman spectroscopy. **Materials**, [S. l.], v. 15, n. 4228, p. 1-13, 17 jun. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma15124286>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/12/4286>. Acesso em: 7 set. 2025.

GNANASEKAR, A.; GURUSAMY, P.; DEIVASIGAMANI, G. Investigation of structural, optical, and frequency-dependent dielectric properties of barium zirconate (BaZrO_3) ceramic prepared via wet chemical auto-combustion technique. **Engineering Proceedings**, v. 87, n. 22, p. 1-9, 19 mar. 2025. DOI:

<http://dx.doi.org/10.3390/engproc2025087022>. Disponível em:
<https://www.mdpi.com/2673-4591/87/1/22>. Acesso em: 7 set. 2025.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 4. ed. New York: Springer, 2018. 129 p.

GUPTA, S. K. *et al.* Luminescence properties of SrZrO₃/Tb³⁺ perovskite: host-dopant energy-transfer dynamics and local structure of Tb³⁺. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 55, n. 4, p. 1728-1740, jan. 2016. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02639>. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.5b02639>. Acesso em: 20 set. 2025.

HARRIS, R. C.; ZHANG, M. Dopamine, the kidney, and hypertension. **Current Hypertension Reports**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 138-143, 11 mar. 2012. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1007/s11906-012-0253-z>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11906-012-0253-z>. Acesso em: 25 out. 2025.

HARTMANN, M. A. *et al.* Quantitative backscattered electron imaging of bone using a thermionic or a field emission electron source. **Calcified Tissue International**, Berlin, v. 109, n. 2, p. 190-202, apr. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00223-021-00832-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00223-021-00832-5>. Acesso em: 30 set. 2025.

HASHIMOTO, K. *et al.* Fourier-transform infrared spectroscopy with undetected photons from high-gain spontaneous parametric down-conversion. **Communications Physics**, [S. l.], v. 7, n. 217, p. 1-7, jul. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s42005-024-01717-3>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s42005-024-01717-3>. Acesso em: 18 set. 2025.

HONDA, K.; TAKAKI, T.; KANG, D. Recent advances in electron microscopy for the diagnosis and research of glomerular diseases. **Kidney Research and Clinical Practice**, [S. l.], v. 42, n. 2, p. 155-165, 31 mar. 2023. DOI:
<http://dx.doi.org/10.23876/j.krcp.21.270>.

HOSSAIN, M. K. *et al.* Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: a review. **Ceramics International**, [S. l.], v. 47, n. 17, p. 23725-23748, sept. 2021. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.167>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221015674?via%3Dihub>. Acesso em: 20 ago. 2025.

HUANG, Z. *et al.* Electrochemical sensing of dopamine using a Ni-based metal-organic framework modified electrode. **Ionics**, v. 27, n. 3, p. 1339-1345, 2021. DOI:
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03857-2>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-020-03857-2>. Acesso em: 25 out. 2025.

HUERTA-FLORES, A. M. *et al.* Novel $\text{SrZrO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ heterostructure with enhanced photocatalytic activity: band engineering and charge transference mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 356, p. 166-176, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.049>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603017315137?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jul. 2025.

HULBERT, B. S.; KRIVEN, W. M. Specimen-displacement correction for powder X-ray diffraction in Debye–Scherrer geometry with a flat area detector. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 56, n. 1, p. 160-166, fev. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1107/s1600576722011360>.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, [S. l.], v. 40, p. 71-79, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218081901115?via%3Dihub>. Acesso em: 30 set. 2025.

JASPER, I. *et al.* Electrocatalytic and photoelectrocatalytic sensors based on organic, inorganic, and hybrid materials: a review. **Chemosensors**, [S. l.], v. 11, n. 261, p. 1-32, 27 apr. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors11050261>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9040/11/5/261>. Acesso em: 29 set. 2025.

KASSEM, A. *et al.* Applications of Fourier Transform-Infrared spectroscopy in microbial cell biology and environmental microbiology: advances, challenges, and future perspectives. **Frontiers In Microbiology**, Lausanne, v. 14, p. 1-25, nov. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2023.1304081>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/microbiology/articles/10.3389/fmicb.2023.1304081/full>. Acesso em: 28 ago. 2025.

KASHIF, M. *et al.* Enhanced structural and electrical properties of furnace-cooled SrZrO_3 -modified BFBT lead-free piezoceramics for high-temperature applications. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 1-12, 17 nov. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-025-24037-0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-025-24037-0>. Acesso em: 31 jan. 2026.

KATYAYAN, S.; AGRAWAL, S. Effect of rare earth doping on optical and spectroscopic characteristics of $\text{BaZrO}_3\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ perovskites. **Methods and Applications in Fluorescence**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 1-13, apr. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/aaae0b>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221037019?via%3Dihub>. Acesso em: 22 ago. 2025.

KHANONKIN, E.; SCHECHTER, I.; DATTNER, I. Compensation for matrix effects in high-dimensional spectral data using standard addition. **Sensors**, [S. l.], v. 25, n. 3, p. 612, jan. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/s25030612>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/25/3/612>. Acesso em: 11 fev. 2026.

KISLITSINA, O. N. *et al.* Shock: classification and pathophysiological principles of therapeutics. **Current Cardiology Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 102-113, mar. 2019. DOI <http://dx.doi.org/10.2174/1573403x15666181212125024>. Disponível em: https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6520577/?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 26 jul. 2025.

KOWALCZYK, J. M. D. *et al.* Emissivity of lanthanum hexaboride thermionic electron gun cathode. **International Journal of Thermophysics**, New York, v. 35, n. 8, p. 1538-1544, aug. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-014-1712-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10765-014-1712-3>. Acesso em: 25 jul. 2025.

LAMAS, D. G. *et al.* X-Ray diffraction and scattering by nanomaterials. In: RÓZ, A. L. da *et al.* (ed.). **Nanocharacterization techniques**. New York: William Andrew, 2017. p. 111-182. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-49778-7.00005-9>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323497787000059?via%3Dihub>. Acesso em: 22 set. 2025.

LAN, P. *et al.* Beyond the heart: a review exploring non-cardiovascular effects of vasoactive agents. **Frontiers in Pharmacology**, Lausana, v. 16, p. 1-12, 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.3389/fphar.2025.1533437>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/pharmacology/articles/10.3389/fphar.2025.1533437/full>. Acesso em: 30 set. 2025.

LAZANAS, A. C.; PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical impedance spectroscopy: a tutorial. **Acs Measurement Science Au**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 162-193, 8 mar. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>. Acesso em: 27 set. 2025.

LEE, M. **Difração de raios X para pesquisa de materiais, dos fundamentos às aplicações**. Flórida: CRC Press, 2016.

LEI, W. *et al.* Defect engineering of nanostructures: insights into photoelectrochemical water splitting. **Materials Today**, Amsterdam, v. 52, p. 133-160, jan./feb. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2021.10.028>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702121003606?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jul. 2025.

LI, H.; LI, J.; GU, C. Local field emission from individual vertical carbon nanofibers grown on tungsten filament. **Carbon**, [S. l.], v. 43, n. 4, p. 849-853, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.021>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230400692X?via%3Dihub>. Acesso em: 28 ago. 2025.

LI, H. *et al.* Ternary heterojunctions composed of BiOCl, BiVO₄ and nitrogen-doped carbon quantum dots for use in photoelectrochemical sensing: effective charge separation and application to ultrasensitive sensing of dopamine. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 12, p. 4827-4833, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-017->

2529-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-017-2529-0>. Acesso em: 24 out. 2025.

LI, S. Recent progress on semiconductor heterojunction-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Small Science*, **Weinheim**, v. 2, n. 5, p. 1-23, mar. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/smssc.202100112>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smssc.202100112>. Acesso em: 21 set. 2025.

LI, Z. *et al.* Intrinsic defects and spectral characteristics of SrZrO₃ perovskite. **Physica B: Condensed Matter**, [S. l.], v. 534, p. 105-112, abr. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.029>.

LIMA, F. M. R. *et al.* Zero-biased photoelectrochemical detection of cardiac biomarker myoglobin based on cdses/zns quantum dots and barium titanate perovskite. **Molecules**, [S. l.], v. 27, n. 15, p. 4778, jul. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules27154778>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/15/4778>. Acesso em: 30 set. 2025.

LIU, L. *et al.* Corrosion behavior of Zr-based bulk metallic glasses in different artificial body fluids. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 425, n. 1/2, p. 268-273, nov. 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.048>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838806000260?via%3Dihub>. Acesso em: 18 set. 2025.

LIU, S. *et al.* A novel bromelain-MnO₂ biosensor for colorimetric determination of dopamine. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 92-97, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NJ05066K>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/nj/d0nj05066k>. Acesso em: 25 out. 2025.

LONGO, V. M. *et al.* First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites. **Theoretical Chemistry Accounts**, Berlin, v. 124, p. 385-394, sept. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-009-0628-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00214-009-0628-7>. Acesso em: 15 jul. 2025.

MABROUK, C; BARHOUMI, H; RENAULT, N J. Electrochemical dopamine-imprinted sensor based on tio2 nanoparticles and polypyrrole-chitosan composites modified glassy carbon electrode. **Portugaliae Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 455-474, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.4152/pea.2024420605>. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.peacta.org/articles_upload/v42n6a05_455-474.pdf. Acesso em: 11 fev. 2026.

MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): principles, construction, and biosensing applications. **Sensors**, Basel, v. 21, n. 6578, p. 1-21, oct. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/s21196578>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/19/6578>. Acesso em: 30 set. 2025.

MAJANI, S. S. *et al.* Fe-doped SrZrO₃ nanostructures as photocatalyst: solid-state synthesis and uv-light driven eradication of thymol blue dye. **Materials Research Bulletin**, Florida, v. 183, n. 113184, p. 1-13, mar. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.113184>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540824005142?via%3Dihub>. Acesso em: 28 set. 2025.

MANSFELD, F. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 35, n. 10, p. 1533-1544, oct. 1990. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80007-b](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(90)80007-b). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346869080007B?via%3Dihub>. Acesso em: 22 set. 2025.

MAO, Y. *et al.* Recent advances in photoelectrochemical sensors for analysis of toxins and abused drugs in the environment. **Chemosensors**, [S. l.], v. 11, n. 412, p. 1-20, jul. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors11070412>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9040/11/7/412>. Acesso em: 15 ago. 2025.

MARTIN, M. *et al.* The effect of common anticoagulants in detection and quantification of malaria parasitemia in human red blood cells by ATR-FTIR spectroscopy. **The Analyst**, [S. l.], v. 142, n. 8, p. 1192-1199, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c6an02075e>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/an/c6an02075e>. Acesso em: 28 set. 2025.

MEMMING, R. **Semiconductor electrochemistry**. 2. ed. Weinheim: Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kgaa, 2015.

MIODYŃSKA, M. *et al.* Preparation and photocatalytic properties of BaZrO₃ and SrZrO₃ modified with Cu₂O/Bi₂O₃ quantum dots. **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 74, p. 13-23, dez. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.10.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255817307112>. Acesso em: 19 nov. 2025.

MORADPOUR, H.; BEITOLLAHI, H. Simultaneous electrochemical sensing of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using nitrogen-doped graphene sheet-modified glassy carbon electrode. **C Journal of Carbon Research**, v. 8, n. 4, p. 50, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/c8040050>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-5629/8/4/50>. Acesso em: 25 out. 2025.

NICHOLAS, C. L.; MOWAT, J. P. S.; NICHOLAS, C. P. Tutorial review on catalyst characterization and materials preparation for x-ray powder diffraction analysis. **Applied Catalysis A: general**, Amesterdão, v. 692, n. 120093, p. 1-21, feb. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120093>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X24005386?via%3Dihub>. Acesso em: 30 set. 2025.

OLIVARES-HERNÁNDEZ, A. *et al.* Dopamine receptors and the kidney: an overview of health- and pharmacological-targeted implications. **Biomolecules**, Basel, v. 11, n. 254, p. 1-16, feb. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/biom11020254>. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.202201764>. Acesso em: 29 ago. 2025.

OMORI, N. E. *et al.* Recent developments in X-ray diffraction/scattering computed tomography for materials science. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, London, v. 381, n. 2259, p. 1-29, sept. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2022.0350>. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2022.0350>. Acesso em: 18 set. 2025.

PARGANIHA, Y. *et al.* Synthesis and luminescence study of BaZrO₃: Eu³⁺ phosphor. **Superlattices and Microstructures**, [S. l.], v. 88, p. 262-270, dez. 2015. DOI: Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.09.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603615301919>. Acesso em: 15 set. 2025.

PASIECZNA-PATKOWSKA, S.; CICHY, M.; FLIEGER, J. Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in characterization of green synthesized nanoparticles. **Molecules**, Basel, v. 30, n. 684, p. 1-36, feb. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules30030684>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/30/3/684>. Acesso em: 30 set. 2025.

PATELLA, B. *et al.* Electrochemical detection of dopamine with negligible interference from ascorbic and uric acid by means of reduced graphene oxide and metals-NPs based electrodes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 1187, n. 339124, dec. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2021.339124>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267021009508?via%3Dihub>. Acesso em: 18 set. 2025.

PATRA, A. S.; GOGOI, G.; QURESHI, M. Ordered–disordered BaZrO_{3-δ} hollow nanosphere/carbon dot hybrid nanocomposite: a new visible-light-driven efficient composite photocatalyst for hydrogen production and dye degradation. **ACS Omega**, Washington, v. 3, n. 9, p. 10980-10991, sept. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.8b01577>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.8b01577>. Acesso em: 12 ago. 2025.

PAVLOVICH, A.; PANKRATOV, A.; DUNYUSHKINA, L. Effect of lu-doping on electrical properties of strontium zirconate. **Membranes**, [S. l.], v. 13, n. 7, p. 663, 12 jul. 2023. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/membranes13070663>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/13/7/663>. Acesso em: 16. ago. 2025.

POPPE, J.; HICKEY, S. G.; EYCHMÜLLER, A. Photoelectrochemical Investigations of semiconductor nanoparticles and their application to solar cells. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 118, n. 30, p. 17123-17141, apr. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp5016092>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5016092>. Acesso em: 18 set. 2025.

PHUNG, V. D. *et al.* Reliable and quantitative SERS detection of dopamine levels in human blood plasma using a plasmonic Au/Ag nanocluster substrate. **Nanoscale**, [S. l.], v. 10, n. 47, p. 22493-22503, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8nr06444j>.

PLUTO, R.; BÜRGER, P. Normal values of catecholamines in blood plasma determined by high-performance liquid chromatography with amperometric detection. **International Journal of Sports Medicine**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 75-78, ago. 1988. DOI: <http://dx.doi.org/10.1055/s-2008-1025620>.

QIAO, J. *et al.* Au nanoparticles-decorated bioi nanosheet arrays for cathodic photoelectrochemical dopamine sensors. **Acs Applied Nano Materials**, Washington, v. 6, p. 5664-5674, mar. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsanm.3c00111>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.3c00111>. Acesso em: 19 set. 2025.

QUADROS, G. V. de. **Construção de um sensor baseado em grafeno funcionalizado com enxofre e nanopartículas de ouro para determinação de dopamina**. 2023. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/252716>. Acesso em: 5 ago. 2025.

QURESHI, A.; SHAIKH, T.; NIAZI, J. H. Semiconductor quantum dots in photoelectrochemical sensors from fabrication to biosensing applications. **The Analyst**, [S. l.], v. 148, n. 8, p. 1633-1652, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d2an01690g>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/an/d2an01690g>. Acesso em: 29 ago. 2025.

QURESHI, S. *et al.* From doping to composites: zirconia (zro2) modified hematite photoanodes for water splitting. **Royal Society of Chemistry**, [S. l.], v. 13, n. 49, p. 34798-34807, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d3ra05348b>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d3ra05348b>. Acesso em: 22 set. 2025.

RAMAKOKOVHU, M. M. *et al.* Mineralogical and leaching characteristics of altered ilmenite beach placer sands. **Minerals**, [S. l.], v. 10, n. 1022, p. 1-18, nov. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/min10111022>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/10/11/1022>. Acesso em: 12 jul. 2025.

RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. A review of electrochemical impedance spectroscopy for bioanalytical sensors. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 14, n. 45, p. 4602-4624, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d2ay00970f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/ay/d2ay00970f>. Acesso em: 27 ago. 2025.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 529-546, aug. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1983-41952015000400007>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/riem/a/3FMqWgfrgzzRxVpRjzchvMD/?lang=en>. Acesso em: 25 set. 2025.

RIZWAN, M. *et al.* Variation in electronic and optical responses due to phase transformation of SrZrO₃ from cubic to orthorhombic under high pressure: a computational insight. **Indian Journal of Physics**, Kolkata, v. 96, n. 4, p. 1059-1067, mar. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12648-021-02031-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12648-021-02031-2>. Acesso em: 28 jul. 2025.

SÁNCHEZ-RIVERA, A. E. *et al.* Spectrophotometric study on the stability of dopamine and the determination of its acidity constants. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 59, n. 13, p. 3193-3203, nov. 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1386-1425\(03\)00138-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1386-1425(03)00138-0). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142503001380>. Acesso em: 30 set. 2025.

SANTOS, A. R. *et al.* Raman spectroscopy application in the characterization of pertaining minerals of a geocollection. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20190034>. Acesso em: 30 jul. 2025.

SHAMA, N. A. *et al.* Gold-modified molecularly imprinted n-methacryloyl-(l)-phenylalanine-containing electrodes for electrochemical detection of dopamine. **Bioengineering**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 87, 22 fev. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/bioengineering9030087>.

SHEN, M.; HU, X. A "signal-off" anodic photoelectrochemical sensor based on ZnIn₂S₄/TiO₂ heterojunction for dopamine detection. **Talanta**, Amesterdão, v. 281, n. 126800, p. 1-8, 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126800>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914024011792?via%3Dihub>. Acesso em: 5 ago. 2025.

SHI, N. *et al.* Current sample preparation methodologies for determination of catecholamines and their metabolites. **Molecules**, [S. l.], v. 27, n. 9, p. 2702, abr. 2022. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules27092702>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/9/2702>. Acesso em: 11 fev. 2026.

SHINDE, P. S. *et al.* A synergistic effect of surfactant and ZrO₂ underlayer on photocurrent enhancement and cathodic shift of nanoporous Fe₂O₃ photoanode. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 1-14, ago. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep32436>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep32436>. Acesso em: 21 set. 2025.

SHU, J.; TANG, D. Recent advances in photoelectrochemical sensing: from engineered photoactive materials to sensing devices and detection modes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 92, n. 1, p. 363-377, nov. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04199>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.9b04199>. Acesso em: 5 set. 2025.

SI, S. *et al.* Visible photocatalytic hydrogen evolution by g-C₃N₄/SrZrO₃ heterostructure material. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 13, n. 6, p. 977, 8 mar. 2023. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano13060977>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/6/977>. Acesso em: 14 jul. 2025.

SMITH, B. C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. New York: Crc Press, 2011.

STANISZEWSKA-SLEZAK, E. *et al.* Transmission versus transflection mode in FTIR analysis of blood plasma: is the electric field standing wave effect the only reason for observed spectral distortions?. **The Analyst**, [S. l.], v. 140, n. 7, p. 2412-2421, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c4an01842g>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/an/c4an01842g>. Acesso em: 12 ago. 2015.

TANG, J. *et al.* Construction of embedded heterostructured SrZrO₃/Flower-like MoS₂ with enhanced dye photodegradation under solar-simulated light illumination. **Acs Omega**, [S. l.], v. 5, n. 16, p. 9576-9584, 16 abr. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00909>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.0c00909>. Acesso em: 5 ago. 2025.

THAKUR, P. *et al.* State-of-art review on smart perovskites materials: properties and applications. **Emergent Materials**, [S. l.], v. 7, p. 667-694, feb. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s42247-024-00645-w>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42247-024-00645-w>. Acesso em: 28 set. 2025.

THOMAS, J. *et al.* BaZrO₃ based non enzymatic single component single step ceramic electrochemical sensor for the picomolar detection of dopamine. **Ceramics International**, [S. l.], v. 48, n. 5, p. 7168-7182, mar. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.278>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221037019?via%3Dihub>. Acesso em: 29 ago. 2025.

THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 30, n. 9, p. 1055-1071, set. 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(99\)00020-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(99)00020-2). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X99000202>. Acesso em: 29 jan. 2026

TIAN, Q. *et al.* Highly sensitive and selective dopamine determination in real samples using au nanoparticles decorated marimo-like graphene microbead-based electrochemical sensors. **Sensors**, [S. l.], v. 23, n. 5, p. 2870, mar. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/s23052870>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/23/5/2870>. Acesso em: 22 set. 2025.

VELASCO, A. V. *et al.* Spatial heterodyne fourier-transform waveguide spectrometers. **Progress In Optics**, Rochester, v. 59, p. 159-208, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63379-8.00003-9>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444633798000039?via%3Dihub>. Acesso em: 30 ago. 2025.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, Northampton, v. 13, n. 4, p. 40-44, ju./aug. 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096112900080006X?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jul. 2025.

VILANOVA, A. *et al.* The route for commercial photoelectrochemical water splitting: a review of large-area devices and key upscaling challenges. **Chemical Society Reviews**, Londres, v. 53, p. 2388-2434, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d1cs01069g>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/cs/d1cs01069g>. Acesso em: 12 jul. 2025.

WANG, G.; LING, Y.; LI, Y. Oxygen-deficient metal oxide nanostructures for photoelectrochemical water oxidation and other applications. **Nanoscale**, [S. l.], v. 4, n. 21, p. 6682, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr32222f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/nr/c2nr32222f/unauth>. Acesso em: 30 set. 2025.

WANG, G. L.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. Dopamine sensitized nanoporous TiO₂ film on electrodes: photoelectrochemical sensing of nadh under visible irradiation. **Biosensors and Bioelectronics**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 2494-2498, apr. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2008.12.031>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566308006891?via%3Dihub>. Acesso em: 27 set. 2025.

WANG, L.; SCHMID, M.; SAMBUR, J. B. Single nanoparticle photoelectrochemistry: what is next? **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 151, n. 18, p. 1-13, nov. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5124710>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/151/18/180901/198026/Single-nanoparticle-photoelectrochemistry-What-is>. Acesso em: 7 set. 2025.

WANG, Z. Y.; TSAI, Z. Y.; CHANG, H. W.; TSAI, Y. C. Enhancing electrochemical non-enzymatic dopamine sensing based on bimetallic nickel/cobalt phosphide nanosheets. **Micromachines**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 105, jan. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/mi15010105>. Disponível em: https://www.mdpi.com/2072-666X/15/1/105?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 29 set. 2025.

WEI, X.; ZHANG, Z.; WANG, Z. A simple dopamine detection method based on fluorescence analysis and dopamine polymerization. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 55-58, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X18309202?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2025.

WESTON, L. *et al.* Structural and electronic properties of: math xmlns. **Physical Review B**, [S. l.], v. 92, n. 085201, p. 1-7, aug. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.92.085201>. Disponível em:

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.92.085201>. Acesso: em 27 set. 2025.

XUE, X.; LI, B. Recent advances in nanostructured perovskite oxide synthesis and application for electrocatalysis. **Nanomaterials**, Basel, v. 15, n. 472, p. 1-21, mar. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano15060472>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/15/6/472>. Acesso em: 27 set. 2025.

YANG, K. C.; YANG, B. H.; LAN, C.C.; LIU, M. N.; CHOU, Y. H. Striatal and peripheral dopaminergic alterations related to cognitive impairment in patients with schizophrenia. **Psychological Medicine**, [S. l.], v. 54, n. 15, p. 4182-4192, nov. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/s0033291724002228>. Disponível em: https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11650164/?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 2 set. 2025.

YASEEN, M. *et al.* Pressure induced electronic, optical and thermoelectric properties of cubic SrZrO₃: DFT investigation. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdão, v. 612, n. 412626, p. 1-8, jul. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2020.412626>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452620306189?via%3Dihub>. Acesso em: 27 set. 2025.

YILMAZ, E. E. *et al.* Physicochemical characterization of calcium-doped barium zirconate perovskites for hydrogen-induced systems and their life cycle assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 143, p. 1267-1278, jul. 2025. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.313>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319925003507?via%3Dihub>. Acesso em: 20 set. 2025.

ZARUBICA, A.; SREDOJEVIĆ, D.; LJUPKOVIĆ, R.; RANDJELOVIĆ, M.; MURAFI, N.; STOILJKOVIĆ, M.; LAZIĆ, V.; NEDELJKOVIĆ, J. M. Photocatalytic ability of visible-light-responsive hybrid ZrO₂ particles. **Sustainable Energy & Fuels**, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 2279-2287, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d3se00175j>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/se/d3se00175j>. Acesso em: 28 set. 2025.

ZHANG, M. *et al.* The role of catecholamines in the pathogenesis of diseases and the modified electrodes for electrochemical detection of catecholamines: a review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Florida, v. 55, n. 5, p. 888-910, mar. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2024.2324460>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2024.2324460>. Acesso em: 27 set. 2025.

ZHANG, X.; LIU, Q.; LIAO, Q.; ZHAO, Y. Potential roles of peripheral dopamine in tumor immunity. **Journal of Cancer**, [S. l.], v. 8, n. 15, p. 2966-2973, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.7150/jca.2085>. Disponível em: https://www.ahajournals.org/doi/full/10.1161/01.HYP.32.2.187?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 12 jul. 2025.

ZHANG, Z. X.; ZHAO, C. Z. Progress of photoelectrochemical analysis and sensors. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, Pequim, v. 41, n. 3, 436-444, 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(13\)60637-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(13)60637-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872204013606374?via%3Dihub>. Acesso em: 28 set. 2025.

ZHAO, X. *et al.* Machine learning automated analysis of enormous synchrotron X-ray diffraction datasets. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 127, n. 30, p. 14830-14838, jul. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03572>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.3c03572>. Acesso em: 26 set. 2025.

ZOU, Y. *et al.* Fabricating BaZrO₃ hollow microspheres by a simple reflux method. **New J. Chem.**, [S. l.], v. 38, n. 6, p. 2548-2553, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3nj01415k>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/nj/c3nj01415k/unauth>. Acesso em: 7 set. 2025.