



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

GREICY KELLY CERQUEIRA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES PARA DETECÇÃO DE ÁCIDO
GÁLICO E GALATO DE PROPILA EXPLORANDO SISTEMAS
FOTOELETROQUÍMICOS AUTOALIMENTADOS**

São Luís – MA

2019

GREICY KELLY CERQUEIRA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES PARA DETECÇÃO DE ÁCIDO
GÁLICO E GALATO DE PROPILA EXPLORANDO SISTEMAS
FOTOELETROQUÍMICOS AUTOALIMENTADOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica
Orientador: Prof. Dr. Flávio Santos Damos

São Luís – MA

2019

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

Santos, Greicy Kelly Cerqueira dos.

Desenvolvimento de Sensores para Detecção de Ácido Gálico e Galato de Propila Explorando Sistemas Fotoeletroquímicos Autoalimentados / Greicy Kelly Cerqueira dos Santos. - 2019.

124 f.

Orientador(a): Flávio Santos Damos.

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

1. Ácido gálico. 2. Fotoânodos. 3. Fotocátodos. 4. Galato de propila. 5. Sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados. I. Damos, Flávio Santos. II. Título.

BANCA EXAMINADORA

GREICY KELLY CERQUEIRA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques/Membro titular - Interno
Departamento de Química/UFMA

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos/Membro titular – Externo
Departamento de Física/UFMA

Prof. Dr. Flavio Santos Damos/Presidente
Departamento de Química/UFMA

AGRADECIMENTO

Ao SENHOR, por ser o realizador de todos os meus sonhos e projeto de vida.

Agradeço a toda minha família, de modo especial meus pais, que me geraram e mostraram a importância de superar todos os obstáculos e correr atrás dos sonhos. Agradeço ao Paulo Henrique, uma pessoa incrível que se fez presente durante todos os momentos.

Agradeço especialmente ao meu orientador, professor Dr. Flávio Santos Damos, a pessoa que me oportunizou e depositou sua confiança para o desenvolvimento dos trabalhos realizados. Agradeço pela paciência, por cada segundo de sua atenção e por todo conhecimento compartilhado honrando fielmente ao papel de orientador.

Agradeço a professora Dra. Rita de Cássia Silva Luz, pelo acolhimento desde a primeira oportunidade que nos conhecemos. Obrigada pela disseminação de conhecimentos durante as disciplinas ministradas e as contribuições nos artigos publicados.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), por todo incentivo, cooperação, paciência e carinho, em especial Fernanda Gabriele, Andréia Rodrigues e Sakae Yotsumoto que contribuíram diretamente para a realização dos trabalhos publicados.

Quero agradecer as minhas queridas amigas Fernanda Maria e Andréia Rodrigues que a vida me apresentou desde a graduação e me proporcionou continuar nessa fase muito especial. Vocês estarão guardadas sempre no meu coração e que a nossa amizade dure até o último dia de nossas vidas.

Aos meus professores por contribuir para a construção do conhecimento na minha formação.

A Universidade Federal do Maranhão, por ser o espaço ao qual conquistei um sonho e a CAPES pela bolsa concedida durante todo o mestrado.

Ao centro de Microscopia da UFMG pelas análises de MEV e EDS.

À FAPEMA e ao CNPq pelos auxílios financeiros concedidos, sem os quais não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos que me deram apoio para que eu chegasse até aqui.

O meu muito obrigada!!!

**“Não sou tudo o que queria ser, mas graças a Deus,
não sou mais o que eu era antes”.
(Marthin Luther King)**

RESUMO

O presente trabalho baseia-se no desenvolvimento de dois sensores que exploram sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados para a determinação dos antioxidantes ácido gálico (AG) e do galato de propila (GP). O primeiro sistema fotoeletroquímico explora dióxido de titânio sensibilizado com pontos quânticos de CdSe/ZnS (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS) como fotoânodo e um fotocátodo baseado em óxidos de cobre (FTO/CuO/Cu₂O) para determinação de AG em amostra de chá verde. O segundo sistema fotoeletroquímico explora TiO₂ modificado com sulfeto de cobre (CuS) como fotocátodo (FTO/TiO₂/CuS) e um fotoânodo baseado na combinação de CdS e CdSe (FTO/CdS/CdSe) para a determinação de GP em amostra de barras de caldo desidratado. Os sistemas fotoeletroquímicos foram baseados em uma célula fotoeletroquímica autoalimentada constituída de duas cubetas plásticas separadas por um tecido de poliéster. As duas câmaras foram utilizadas para manter separados os fotoeletrodos. No compartimento cátodico foi realizado a redução de água e oxigênio enquanto o AG ou GP foi oxidado no compartimento anódico atuando como eliminadores de lacunas gerando potência na célula dependente da concentração do antioxidante utilizado. Caracterizações morfológicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas nos fotoeletrodos FTO/TiO₂/CuS e FTO/CdS/CdSe, assim como, as caracterizações por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) para FTO/TiO₂/CdSe/ZnS. Medidas de Impedância Eletroquímica (EIS) foram empregadas para avaliar as características eletrônicas dos fotoânodos (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CdS/CdSe) e dos fotocátodos (FTO/CuO/Cu₂O e FTO/TiO₂/CuS) em termos de potencial de banda plana, densidade de portadores e natureza do semicondutor. Sob condições otimizadas, os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados apresentaram uma ampla faixa de resposta linear de 1 µmol L⁻¹ até 200 µmol L⁻¹ com recuperação de 96 % e 103 % para o AG, e de 10 µmol L⁻¹ a 400 µmol L⁻¹ com recuperação de 95,35 % para o GP. O método de adição de padrão foi aplicado para quantificação dos analitos em ambos os tipos de amostras. Os sistemas fotoeletroquímicos apresentaram ainda boa seletividade frente às espécies interferentes comumente encontradas nestas amostras.

Palavras-chave: ácido gálico (AG); galato de propila (GP); sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados; fotoânodos; fotocátodos.

ABSTRACT

The present work is based on the development of two sensors for the determination of gallic acid (AG) and propyl gallate (GP) antioxidants exploiting self-powered photoelectrochemical systems. The first photoelectrochemical system exploits titanium dioxide sensitized with CdSe/ZnS (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS) as a photoanode and a photocathode based on copper oxides (FTO/CuO/Cu₂O) for the determination of gallic acid (AG) in green tea samples. The second photoelectrochemical system exploits a copper sulfide modified TiO₂ as photocathode (FTO/TiO₂/CuS) and a photoanode based on the combined use of CdS and CdSe (FTO/CdS/CdSe) for the determination of propyl gallate (GP) in dehydrated broth samples. The photoelectrochemical systems were based on a self-powered photoelectrochemical cell constructed by using two plastic cuvettes and a polyester cloth as separating membrane. The two-compartment cell was used to maintain separated photoelectrodes. In the cathodic compartment was performed the water and oxygen reduction while in the anodic compartment, the AG or GP were oxidized by harvesting the photogenerated holes to produce power. The morphological characterization of the FTO/TiO₂/CuS and FTO/CdS/CdSe photoelectrodes was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy while the, FTO/TiO₂/CdSe/ZnS photoelectrode was characterized by scanning electrochemical microscopy (SECM). Electrochemical impedance spectroscopy measurements (EIS) were performed to evaluate the electrical characteristics of the photoelectrodes (FTO/CuO/Cu₂O and FTO/TiO₂/CuS) in terms of flatband potential, carrier density and semiconductor nature. Under optimized conditions, self - powered photoelectrochemical systems presented linear response range of 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and recovery values between 96% and 103% for GA and a linear response range from 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and a recovery 95.35% for GP. The standard addition method was applied to determine the analytes in both types of samples. The photoelectrochemical systems presented good selectivity against the interfering species commonly found in these samples.

Keywords: gallic acid (GA); propyl gallate (PG); self-powered photoelectrochemical cell; photoanode; photocathode.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AG	Ácido Gálico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DTBHQ	2,5- di-terc-butil-hidroquinona
EC	Epicatequina
ECG	Epicatequinas Galato
EGC	Epigallocatequina
EGCG	Epigallocatequina Galato
eBC⁻ / hBV⁺	Par elétron/lacuna
E_g	<i>Bandgap</i>
E	Potencial
E_{fb}	Potencial de Banda Plana
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GP	Galato de Propila
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
JECFA	<i>Joint FAO/WHO Expert Commitee on Food Additive</i>
LD	Limite de Detecção

LED	Diodo Emissor de Luz
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBS	Tampão Fosfato
PQs	Pontos Quânticos
PECs	Sistemas Fotoeletroquímicos
SECM	Microscopia Eletroquímica de Varredura
SPPS	Sistemas Fotoeletroquímicos Autoalimentados
TBHQ	Terc-Butil Hidroquinona
UV	Ultravioleta

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação de Mott-Schottky (1) $C^{-2} = \pm \frac{2}{NeA^2\epsilon_0\epsilon} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e})$58

Densidade de Portadores de Cargas (2) $N_D = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} (\frac{dE}{d(C^{-2})}) = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} (\frac{1}{S_{MS}})$59

Resposta Linear para o AG (3) $P_{max}/mWcm^{-2} = 0,11 \log C/\mu mol L^{-1} + 0,03$67

Limite de Detecção (4) $LD: \frac{3S}{N} =$ 67

Tempo de Permanência do Elétron na BC (5) $\tau_e = 1/(2\pi f_{max})$75

Resposta Linear para o GP (6) $\Delta I/nA = 2,53 [GP/\mu mol L^{-1}] + 13,86$80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas de antioxidantes naturais.....	24
Figura 2. Estruturas químicas de antioxidantes sintéticos.....	25
Figura 3. Estrutura do Ácido Gálico	26
Figura 4. Sistema de esterificação de Fischer para o Galato Propila	28
Figura 5. Bandas eletrônicas e formação do par e_{BC}^- / h_{BV}^+ em um semicondutor	34
Figura 6. Ilustração dos processos fotoeletroquímicos envolvidos em sistemas PEC: A) Fotocorrente anódica e B) Fotocorrente catódica.....	35
Figura 7. Diagrama de energia para semicondutores intrínseco e extrínseco	37
Figura 8. Ilustração das bandas de energia na interface entre um semicondutor e um eletrólito contendo um par redox.....	39
Figura 9. Efeito do confinamento quântico.....	42
Figura 10. Esquema ilustrativo das medidas eletroquímicas.....	49
Figura 11. Célula fotoeletroquímica autoalimentada	51
Figura 12. Esquema do sistema fotoeletroquímico autoalimentado.....	54
Figura 13. Gráficos de Nyquist $-Z$ (imaginário) vs Z (real) para FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS (A) e FTO/CuO/Cu ₂ O (B) em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ obtido à temperatura ambiente e sob condições de potencial de circuito aberto.....	57
Figura 14. (A) Gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS (círculo azul) e (B) Gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para FTO/CuO/Cu ₂ O (círculo vermelho) obtidos em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	58
Figura 15. Princípios básicos da SECM envolvidos na investigação da cinética da reação interfacial promovida pelo fotoânodo FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS.	60
Figura 16. Imagens SECM obtidas para o FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS sob luz LED visível (A) e na ausência de luz (B). As imagens foram obtidas em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ de KCl contendo 5 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ³⁻ . A sonda foi polarizada em -200 mV vs Ag/AgCl _(sat)	61
Figura 17. Potencial de circuito aberto do fotoânodo (A) FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS e (B) do fotocátodo FTO/CuO/Cu ₂ O sob iluminação intermitente da lâmpada LED. As medidas foram realizadas em solução 0,1 mmol L ⁻¹ de AG.....	62

- Figura 18.** Fotocorrente obtidas para o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS em solução 0,1 mmol L⁻¹ de AG (A) e FTO/CuO/Cu₂O em solução 0,1 mol L⁻¹ tampão PBS (B) sob iluminação intermitente da lâmpada LED..... 63
- Figura 19.** Dependência típica de densidades de potência (linha preta) e corrente (linha vermelha) em função do potencial de operação do sistema fotoeletroquímico autoalimentado na presença de 1 μmol L⁻¹ de AG (A) e 200 μmol L⁻¹ de AG (B). 64
- Figura 20.** Representação esquemática do sistema fotoeletroquímico autoalimentado explorando como ânodo o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e como cátodo o FTO/CuO/Cu₂O..... 65
- Figura 21.** Curvas de densidade de potência vs densidade de corrente obtidas com o sistema autoalimentado para ácido gálico em diferentes concentrações em 0,1 mol L⁻¹ de solução tampão fosfato. 66
- Figura 22.** Relação linear entre densidade de potência máxima e o logaritmo da concentração de ácido gálico 66
- Figura 23.** Imagens do MEV e do EDS para o fotocátodo de FTO/TiO₂/CuS..... 70
- Figura 24.** Imagens do MEV e do EDS para o fotoânodo de FTO/CdS/CdSe..... 71
- Figura 25.** Gráficos de Nyquist para FTO/TiO₂/CuS (A) e FTO/CdS/CdSe (B) em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ obtidos em potencial de circuito aberto sob incidência e ausência de luz..... 72
- Figura 26.** Gráficos de Mott-Schottky (C⁻² vs E) para (A) FTO/TiO₂ e FTO/TiO₂/CuS e (B) gráfico de Mott-Schottky (C⁻² vs E) para FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe obtidos em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ na ausência de luz..... 73
- Figura 27.** Gráficos Bode-fase para FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe obtidos em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄..... 74
- Figura 28.** (A) Fotocorrente (potencial aplicado em 0 V vs Ag/AgCl_(sat)) e (B) potencial de circuito aberto para FTO/TiO₂/CuS em PBS 0,1 mol L⁻¹ sob iluminação intermitente da lâmpada LED. 75
- Figura 29.** (A) Fotocorrente (potencial aplicado em 0 V vs Ag/AgCl_(sat)) e (B) potencial de circuito aberto para FTO/CdS/CdSe sob iluminação intermitente de uma lâmpada LED na presença de galato de propila em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (linha preta). 76
- Figura 30.** Curvas P-V (linha azul) e I-V (linha vermelha) obtidas para célula fotoeletroquímica autoalimentada na ausência (A) e presença (B) de galato de propila em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato. (C) Curvas de densidade de potência vs densidade de corrente para o sensor autoalimentado na presença de solução de 0,1 mol L⁻¹ de tampão

de fosfato (linha azul) e na presença de galato de propila em solução tampão de fosfato de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha)..... 77

Figura 31. Representação esquemática proposta dos processos envolvidos no sistema fotoeletroquímico autoalimentado baseado no fotoânodo FTO/CdS/CdSe e no fotocátodo FTO/TiO₂/CuS..... 78

Figura 32. Curva analítica obtida para várias concentrações de galato de propila na célula fotoeletroquímica autoalimentada. Figura inserida: Amperogramas obtidos utilizando o SPPC na presença de diferentes concentrações de galato de propila em tampão fosfato na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de algumas informações para a determinação de ácido gálico em trabalhos da literatura.....	31
Tabela 2: Comparação de algumas informações para a determinação de galato de propila em trabalhos da literatura.....	32
Tabela 3: Comparação de alguns métodos para a determinação do ácido gálico..	67
Tabela 4: Análise de ácido gálico em amostra de extrato de chá enriquecido.	68
Tabela 5: Comparação de alguns materiais e métodos para a determinação de galato de propila para o presente trabalho.	80

SUMÁRIO

Capítulo 1	18
<i>Introdução.....</i>	18
1. INTRODUÇÃO.....	19
Capítulo 2	22
<i>Revisão Bibliográfica</i>	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Compostos Fenólicos e a Atividade Antioxidante.....	23
2.1.1. Ácido Gálico (AG) em Extrato de Chá Verde.....	26
2.1.2. Galato de Propila (GP) em Barras de Caldo Desidratado.....	27
2.2. Sensores Eletroquímicos	29
2.2.1. Determinação de Ácido Gálico (AG) Empregando Métodos Eletroquímicos	30
2.2.2. Determinação de Galato de Propila (GP) Empregando Métodos Eletroquímicos	32
2.3. Sensores Fotoeletroquímicos.....	33
2.3.1. Sistemas Fotoeletroquímicos Autoalimentados (SPPS).....	36
2.3.2. Materiais Fotoeletroquimicamente Ativos	37
2.3.2.1. Dióxido de Titânio (TiO_2).....	39
2.3.2.2. TiO_2/CuS e CuO/Cu_2O	40
2.3.2.3. Pontos Quânticos (PQs).....	41
Capítulo 3	44
<i>Objetivos</i>	44
3. OBJETIVOS	45
3.1. Objetivo Geral.....	45
3.2. Objetivos Específicos	45
Capítulo 4	46
<i>Procedimento Experimental.....</i>	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Reagentes e Soluções.....	47
4.1.1. Preparo das Soluções do Ácido Gálico, Galato de Propila e Interferentes.....	47
4.1.2. Preparo das Amostras de Extrato de Chá Verde e Barras de Caldo Desidratado.....	48
4.2. Medidas Eletroquímicas.....	48

4.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Fotoânodos FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS e FTO/CdS/CdSe e dos Fotocátodos FTO/CuO/Cu ₂ O e FTO/TiO ₂ /CuS.....	48
4.2.2. Desempenho Fotoeletroquímico dos Fotoeletrodos FTO/CuO/Cu ₂ O, FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS, FTO/CdS/CdSe e FTO/TiO ₂ /CuS	50
4.2.3. Construção da Célula Fotoeletroquímica Autoalimentada e dos Fotoeletrodos para a Determinação de Ácido Gálico e Galato de Propila.....	50
4.2.3.1. Fotoânodo FTO/TiO ₂ /CdSe/ZnS	52
4.2.3.2. Fotocátodo FTO/CuO/Cu ₂ O	52
4.2.3.3. Fotoânodo FTO/CdS/CdSe.....	53
4.2.3.4. Fotocátodo FTO/TiO ₂ /CuS.....	53
4.2.4. Detecção Fotoeletroquímica Autoalimentada de Ácido Gálico e Galato de Propila	544
Capítulo 5	56
<i>Resultados e Discussão.....</i>	<i>56</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1.Caracterização Eletroquímica dos Fotoeletrodos de FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/ CuO/Cu₂O.....	57
5.2. Desempenho Fotoeletroquímico dos Fotoeletrodos	62
5.3. Desempenho Fotoeletroquímico da Célula ao Ácido Gálico.....	64
Capítulo 6	69
<i>Resultados e Discussão.....</i>	<i>69</i>
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.1.Caracterização Morfológicas e Eletroquímicas dos Fotoeletrodos FTO/TiO₂/CuS e FTO/CdS/CdSe	70
6.2. Fotoeletroquímica do Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado	75
6.3. Desempenho Fotoeletroquímico Autoalimentado do Galato de Propila	77
Capítulo 7	82
<i>Considerações Finais</i>	<i>82</i>
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
Capítulo 8	85
<i>Referências Bibliográficas</i>	<i>85</i>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

Anexos.....106

Artigo I: Self-powered Photoelectrochemical Sensor for Gallic Acid Exploiting a CdSe/ZnS Core-shell Quantum Dot Sensitized TiO₂ as Photoanode.

Artigo II: Development of a self-powered photoelectrochemical system (SPPS) for the determination of propyl gallate.

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A oxidação lipídica pode provocar a deterioração de produtos alimentícios alterando seus aspectos nutricionais, coloração, consistência e textura. Embora vários antioxidantes sejam encontrados naturalmente nos alimentos, é comum a adição de antioxidantes sintéticos classificados como aditivos alimentares, com a finalidade de combater a presença de radicais livres, os quais são considerados os principais causadores da oxidação lipídica nos alimentos (FIUZA, 2004; XIE, *et al.*, 2018).

Um dos antioxidantes de origem natural mais utilizado é o ácido gálico (AG), o qual também apresenta ação anticarcinogênica e antimutagênica e encontra-se presente em alimentos como frutas, vegetais, vinhos e chás (YEN, *et al.*, 2002; ABE, *et al.*, 2007; LIM, *et al.*, 2018). Por sua vez, os antioxidantes de origem sintética como por exemplo o galato de propila (GP), tem sido empregado em óleo comestível, alimentos fritos, macarrão instantâneo, carne e barras de caldos desidratados para combater a rancidez e aumentar o tempo de vida destes produtos (TOPAL, *et al.*, 2017). No entanto, esses antioxidantes, seja de origem natural ou sintética, podem causar alto índice de toxicidade quando consumidos de maneira exagerada (CHANG, *et al.*, 2005; TAKEMOTO, *et al.*, 2009).

Nessa perspectiva, muitos grupos de pesquisas estão buscando estratégias para determinação e quantificação de diversos tipos de antioxidantes utilizando métodos analíticos tais como: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (LU, *et al.*, 2011), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (FARAJZADEH, *et al.*, 2007; LE, *et al.*, 2007), eletroforese capilar (EHALA, *et al.*, 2005; GÓMEZ-ROMERO, *et al.*, 2007) espectroscopia de reflectância difusa (CLARA, *et al.*, 2016; GRACIANO-VERDUGO, *et al.*, 2006), quimioluminescência (XIE e CUI, *et al.*, 2003; KANG, *et al.*, 2014; CHRISTODOULEAS, *et al.*, 2015) e métodos eletroquímicos (MILARDOVIĆ, *et al.*, 2006; MONTEIRO, *et al.*, 2018; LIMA, *et al.*, 2018).

Dentre estes métodos destacam-se os métodos eletroquímicos pois apresentam elevada sensibilidade, podem ser desenvolvidos de forma a dispensar etapas de preparo extensiva de amostra, apresentam elevada frequência analítica e são passíveis de miniaturização com baixo custo (LOWINSOHN E BERTOTTI, 2006; MONTEIRO, 2017). Diante dessas vantagens, a busca por métodos eletroquímicos vem crescendo e o número de sensores eletroquímicos propostos vem aumentando vertiginosamente na última década (ZHAO *et al.*, 2015). Como resultado, tem havido uma grande evolução científica

no que tange o desenvolvimento de sensores eletroquímicos mediante o emprego de novos elementos de reconhecimento baseados em materiais funcionalmente mais sensíveis e seletivos. Embora os sensores eletroquímicos apresentem várias características desejáveis ao desenvolvimento de métodos analíticos, tais sistemas necessitam de uma fonte de alimentação externa para conduzir a reação química (SILVA, *et al.*, 2018).

Alternativamente aos sistemas eletroquímicos, os sensores fotoeletroquímicos autoalimentados têm sido objeto de interesse de muitos grupos de pesquisa atualmente uma vez que a energia necessária à operação da célula pode ser gerada consumindo o analito na célula e, assim, eliminando a necessidade de uma fonte de energia externa (ARECHEDERRA e MINTEER, 2011; ZHOU e WANG, 2012; GRATTIERI e MINTEER, 2018). Além disso, o conceito de sensor autoalimentado têm se ampliado com grande vantagem para dispositivos que podem absorver energia do ambiente em que está inserido proporcionando, portanto, uma nova perspectiva para a detecção de moléculas (ARECHEDERRA e MINTEER, 2011; QIN, *et al.*, 2009; DAI, *et al.*, 2017; YAN, *et al.*, 2017; YANG, *et al.*, 2017).

Entre as fontes mais abundantes e baratas de energia destacam-se a luz do próprio ambiente ao redor do sistema de interesse. Neste sentido, a energia solar ou a luz de uma lâmpada são fontes de energia de baixo custo, até então subaproveitadas e extremamente úteis para o desenvolvimento de uma nova categoria de métodos analíticos denominados de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados (SPPS, do inglês *self powered photoelectrochemical system*) (ZHAO, *et al.*, 2015; LIN, *et al.*, 2017a; LIN, *et al.*, 2017b). Os SPPS apresentam propriedades únicas incluindo baixo custo e portabilidade bem como podem operar apenas explorando a luz ambiente no qual a célula fotoeletroquímica está inserida e as moléculas de interesse, tal que se apresentam como uma promissora estratégia para o desenvolvimento de dispositivos para análise em campo (ZHOU, 2015).

A aplicação de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados tem como fundamento a utilização de materiais fotoativos já que estes são explorados na construção dos fotocátodos e fotoânodos que constituirão a célula (SANTOS, 2017; MONTEIRO, *et al.*, 2018; NETO, *et al.*, 2018). Essencialmente, sob incidência de luz, o fotocátodo reduz moléculas de água e/ou oxigênio enquanto que o fotoânodo consome a espécie de interesse. Dentre os materiais que mais tem recebido atenção da comunidade científica para a redução da água destacam-se os óxidos de cobre e os sulfetos de cobre (YANG, *et*

al., LUO *et al.*,2016 CHANDRA, *et al.*,2018). Dentre as características atrativas destes materiais destacam-se seus pequenos *bandgaps* e suas baixas toxicidades comparadas a outros materiais empregados como fotocátodos. Por outro lado, materiais fotoativos à base de dióxido de titânio e sulfeto de cádmio têm se mostrado promissores na construção de fotoânodos (BRITO, 2017, VITORET, *et al.*,2017).

Do exposto, o presente trabalho visa à construção de dois sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados. O primeiro sistema proposto tem como enfoque a determinação de ácido gálico em amostra de chá verde explorando como fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O. O segundo sistema fotoeletroquímico tem como propósito a determinação de galato de propila em barras de caldo desidratado utilizando um fotoânodo FTO/CdS/CdSe e um fotocátodo FTO/TiO₂/CuS. Os trabalhos desenvolvidos nesta dissertação descrevem pela primeira vez sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados que exploram simultaneamente fotoânodos e fotocátodos para o desenvolvimento de métodos fotoeletroanalíticos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

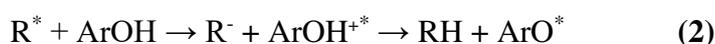
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compostos Fenólicos e a Atividade Antioxidante

Os compostos fenólicos englobam substâncias químicas que contém comumente um ou mais anéis aromáticos ligados diretamente a um ou vários grupos de hidroxilas (LIN, *et al.*, 2016). Nessa classe podemos encontrar compostos naturais divididos em flavonóides (polifenóis) e não-flavonóides (fenóis simples ou ácidos). Os flavonóides apresentam-se sob muitas variações como flavonóis, flavonas, flavanonas e isoflavonas. Por outro lado, os considerados não-flavonóides estão relacionados aos derivados dos ácidos hidroxicinâmico e hidroxibenzóico (SILVA, *et al.*, 2010; NÚÑEZ-LOPEZ, *et al.*, 2018). Esses compostos apresentam excelentes propriedades antimicrobianas, antiinflamatórias, antialérgicas e antioxidantes. (BALASUNDRAM, *et al.*, 2006; WALTER e MARCHESAN, 2011).

Como antioxidantes, são amplamente aplicados como conservantes alimentares para desacelerar o desenvolvimento de rancidez, deterioração e a descoloração dos alimentos causados pela oxidação lipídica (SENANAYARE, 2013; MARTILLANES, *et al.*, 2017). Desta forma, os antioxidantes são considerados substâncias capazes de inibir a ação de radicais livres minimizando a oxidação lipídica, ou podem ainda impedir que radicais livres produzam outros radicais livres de forma a disseminar reações de oxidação (KRIS-ETHERTON, *et al.*, 2004; SENANAYARE, 2013).

Os mecanismos de ação dos antioxidantes são determinados de acordo com sua atuação e, portanto, podem ser classificados como antioxidantes primários e secundários. Os antioxidantes primários atuam através da doação de átomos de hidrogênio (1) ou de elétrons (2) a um radical impedindo que a reação continue a se propagar mediante o radical livre. Desta forma, o antioxidante que está oxidado se torna um radical antioxidante estável e sem a capacidade de proporcionar a propagação de radicais livres (MAISUTHISAKUL *et al.*, 2007; SILVA, *et al.*, 2010; SENANAYARE, 2013). A reação abaixo exemplifica o mecanismo dos antioxidantes primários (BADHANI *et al.*, 2015):

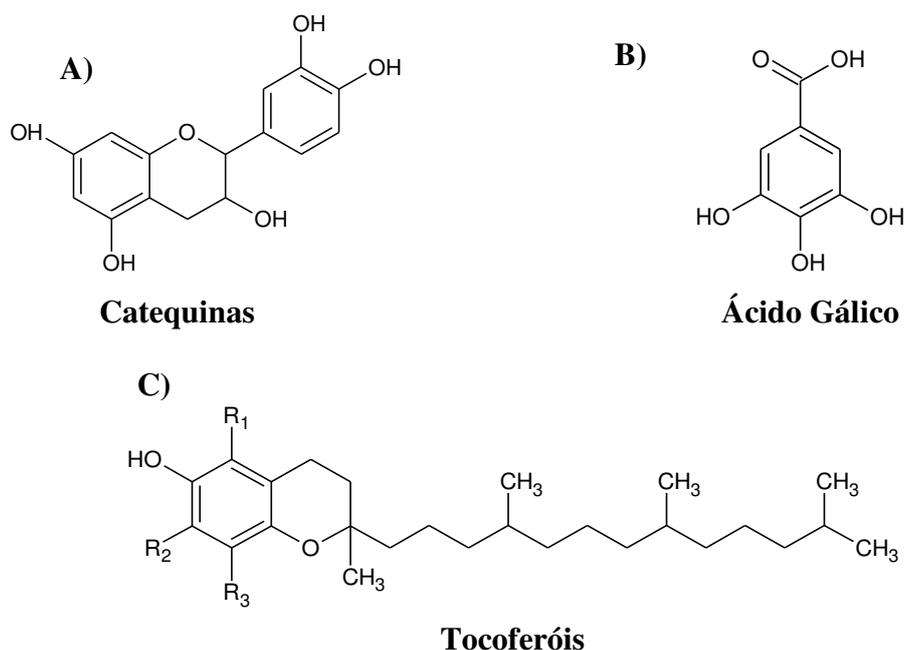


Onde, R = radical e ArOH = antioxidante

Os antioxidantes secundários também podem desempenhar papel importante na redução da reatividade de espécies incluindo a desativação do oxigênio singlete, atuar como agentes quelantes alterando a camada de valência dos metálicos (como, por exemplo, ferro e cobre), atuar na absorção de radiação ultravioleta (UV) ou atuar na conversão dos hidroperóxidos em espécies não-radicalares (MAISUTHISAKUL *et al.*, 2007; SILVA, *et al.*, 2010).

Os antioxidantes podem ser de origem natural ou sintética. Os antioxidantes naturais são aqueles que estão presentes em pequenas quantidades e são oriundos da própria constituição do alimento como, por exemplo, os ácidos fenólicos como as catequinas (Figura 1 (A)), ácido gálico (Figura 1(B)) e tocoferóis (Figura 1(C)) contidos em subprodutos agroindustriais como frutas, legumes, cereais, chás, e ervas medicinais (DIMITRIOS, 2006).

Figura 1. Estruturas químicas de antioxidantes naturais.

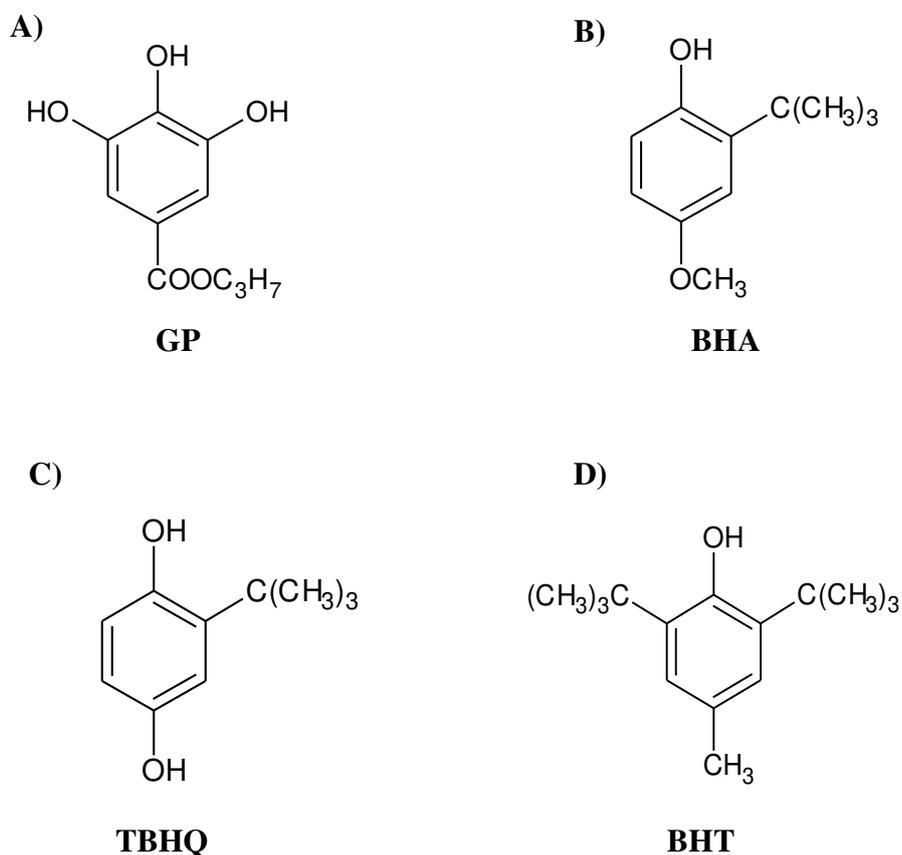


Fonte: Ramalho e Jorge (2006) e Silva *et al.*, (2010).

Por outro lado, os antioxidantes sintéticos são desenvolvidos pela indústria alimentícia e adicionados aos alimentos. Destacam-se antioxidantes como o galato de propila (GP), butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT) e o terc-butil

hidroquinona (TBHQ) (CAROCHO e FERREIRA, 2013; MATEOS, *et al.*, 2017). Suas estruturas químicas podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2. Estruturas químicas de antioxidantes sintéticos.



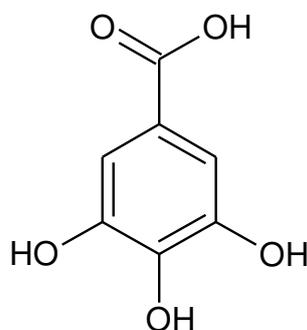
Fonte: Guan *et al.*, (2005).

Os antioxidantes sintéticos são muito empregados pela indústria de alimentos por serem de baixo custo e apresentarem uma elevada atividade para a prevenção dos alimentos. Porém, aos antioxidantes sintéticos tem sido atribuído a produção de subprodutos nocivos que podem ser tóxicos ou apresentar efeitos mutagênicos aos seres humanos. Mediante esse fato, tem havido uma busca crescente por alternativas naturais e o desenvolvimento de normas regulamentadoras mais exigentes para uso dos antioxidantes sintéticos (XIU-QIN *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2016; KIRSCHWENG, *et al.*, 2017; RIBEIRO, *et al.*, 2019). Dentre os antioxidantes utilizados atualmente, destacam-se o galato de propila (GP) e o ácido gálico (AG) tendo em vista que tem sido extremamente consumidos no mundo inteiro (DWIECKI, *et al.*, 2016).

2.1.1 Ácido Gálico (AG) em Extrato de Chá Verde

O AG (3,4,5-triidroxibenzóico) (Figura 3) é um antioxidante natural de baixa massa molecular classificado como ácido fenólico derivado do ácido hidroxibenzóico (SHAHIDI, *et al.*, e BADHANI *et al.*, 2015). Em sua estrutura, os três grupos hidroxilas estão ligados ao anel aromático numa posição *orto* em relação um ao outro. Desta forma, o AG apresenta forte capacidade antioxidante com os elétrons- π do anel benzênico através da interação dos grupos hidroxila. Tal fato torna favorável a geração de radicais livres relativamente estáveis a partir do AG tendo em vista que o radical é estabilizado por deslocalização (PARR, e BOLWELL, 2000; BADHANI *et al.*, 2015).

Figura 3. Estrutura do Ácido Gálico.



Ácido Gálico

Fonte: Badhani *et al.*, (2015).

Embora o AG tenha origem natural, o mesmo também tem sido empregado em alimentos processados, em cosméticos e materiais para a embalagem de alimentos a fim de evitar a rancidez induzida pela deterioração e peroxidação lipídica (YEN, *et al.*, 2002; MIN e AHN, 2005). Além de desempenhar uma excelente atividade antioxidante, o AG apresenta propriedades como agente antialérgico, antimutagênico, antiinflamatória e anticarcinogênico (SROKA e CISOWSKI, 2003; ARUNKUMAR *et al.*, 2009; LI, *et al.*, 2016). O AG é considerado um antioxidante que pertence à classe dos polifenólicos secundários proveniente de fontes vegetais e está presente em bebidas como chás (LU, *et al.*, 2006; VARIYA, 2016).

Os principais componentes polifenólicos dos chás variam de acordo com o processamento aplicados ao mesmo tal que é possível classificá-los quanto ao processamento em três tipos: preto (fermentando), oolong (semi-fermentado) e verde

(não-fermentado) (PERUMALLA e HETTIARACHCHY, 2011). O chá verde possui, dentre seus compostos constituintes, a epicatequina galato (ECG), epigallocatequina (EGC), epigallocatequina galato (EGCG) e como principal ácido fenólico o ácido gálico (GRAMZA *et al.*,2006; ZUO, *et al.*,2002).

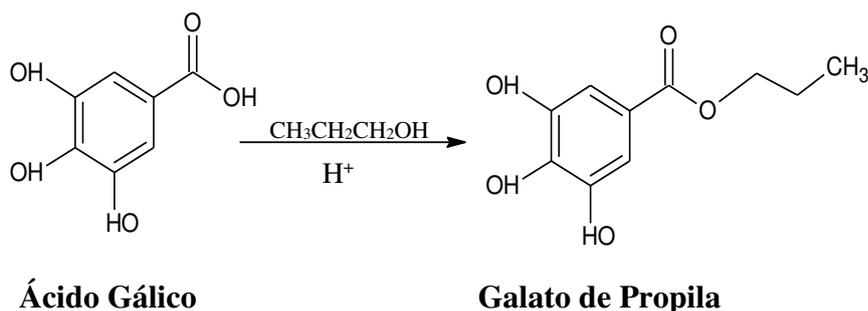
O Brasil é considerado um dos maiores produtores de chás com abundância na quantidade de compostos fenólicos (SAITO, *et al.*,2006; NISHIYAMA, *et al.*,2010). Além do consumo como bebida, o extrato de chá verde vem demonstrando propriedades antioxidantes em vários alimentos de forma que o mesmo vem sendo incorporado como aditivo alimentar e, portanto, despertando o interesse crescente na indústria e potencializando a comercialização de vários produtos como cereais, bolos, laticínios, macarrão instantâneo, confeitaria, sorvetes e salgadinhos fritos (PERUMALLA E HETTIARACHCHY, 2011). Diante dessa potencialidade do chá, são necessários avanços estudos qualitativos e quantitativos que garantam maior extração e estabilidades de seus compostos bioativos e estudos que explorem ainda mais como antioxidante em alimentos industriais. Contudo, apesar das grandes vantagens do chá verde produzido no Brasil, os estudos sobre os compostos fenólicos ainda são considerados insuficientes (GUAN, *et al.*,2005; NISHIYAMA, *et al.*,2010).

Mediante as diversas aplicações do AG na alimentação e nos campos medicinais, a quantificação desta molécula torna-se extremamente importante e necessária. Neste sentido, vários métodos têm sido relatados, tais como: os métodos cromatográficos como o HPLC (HU, *et al.*, 2009), eletroforese capilar (YUE, *et al.*, 2006), refletância difusa espectrometria (DMITRIENKO, *et al.*, 2002) e quimioluminescência (ZHANG, *et al.*, 2010).

2.1.2. Galato de Propila (GP) em Barras de Caldo Desidratado

O GP (3,4,5-tri-hidroxibenzoato de propila) pertence à classe dos antioxidantes sintéticos e é comercialmente preparado por esterificação de ácido gálico com n-propanol (Figura 4). O GP tem sido muito utilizado em cremes de pele, protetor solar, embalagem de alimentos e como antioxidante em alimentos processados, (HAN e PARK, 2009; BOUAZIZ, *et al.*,2010; GAMBONI, *et al.*,2012).

Figura 4. Sistema de esterificação de Fischer para o Galato Propila.



Fonte: Zang, *et al.*, (2012).

Mesmo com outras funcionalidades, o GP é amplamente utilizado como aditivo alimentar principalmente em óleos e gorduras com a finalidade de evitar a oxidação dos ácidos graxos insaturados de forma a garantir que eles não fiquem rançosos (MORALES, *et al.*, 2005; GAMBONI, *et al.*, 2012; EFSA, 2014). O GP possui a capacidade de interromper possíveis reações em cadeia nestes ácidos graxos insaturados e impedir o prosseguimento da oxidação dos mesmos devido a sua eficiência de liberar átomos de hidrogênio que podem agir combinando-se com os peróxidos produzidos pela autooxidação dos compostos (LYU, *et al.*, 2019). Desta forma, o GP é um antioxidante ativo em alimentos como barras de caldos desidratados como, por exemplo, o caldo de galinha.

O sabor de frango, principalmente o sabor de caldo de galinha, é um dos sabores salgados que mais é consumido em todo mundo (FENG, *et al.*, 2018). Um subproduto da industrialização do frango é a gordura abdominal do próprio frango que contém altos teores dos ácidos graxos do tipo palmítico e oleico e tem sido aplicada na formulação de diferentes produtos alimentícios como caldos desidratados, sopas e patês (CHIH e GIOIELLI, 2002). Entretanto, o ácido oleico (AO) pode sofrer oxidação de forma mais rápida do que a ocorrente com o ácido palmítico (AP) monoinsaturado, tornando fundamental a utilização de antioxidantes na preservação de alimentos contendo ácidos graxos (KIEN, *et al.*, 2005; BANIM, 2018).

Apesar de sua importância, os antioxidantes sintéticos em quantidades elevadas podem causar vários danos à saúde. O GP na presença de peróxido de hidrogênio reage com íons ferrosos formando espécies reativas de oxigênio (ERO), as quais podem posteriormente atacar alvos biológicos trazendo consequências no favorecimento da formação de substâncias tóxicas que afetam diretamente as células citotóxicas e hepatócitos (SOUSA, *et al.*, 2007; CUI, *et al.*, 2015). Portanto, esse antioxidante possui

regulamentações em alguns países sendo a sua dose diária admissível pelo o Comitê Conjunto de Especialistas da FAO/OMS sobre aditivos alimentares (JECFA) entre 0-1,4 mg kg⁻¹ do peso corporal. No entanto, a lei brasileira recomendada pela ANVISA (2005) e Ministério da Saúde (1998) permite um limite máximo de 100 mg. kg⁻¹ de GP nos alimentos.

Diante deste fato, faz-se necessário a quantificação desse antioxidante e, entre os diversos métodos analíticos encontrados na literatura para a determinação de galato de propila, destacam-se os métodos espectrofotométricos (CAPITÁN-VALLVEY, *et al.*, 2001; LYU, *et al.*, 2019), a eletroforese capilar (ZHAO E HAO, *et al.*, 2013) e os cromatográficos (GARCIA-JIMENEZ, *et al.*, 2009; ELER, *et al.*, 2013; MATEOS, *et al.*, 2017). Esses métodos apresentam uma boa seletividade, sensibilidade, porém se faz necessário o preparo de amostra para a extração do analito e possuem um custo elevado e longo tempo para as análises (WANG *et al.*, 2014). Por outro lado, os métodos eletroquímicos exigem equipamentos com um menor custo, boa sensibilidade e facilidade para manuseio e aplicação em campo (BUSO, *et al.*, 2000).

2.2. Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos são dispositivos capazes de transformar a reação química em um sinal elétrico analiticamente útil proporcional à concentração de um ou mais constituinte da amostra. Fundamentalmente, os sensores eletroquímicos são constituídos de três componentes básicos interligados: um receptor (elemento de reconhecimento), um transdutor e um amplificador de sinal (THÉVENOT *et al.*, 2001; TREVISAN e POPPI, 2006; MEDEIROS, *et al.*, 2012; SYSOEV, *et al.*, 2018). O receptor interage de forma seletiva com o analito provocando alterações nos parâmetros físico-químicos do sistema. O transdutor converte a informação química em sinais analiticamente úteis passando por um amplificador de sinal para o processamento de dados e exibição por meio de um computador (VO-DINH, e CULLUM, 2000; MEDEIROS, *et al.*, 2012).

Os sensores eletroquímicos exploram a reação entre um analito e o elemento de reconhecimento imobilizado sobre a superfície de um eletrodo (transdutor). Em decorrência da interação analito-receptor, é possível que se desenvolvam correntes elétricas de natureza, ou diferenças de potencial na interface eletrodo-eletrólito

(BARROSO *et al.*, 2011; RAGAVAN, *et al.*, 2013). De acordo com Kassal, *et al.*, (2018), os sensores eletroquímicos podem ser subdivididos, quanto ao princípio de transdução, em:

- a) sensores potenciométricos: baseados na medida de potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência;
- b) sensores voltamétricos: baseados na medida da corrente elétrica decorrente da varredura do potencial elétrico;
- c) sensores amperométricos: baseados na medida da relação entre a corrente elétrica a um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e;
- d) sensores impedimétricos: baseados na medida da impedância eletroquímica resultante da interação analito-receptor.

Os sensores eletroquímicos são muitos promissores por suas várias aplicações importantes nos campos de análises clínicas, ambientais, agrícolas e alimentícias (BUJES-GARRIDO e ARCOS-MARTÍNEZ, 2017). Nessa perspectiva, muitos trabalhos apresentados na literatura exploram sensores eletroquímicos para determinação de antioxidantes como o AG e o GP.

2.2.1. Determinação de Ácido Gálico (AG) Empregando Métodos Eletroquímicos

A fim de ressaltar alguns trabalhos encontrados na literatura para a determinação AG, a Tabela 1 apresenta algumas informações de estudos realizados com amostras de chá verde e chá preto para os trabalhos de Luo e Tashkhourian com seus colaboradores, e somente a análise de chá verde para Sangeetha e Narayanan. Já, Su e Cheng determinaram AG em bebida de chá e folhas secas.

Tabela 1: Comparação de algumas informações para a determinação de ácido gálico em trabalhos da literatura.

Materiais e Métodos	E	LD	Faixa Linear	Recuperação	Ref.
*PEI-rGO/GCE (Voltametria linear)	0,6 V	0,07 mg L ⁻¹ ¹	0,10 – 30 mg L ⁻¹	93,49-100,7 % 99,50-102,9 %	LUO <i>et. al.</i> , (2013)
*TH/NiHCF (Voltametria cíclica)	0,1 a 0,8 V	1,66×10 ⁻⁶ M	4,99×10 ⁻⁶ a 1,20×10 ⁻³ M	101,45 e 100,53%	SANGEETHA E NARAYANAN, (2014)
*CPE/SiO₂ (Voltametria cíclica)	0,0 a 1,2 V	2,50×10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	8,00×10 ⁻⁷ a 1,00×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	98,9-102,9 %	TASHKHOURIAN e NAMI-ANA (2015)
*SPCE/PME (Injeção em fluxo com detecção amperométrica)	0,24 V	0,076 e 0,21 μM	0,5-2500 μM 1-1000 μM,	95,6–104,5 % 98,1–104,9 %	SU e CHENG (2015)

*PEI-rGO/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno funcionalizado com polietilenoimina;

* TH/NiHCF: eletrodo de carbono modificado com Tionina (TH) e Hexacianoferrato de Níquel (NiHCF);

* CPE/SiO₂: eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de SiO₂;

*SPCE/PME: eletrodo de carbono impresso modificado com fina película de poli(melamina) (PME).

Do exposto, fica evidente que os métodos eletroquímicos apresentam características interessantes no que tange a determinação de AG incluindo a pouca necessidade de manipulação da amostra já que o AG apresenta eletroatividade frente a vários materiais de eletrodos e exige baixos sobrepotenciais elétricos. Adicionalmente, o trabalho de Su e Cheng (2015) deixa evidente a possibilidade de automação e miniaturização dos métodos eletroquímicos para determinação de AG.

2.2.2. Determinação de Galato de Propila (GP) Empregando Métodos Eletroquímicos

Na Tabela 2, são apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura para a determinação GP apresentando algumas informações de estudos realizados por Morales e seus colaboradores em amostras de barras de caldo desidratado e óleo de oliva. Já para Vikraman e Cyriac e seus colaboradores os estudos foram realizados utilizando amostras de óleos vegetais, e por fim, Chen determinou GP em carne de origem animal.

Tabela 2: Comparação de algumas informações para a determinação de galato de propila em trabalhos da literatura.

Materiais e Métodos	E	LD	Faixa Linear	Recuperação	Ref.
*Tyr/PTFECE (Injeção em fluxo com detecção amperométrica)	-0,20 V	4,0×10 ⁻⁶ e 6,8×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	(1.0– 20) x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	99,9%-101,9%, 102,10%- 104,11%	MORALES, <i>et al.</i> , (2005)
* NTCPM-modificado GE (Voltametria de pulso diferencial)	0 a 800 mV	6,3×10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	1×10 ⁻⁵ a 1×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	100,5 e 102,5 %	VIKRAMAN, <i>et al.</i> , (2012)
*AuNP/poli(p-aminobenzenosulfônicos) (Voltametria de pulso diferencial)	-0.1 a 0,4 V	1,9 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	9,0×10 ⁻⁶ e 1,0×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	98,9 e 101,3%	CYRIAC, <i>et al.</i> , (2016)
* CoSe₂@rGO (Voltametria de pulso diferencial)	20–200 mVs ⁻¹	16,35 (±0,46) nM	0,075 e 460,15 μM	94,4 e 98,88 %.	CHEN, <i>et al.</i> , (2018)

*Tyr/PTFECE: eletrodo de tirosinase imobilizada em um compósito grafite-teflon;

*NTCPM-modificado GE: eletrodo de ouro modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas;

*AuNP/poli(p-aminobenzenosulfônicos): eletrodo de carbono vítreo (CGE) modificado com um material compósito à base de nanopartículas de ouro e um polímero derivado do ácido p-aminobenzenosulfônico

* SPCE/CoSe₂@rGO: eletrodo impresso de carbono (SPCE) modificado com folhas de grafeno reduzido decoradas com nanopartículas de disseleneto de cobalto.

Apesar das vantagens dos métodos eletroquímicos e dos demais métodos reportados na literatura para a determinação de AG e GP, a necessidade da utilização de uma fonte de energia externa para que a reação química ocorra dificulta a miniturização destes dispositivos (SILVA, *et al.*, 2018). Nessa perspectiva, a classe de sensores fotoeletroquímicos vem suscitando o desenvolvimento de uma nova categoria de métodos analíticos denominado de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados. Tal sistemática apresenta-se como uma estratégia promissora para determinação de diversos antioxidantes incluindo o ácido gálico (AG) e galato de propila (GP).

2.3. Sensores Fotoeletroquímicos

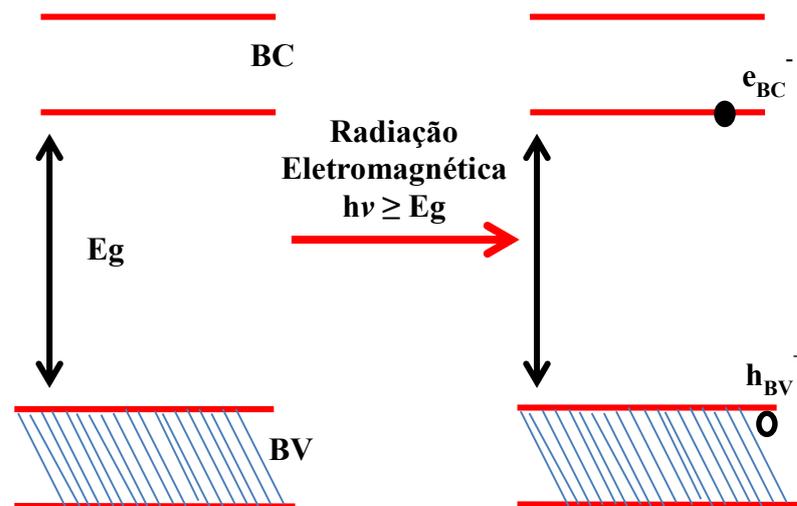
O efeito fotovoltaico descoberto por Alexandre Edmond-Becquerel em 1839, abriu perspectivas para a captura de energia solar visando à conversão da mesma em energia elétrica. Em decorrência dos trabalhos de Edmond-Becquerel, um significativo avanço no desenvolvimento de células solares tem ocorrido ao longo das últimas décadas. Em 1967 Akira Fujishima e Kenichi Honda (FUJISHIMA e HONDA, 1972) descobriram a fotodecomposição da água, descoberta que ampliou significativamente a aplicabilidade dos sistemas fotovoltaicos. A partir de tais concepções, nasce uma nova classe de sensores com propriedades eletroquímicas e ópticas denominados dispositivos fotoeletroquímicos (ZHAO *et al.*, 2014; ZANG *et al.*, 2017; MONTEIRO, *et al.*, 2018). Dentro da comunidade científica os sensores fotoeletroquímicos (PECs) têm sido amplamente explorados nos últimos anos por apresentar propriedades únicas como alta sensibilidade, ampla faixa de linearidade, detecção rápida e excelente razão sinal/ruído (HUN, *et al.*, 2017).

Para que o processo fotoeletroquímico (PEC) ocorra, são necessários um eletrodo constituído de material fotoativo, uma espécie doadora ou aceitadora eletrônica (analito de interesse) e uma fonte de excitação luminosa. O processo de detecção PEC envolve transferência de cargas ocorrida entre a espécie em solução e o material fotoativo sob incidência de luz, ou seja, a fotoexcitação do material fotoativo é o principal fator para a obtenção do sinal analítico em forma de fotocorrente (JIN, *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2014; HUN, *et al.*, 2017).

Como ilustrado na Figura 5, mediante a absorção de fótons, os elétrons do semicondutor são promovidos de orbitais que constituem um estado de menor energia denominado banda de valência (BV) para um estado de maior energia denominado banda

de condução (BC). Como resultando, a absorção de fótons favorece a geração de elétrons na BC (e_{BC}^-) e lacunas na banda de valência (h_{BV}^+). A diferença de energia existente entre essas bandas é denominada de *bandgap* ou região proibida (E_g) de forma que para haver geração de pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ a energia eletromagnética absorvida deve ser igual ou superior à energia de *bandgap* do semiconductor (CATANHO, *et al.*, 2006; IBRAHIM, *et al.*, 2018).

Figura 5. Bandas eletrônicas e formação do par e_{BC}^- / h_{BV}^+ em um semiconductor.



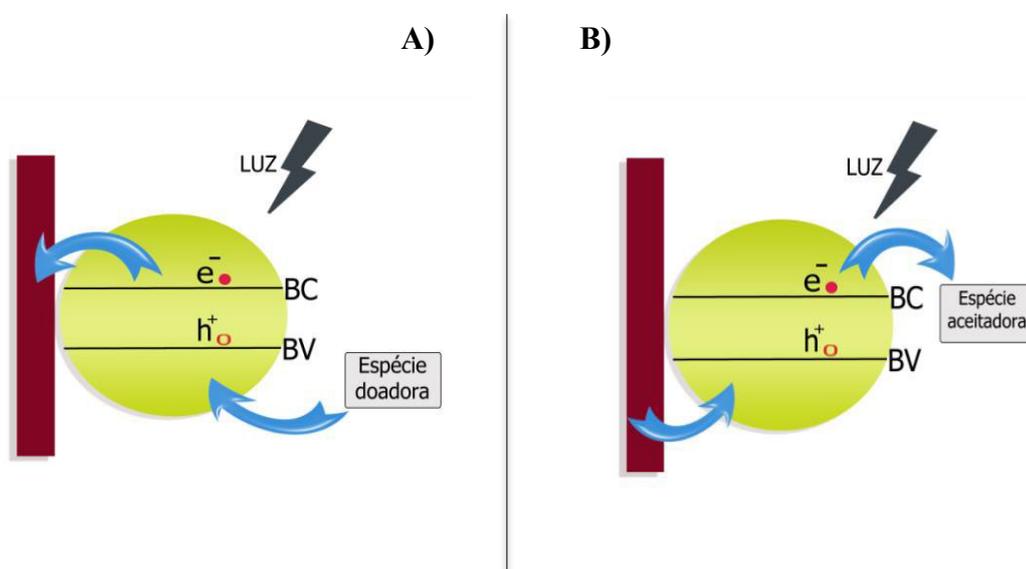
Fonte: Adaptado de Bard (1980).

Após o processo de formação dos pares elétron-lacuna, as cargas fotogeradas podem vir a sofrer recombinação por inúmeros processos, incluindo processos radiativos e/ou não radiativos. Dentre os possíveis métodos para inibir os processos de recombinação, a introdução de uma espécie doadora ou aceitadora em solução tem sido uma estratégia de grande eficiência. Neste caso, após a geração do par elétron-lacuna, a espécie doadora pode funcionar como um doador de elétron de forma a reduzir a quantidade de lacunas produzidas e, conseqüentemente, reduzir a probabilidade de recombinação (SHEENEY-HAJ-ICHIA, *et al.*, 2002). Dessa forma, a introdução da espécie doadora contribui para o aumento da intensidade da fotocorrente observada no sistema (PASSALACQUA, *et al.*, 2017).

Dessa maneira, quando o semiconductor absorve radiação eletromagnética ocorre a transferência de carga para a banda de condução (BC) e a espécie em solução é oxidada (agente redutor) doando elétron para as lacunas fotogeneradas na banda de valência (BV).

Concomitantemente, o elétron excitado presente na BC do semiconductor é capturado pelo eletrodo de trabalho gerando uma fotocorrente anódica (Figura 6 (A)). Em contrapartida, na fotocorrente catódica, ao semiconductor absorver radiação eletromagnética e ocorrer a promoção do elétron para a BC, a espécie presente na solução acaba atuando como aceitadora do elétron foto gerado e a lacuna da BV é, concomitantemente, suprimida por elétrons provenientes do eletrodo de trabalho (Figura 6 (B)) (WANG, *et al.*, 2009; DEVADOSS *et al.*, 2015).

Figura 6. Ilustração dos processos fotoeletroquímicos envolvidos em sistemas PEC: A) Fotocorrente anódica e B) Fotocorrente catódica.



BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução

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

Os sistemas PECs não exigem a aplicação de potenciais elétricos ao eletrodo de trabalho para a produção de fotocorrente. Contudo, os sensores PEC que vem sendo desenvolvidos, em geral, necessitam da aplicação de potenciais da ordem de poucos milivolts. Desta forma, comumente, há a necessidade de uma fonte externa para produzir fotocorrente apreciável de forma similar ao que ocorre com os sensores eletroquímicos. Contudo, diferentemente dos sistemas eletroquímicos, os sistemas fotoeletroquímicos podem operar sob condições nas quais a aplicação de um potencial elétrico não é obrigatória de forma que os mesmos são promissores para a construção de fotocátodos e fotoânodos para sensores autoalimentados.

2.3.1. Sistemas Fotoeletroquímicos Autoalimentados (SPPS)

As aplicações de sensores autoalimentados têm crescido acentuadamente tendo em vista o grande interesse da comunidade científica no desenvolvimento de dispositivos sustentáveis incluindo biossensores, sensores, controles remotos, nanorrobôs, sistemas microeletromecânicos e até mesmo eletrônicos portáteis (HU, *et al.*, 2011). Os primeiros sensores autoalimentados foram propostos a cerca de trinta anos. Em 2001, as aplicações dos sensores autoalimentados se expandiram a aplicações envolvendo biossensores mediante o emprego de células biocombustíveis para detecção de glicose (KATZ, *et al.*, 2001; ARECHEDERRA e MINTEER, 2011).

Nos sensores autoalimentados não são necessárias fontes de alimentação externa (por exemplo: pilhas, baterias, geradores de voltagem em geral) o que facilita a adaptabilidade e portabilidade dos dispositivos, visto que, as baterias possuem tempo de vida limitado tornando inconveniente seu uso constante além de produzirem resíduos tóxicos para o meio ambiente (LEE, *et al.*, 2011). Nos sistemas autoalimentados o próprio analito de interesse contribui para a produção de energia na célula alimentando o sistema. Adicionalmente, o sistema opera coletando a energia do ambiente em que está inserido de maneira suficiente para propiciar o evento de detecção (NG e LIAO, 2005; WANG, 2008; ARECHEDERRA e MINTEER, 2011).

Os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados operam como células de operação espontânea que exigem dois eletrodos para desenvolver a fotocorrente e fotovoltagem necessários à sua operação. Em geral, os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados produzidos operam na forma de semi-célula fotoeletroquímica e semi-célula eletroquímica. Contudo, células operando apenas com uma semi-célula fotoeletroquímica não exploram a total potencialidade dos sistemas fotoeletroquímicos já que o uso de um fotocátodo acoplado a um fotoânodo permite uma maior exploração da fotovoltagem produzida no sistema (GRATTIERI, *et al.*, e SILVA, *et al.*, 2018).

Nessa perspectiva, os sistemas fotoeletroquímicos operando mediante a combinação de dois fotoeletrodos são promissores tendo em vista que, por exemplo, o fotocátodo pode ser explorado para a redução da água ou oxigênio no comportamento catódico enquanto que o fotoânodo atua na oxidação do analito. Desta forma, sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados surgem como uma alternativa para realizar a quantificação de espécies de interesse explorando a fotocorrente ou fotovoltagem

produzida durante as reações fotoeletroquímicas explorando os mais diversos materiais fotoativos possíveis (GAO-CHAO, *et al.*, 2016; YANG, *et al.*, 2017).

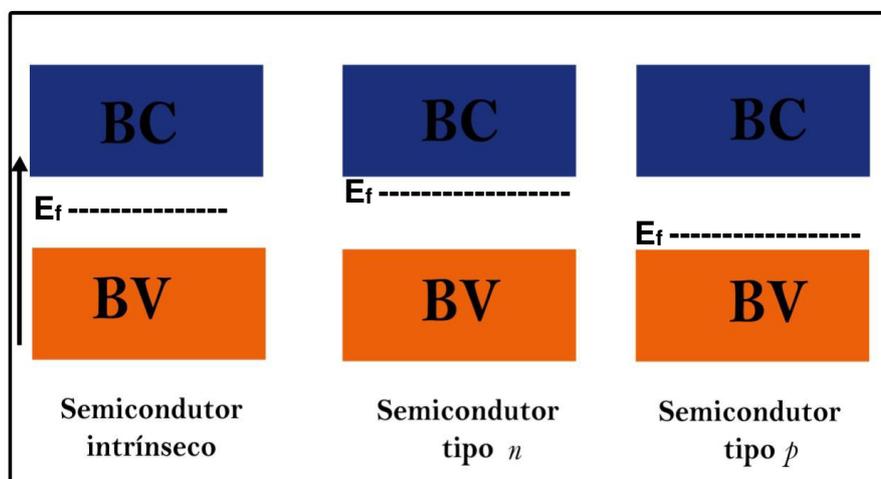
2.3.2. Materiais Fotoeletroquimicamente Ativos

Os semicondutores têm sido extensivamente aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, eletroportáteis, fotocatalisadores, fotodecomposição da água, células solares e sensores químicos devido a suas propriedades químicas, físicas e eletrônicas únicas (IMAHORI e FUKUZUMI, 2001).

O *bandgap* (E_g) e a energia de Fermi (E_f) são importantes parâmetros associados às propriedades dos semicondutores. O *bandgap* é a magnitude da diferença de energia existente entre as bandas de valência e condução. Por sua vez, o nível de Fermi está associado à afinidade eletrônica dos semicondutores (SANTOS, 2017; BACCARO e GUTZ 2018). De forma geral, a condutividade e atividade de um grande número de materiais semicondutores é relativamente baixa para ser aproveitada como fase fotoativa na construção de dispositivos fotoeletroquímicos que explorem radiação proveniente da região visível do espectro eletromagnético.

Para melhorar a condutividade desses semicondutores “puros”, “impurezas” são adicionadas aos mesmos por um processo conhecido como dopagem podendo originar semicondutores extrínsecos do tipo-n ou tipo-p. Como resultado do processo de dopagem, o nível de Fermi pode deslocar-se para próximo da BC ou da BV, dependendo da natureza do material dopante utilizado (Figura 7).

Figura 7. Diagrama de energia para semicondutores intrínseco e extrínseco.



BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução; E_f : Energia de Fermi.

Fonte: Adaptado de Santos (2010).

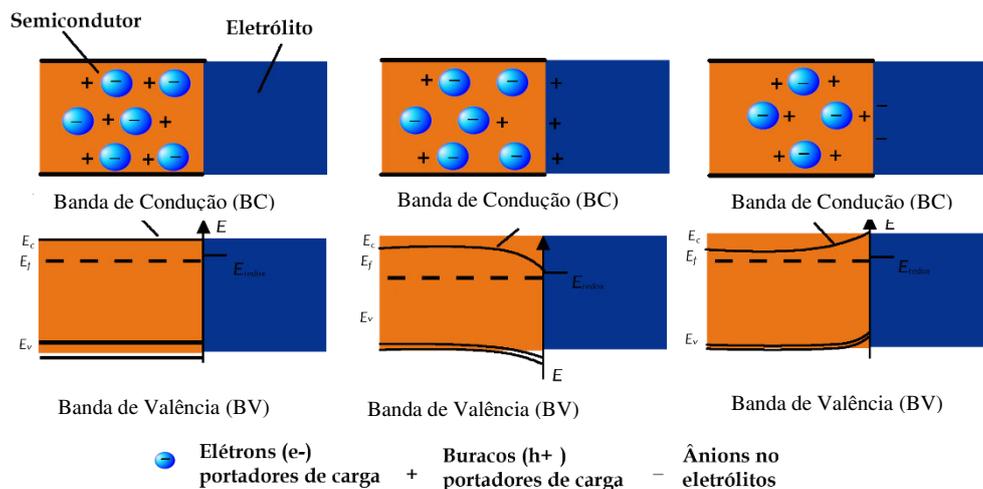
Em semicondutores do tipo-n a dopagem é realizada com átomos doadores indicando que as “impurezas” contribuem com elétrons para a BC, portanto, tais sistemas apresentam os elétrons como transportadores de carga majoritários. Para os semicondutores do tipo-p, a dopagem é realizada com átomos elétron-deficientes, o que permite aos mesmos operarem como aceitadores de forma a induzir transporte de carga majoritário por lacunas (h^+) (SANTOS, 2010; BACCARO e GUTZ 2018).

Os semicondutores do tipo-p e tipo-n, assim como os metais, podem ser utilizados para formação de heterojunções (união de dois materiais diferentes) favorecendo o mecanismo de separação do par elétron/lacuna de forma a minimizar o desperdício de energia pela recombinação dos portadores de cargas e, assim, melhorando a fotocorrente produzida pelo sistema. Outro aspecto de grande importância atrelada à combinação de semicondutores reside no emprego de materiais com pequenos valores de *bandgap* de forma a favorecer a absorção de “luz visível” (JANG, *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2014). Neste sentido, a possibilidade de modulação das propriedades dos semicondutores está dentre os aspectos mais interessantes associados ao emprego destes materiais.

A exposição de um semicondutor a uma solução eletrolítica, portando uma espécie eletroativa, resulta em uma corrente que flui através da junção semicondutor/eletrólito até que se atinja o equilíbrio entre o potencial eletroquímico do semicondutor (E_f) e o potencial químico do eletrólito (E_{redox}) e, conseqüentemente, formando uma região de carga espacial no semicondutor. A região de carga espacial fornece um campo elétrico forte que é indispensável para a separação efetiva entre elétrons fotoexcitados e lacunas e, portanto, favorável para que reação redox aconteça após a absorção de fótons (RADECKA, *et al.*, 2008).

Assim sendo, em decorrência da separação das cargas fotogeradas, lacunas são formadas na superfície do semicondutor tipo-n de forma que as mesmas podem promover reações de oxidação na superfície. Por outro lado, para os semicondutores do tipo-p, os elétrons fotogerados movem-se para a superfície e pode favorecer a reações de redução de espécies. Cabe ressaltar que, em ambos os casos, a transferência dos portadores de cargas ocorrem por meio do alinhamento das bandas do semicondutor aos níveis eletrônicos disponíveis nas espécies em solução (JANG, *et al.*, 2012; OLA e MAROTO-VALER, 2015) (Figura 8).

Figura 8. Ilustração das bandas de energia na interface entre um semicondutor e um eletrólito contendo um par redox.



Os casos indicados são: (a) um potencial de banda plana, onde E_{redox} é semelhante a E_f e não ocorre a dobra das bandas BV e BC; (b) camada de acumulação, em que $E_{redox} > E_f$ e elétrons são injetados no semicondutor produzindo uma curvatura descendente nas bandas BV e BC; (c) camada de depleção, onde $E_{redox} < E_f$ e elétrons se deslocam do semicondutor para o eletrólito, produzindo a dobra para cima das bandas BV e BC.

Fonte: Santos (2010).

Nessa perspectiva, diversos materiais fotoativos com os mais variados valores de *bandgap*, potencial de banda plana, números de portadores, e natureza tem sido utilizados no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos autoalimentados dos quais podemos citar semicondutores como: dióxido de titânio, óxido de cobre, sulfeto de cobre, pontos quânticos (PQs), entre muitos outros (QUIN, *et al.*, 2010; SANTOS, *et al.*, 2018)

2.3.2.1. Dióxido de Titânio (TiO_2)

Entres os semicondutores mais empregados atualmente destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2) devido ao seu baixo custo, alta abundância, boa estabilidade química e uma excelente atividade fotocatalítica (OLA e MAROTO-VALER, 2015). O TiO_2 é semicondutor do tipo-n encontrado em três formas alotrópicas: anatase, rutila e brookita. A forma anatase e rutila são produzidas comercialmente e se destacam por possuir altas atividades fotovoltaicas e fotocatalíticas. Entretanto, a anatase tem sido preferida para as aplicações envolvendo o desenvolvimento de fotocatalisadores devido à sua melhor

capacidade de converter energia solar em elétrica (NAKAMURA, *et al.*, 2004; SALEIRO, *et al.*, 2010; SILVA, *et al.*, 2018).

A anatase e rutila apresentam valores de *bandgap* de 3,0 eV e 3,2 eV, respectivamente. Assim sendo, o TiO₂ puro requer radiação ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) para a produção de pares elétron/lacuna, o que impossibilita sua fotoativação na região do visível e reduz sua aplicabilidade (BRUNELA, *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2017). Entretanto, heterojunções formadas da combinação de TiO₂ com semicondutores de banda estreita como óxido de cobre, sulfeto de cobre, corantes e pontos quânticos tem se mostrado uma solução às limitações do óxido de titânio (LUO, *et al.*, 2012; ZANATTA, *et al.*, 2016; SOUSA, *et al.*, 2018).

2.3.2.2. TiO₂/CuS e CuO/Cu₂O

O sulfeto de cobre (CuS) é um semicondutor do tipo-p com *bandgap* entre o 1,2 a 2,0 eV cujas propriedades ópticas e elétricas tem se mostrado apropriadas ao desenvolvimento de células solares, fotocatalisadores e sensores. Esse semicondutor é bastante utilizado em heterojunção com o TiO₂, e, portanto, podemos encontrar na literatura diversos trabalhos, tais como o de Andronic, *et al.*, (2011) que mostraram a viabilidade de emprego de filmes constituídos de CuS com TiO₂. Em 2013, Eda e colaboradores também aplicaram TiO₂ modificado com CuS. Rosa e colaboradores (2009), eletrodepositaram CuS sobre nanotubos de óxidos de titânio e avaliaram a condutividade do material.

As aplicações de heterojunções baseadas em TiO₂/CuS tem sido ampliadas para o desenvolvimento de fotocátodos para melhorar a absorção de luz e separação de cargas possibilitando a produção de hidrogênio, redução de peróxido e a decomposição de poluentes (NELWAMONDO, *et al.*, 2012; KHANCHANDANI, *et al.*, 2016; CHANDRA, *et al.*; YANG, *et al.*, 2017).

Outro semicondutor do tipo-p amplamente empregado para desenvolvimento de fotocátodos são os óxidos de cobre (CuO/Cu₂O). Tais materiais apresentam ampla faixa de absorção de radiação na região do visível, baixo custo e toxicidade e facilidade em ser encontrado na crosta terrestre (NAKAOKA, *et al.*, 2004; YANG, *et al.*, 2016). O óxido cuproso (Cu₂O), apresenta um *bandgap* variável entre 2,0-2,5 eV e óxido cúprico (CuO) entre 1,3-1,7 eV. Ambos os óxidos tem sido amplamente utilizados para redução da água,

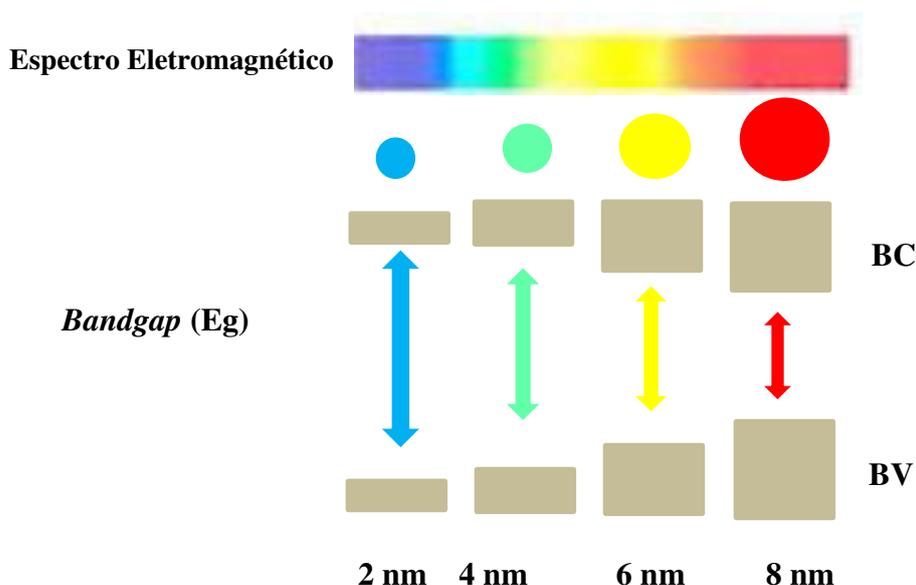
entretanto sua elevada taxa de recombinação acaba impedindo sua eficiência (ORAL, *et al.*, 2004; LUO, *et al.*, 2016). Uma estratégia para reduzir a recombinação e, portanto, melhorar a separação de cargas está na exploração de heterojunções empregando esses óxidos mediante a construção da interface CuO/Cu₂O. Tal heterojunção pode possibilitar o ajustamento das bandas de valência e condução melhorando a transferência de cargas desses óxidos mediante a absorção da radiação visível (WIJESUNDERA, *et al.*, 2010; YANG, *et al.*, 2016).

2.3.2.3. Pontos Quânticos (PQs)

Os pontos quânticos de semicondutores são nanocristais com dimensões físicas menores que o raio éxciton de Bohr com variação entre 1 e 10 nm com propriedades físico-químicas únicas para aplicação fotoeletroquímicas e eletroquimioluminescentes (QIAN, *et al.*, 2010; ZHOU, *et al.*, 2015; VITORETI, *et al.*, 2017; LIU, *et al.*, 2018). Os PQs possuem dentre as suas vantagens o fato de serem bons coletores de luz, geração de múltiplos éxcitons e *bandgap* ajustável (WANG, *et al.*, 2018).

Os semicondutores nanocristalinos mais utilizados estão divididos em diferentes grupos da tabela periódica, tais como II-VI, III-V e IV-VI. Os grupos II-IV são compostos de sulfeto de zinco (ZnS), seleneto de zinco (ZnSe), seleneto de cádmio (CdSe) e telureto de cádmio (CdTe). Já a série de III-V compreende aos compostos de fosfato de índio (InP) arsenato de índio (InAs) e arsenato de gálio (GaAs) (SILVA, *et al.*, 2010).

Os PQs são interessantes por possuírem um espectro de emissão intenso, são fotoquimicamente estáveis e exibem uma ampla gama de cores ajustáveis de acordo com seu tamanho (TAN e ZHANG, 2005). Desta forma, esses semicondutores apresentam fotoatividade relacionada ao diâmetro de partícula de forma que quanto menor o nanocristal maior será o *bandgap* (MONTEIRO, 2017, LIMA, 2019) (Figura 9). Entre PQs existentes os semicondutores que apresentam maior qualidade na cristalinidade e tamanho são os semicondutores CdS, CdSe, CdTe ou CdSe/ZnS do tipo *core-shell* (PARAK, *et al.*, 2005; HARDMAN, 2006).

Figura 9. Efeito do confinamento quântico.

Fonte: Adaptado Lan, *et al.*, (2014).

Atualmente, os pontos quânticos do tipo caroço/casca (*core-shell*) tem sido amplamente investigados devido a sua boa capacidade de separação de cargas e apresentarem um bom rendimento quântico para fotoluminescência. Adicionalmente, os PQs do tipo *core-shell* apresentam boa fotoestabilidade uma vez que o invólucro pode isolar as lacunas impedindo sua fotooxidação (ZHU, *et al.*, 2010; VITORETI, *et al.*, 2017). Nesse sentido, um dos *core-shell* mais promissor é baseado na utilização de um núcleo CdSe combinado a semicondutores de *bandgap* mais elevados (por exemplo, ZnSe, ZnS ou CdS). Assim, os pontos quânticos *core-shell* de CdSe/ZnS apresenta na casca o ZnS, cujo *bandgap* é cerca de 3,61 eV enquanto que o caroço de CdSe apresenta *bandgap* de 1,74 eV. Tal combinação possibilita uma melhor separação das lacunas e elétrons pelo fato do semicondutor externo que compõe a casca separar fisicamente a superfície ativa do semicondutor interno que compõe o caroço do meio reacional (JIN e LIAN, 2009; HAMADA *et al.*, 2010; SILVA, *et al.*, 2010; VITORETI, *et al.*, 2017).

Nessa perspectiva, a utilização de semicondutores, pontos quânticos e pontos quânticos do tipo *core-shell* foram explorados neste trabalho para aplicação em dois sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados. O primeiro sistema, foi baseado na utilização de TiO₂ modificado com o *core-shell* CdSe/ZnS para construção de um fotoânodo e um fotocátodo baseado em óxidos de cobre (CuO/Cu₂O) para determinação de AG em amostra de chá verde. O segundo sistema foi baseado em um fotoânodo de

CdS/CdSe e um fotocátodo de TiO_2 modificado com CuS para determinação de GP em amostras de barras de caldo desidratado.

Capítulo 3

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados explorando as propriedades dos óxidos de cobre, dióxido de titânio, sulfeto de cobre e pontos quânticos na construção de fotoânodos e fotocátodos para a determinação de antioxidantes (AG e GP) em amostras de chá e barras de caldo desidratado.

Neste sentido, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

3.2. Objetivos Específicos

- Modificar eletrodos de FTO visando as construções dos fotoânodos de FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CdS/CdSe e dos fotocátodos de FTO/CuO/Cu₂O e FTO/TiO₂/CuS;
- Caracterizar todos os fotoeletrodos empregando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS);
- Caracterizar o fotoânodo FTO/TiO₂/ZnS/CdSe por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM);
- Caracterizar os fotoeletrodos de FTO/CdS/CdSe e FTO/TiO₂/CuS por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Verificar o comportamento de fotocorrente e potencial de circuito aberto dos fotoânodos: FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CdS/CdSe e fotocátodos: FTO/CuO/Cu₂O e FTO/TiO₂/CuS;
- Obter as curvas analíticas para as espécies de interesse e comparar os resultados obtidos com outros métodos da literatura;
- Aplicar os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados em amostras reais como chá verde e barras de caldo de galinha desidratado;
- Realizar os estudos de possíveis espécies interferentes encontrados em amostras que contém os antioxidantes estudados, bem como avaliar a exatidão dos sensores.

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Soluções

Em todos os testes foram utilizadas lâminas de vidro revestidas com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As nanopartículas de dióxido de titânio com estrutura anatase (TiO_2) com tamanho nominal de partícula de 25 nm, ácido gálico (AG 97,5%), e pontos quânticos tipo *core-shell* CdSe/ZnS estabilizado com octadecilamina ($\lambda_{\text{emissão}} = 600$ nm) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 99,5%), sulfato de cobre (CuSO_4 97,0%), cloreto de potássio (KCl 99,75%), hidróxido de sódio (NaOH 99%), fosfato de sódio (Na_3PO_4 96%), fosfato de sódio dibásico (NaHPO_4 99%) e ácido clorídrico (HCl 37%) foram adquiridos da Vetec Química Fina LTDA. Por outro lado, os reagentes utilizados para o sistema fotoeletroquímico autoalimentado para a determinação de galato de propila foram: galato de propila (GP 98,0%), ácido tânico (AT), butil hidroxitolueno (BHT 99%), butil hidroxianisol (BHA 99%), terc butil hidroquinona (TBHQ 97%), 2,5-di-terc-butil-hidroquinona (DTBHQ 99%), cloreto de cádmio (CdCl_2 99,99%), óxido de selênio (SeO_2 98%), cloreto de cobre (CuCl_2 99,0%), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 99,5%), hidróxido de sódio (NaOH 99,0%), fosfato de sódio (Na_3PO_4 , 96%), fosfato de sódio dibásico (NaHPO_4 99,0%) e ácido clorídrico (HCl 37%) foram obtidos da Isofar. Todos os reagentes foram utilizados sem procedimentos adicionais de purificação e as soluções foram preparadas diariamente com água purificada em um sistema OS100LXE da Empresa GEHAKA.

4.1.1. Preparo das Soluções do Ácido Gálico, Galato de Propila e Interferentes

As soluções de AG nas concentrações de 1, 3,2, 10, 32, 100 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ bem como os interferentes catecol, hidroquinona e pirogallol foram todas preparadas em 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (do Inglês, *phosphate buffered solution*-PBS) pH 7,0. Já as soluções de GP foram preparadas nas concentrações de 10, 25, 50,100, 200, 300, 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ bem como os interferentes AG, AT, hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, terc butil hidroquinona, 2,5-Di- terc-butilhidroquinona utilizando 0,1 mol L^{-1} de solução tampão PBS pH 7,0. A solução de tampão fosfato foi preparada a partir de

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o pH ajustado com solução de NaOH 10 % com auxílio de um pHmetro Quimis Q400AS.

4.1.2. Preparo das Amostras de Extrato de Chá Verde e Barras de Caldo Desidratado

O desempenho da célula fotoeletroquímica autoalimentada, foi avaliada em amostras reais de chá verde e barras de caldo desidratado adquiridos em um supermercado da cidade de São Luís. A amostra de chá verde foi preparada a partir de aproximadamente 500 mg do pó de chá adquirido pesando-se com precisão 0,1 mg e, posteriormente, a amostra sólida foi transferida para um frasco de 50 mL e em seguida adicionados 20 mL de água fervente. Após o processo de extração, a dispersão foi submetida ao método de filtração e o resíduo em pó foi lavado três vezes com água fervente. O filtrado obtido foi posto para esfriar a temperatura ambiente. Por fim, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e o volume ajustado para 25 mL de água purificada. A solução final obtida através da extração do chá foi denominada de amostra de AG.

Por outro lado, a determinação de GP foi realizada a partir do enriquecimento com 20 mg/kg de galato de propila e o procedimento de preparo da amostra foi realizado mediante poucas adaptações no procedimento apresentado por Morales, *et al.*, (2015). Resumidamente, duas barras de caldo de galinha foram trituradas com o auxílio de um almofariz e pistilo e, posteriormente, 4 g da amostra sólida foi transferida para um tubo e em seguida, adicionado 50 mL de tampão PBS a 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0. Logo após, a mistura foi sonicada por 10 minutos em banho de ultrassonicação e subsequentemente, para centrifugação a 3500 rpm por 15 minutos realizando-se como última etapa a filtração do extrato.

4.2. Medidas Eletroquímicas

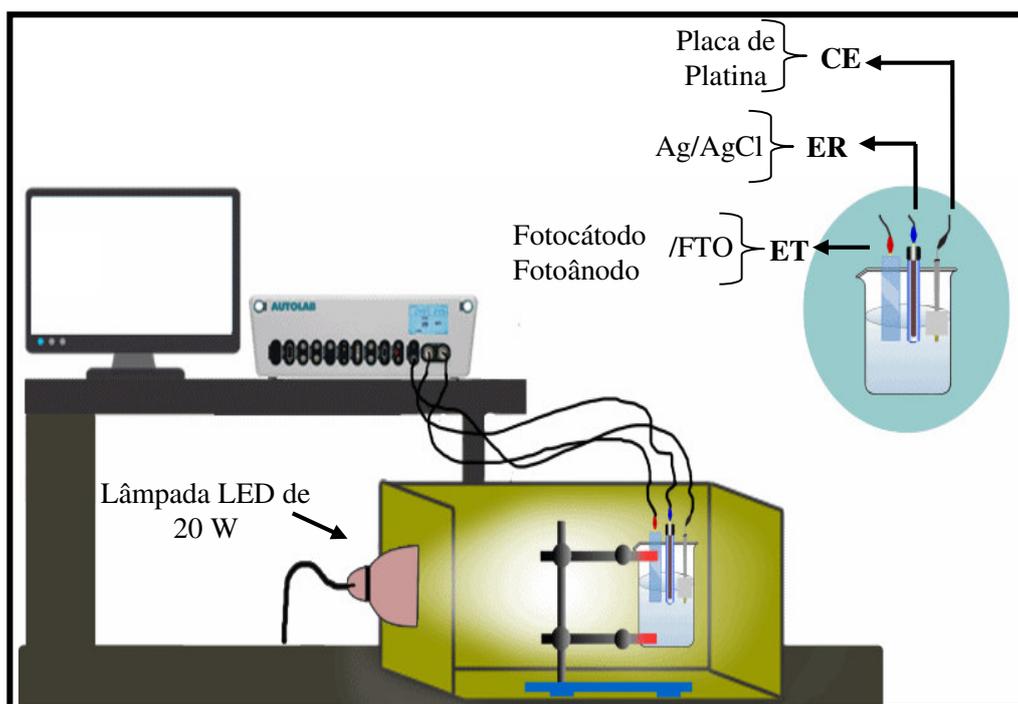
4.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Fotoânodos FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CdS/CdSe e dos Fotocátodos FTO/CuO/Cu₂O e FTO/TiO₂/CuS

As fotocorrentes foram medidas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N da Metrohm-Autolab. As propriedades eletrônicas dos fotoeletrodos (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS, FTO/CdS/CdSe, FTO/CuO/Cu₂O e FTO/TiO₂/CuS) foram avaliadas por medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em solução de 0,1 mol L⁻¹ de KCl contendo 5 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]. O comportamento eletroquímico

do sensor foi avaliado em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 na ausência e presença de luz proveniente de uma lâmpada de LED através de diagramas de Nyquist e espectros de Mott-Schottky. Os espectros de Nyquist foram registrados em frequência de 10^{-1} Hz a 10^4 Hz sob amplitude de $0,01 \text{ V}$. As curvas de Mott-Schottky foram obtidas no modo potenciodinâmico sob aplicação de frequência constante somente na ausência de luz e o diagrama de Bode-fase foram obtidos somente na presença de luz.

As caracterizações eletroquímicas das plataformas foram realizadas em uma célula eletroquímica de 5 mL empregando um sistema convencional utilizando três eletrodos: um eletrodo de Ag/AgCl (em KCl saturado) como eletrodo de referência (ER), uma placa de platina (Pt) como contra eletrodo (CE), e como eletrodo de trabalho (ET) cada um dos eletrodos de FTO modificados. Durante as medidas a célula foi mantida no interior de uma caixa contendo uma lâmpada LED de 20 W como fonte de energia (Figura 10).

Figura 10. Esquema ilustrativo das medidas eletroquímicas.



Fonte: Autor.

Para o fotoânodo $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{ZnS}$ empregado na determinação de AG, foi realizado a análise por Microscopia Eletroquímica de Varredura (do Inglês, *Scanning Electrochemical Microscopy-SECM*), com o propósito de avaliar o comportamento espacial do fotoeletrodo sob efeito da luz LED realizando um mapeamento da superfície.

Para tanto, as medidas foram realizadas com uma base *Sensolytics* na ausência e presença da luz LED visível a partir de uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl contendo 5 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ com a *tip* polarizada em $-200 \text{ mV vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. Cabe ressaltar, que SCEM foi realizada apenas para o fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS por ser o fotoeletrodo responsável pela detecção de AG.

Além das caracterizações eletroquímicas para o fotocátodo FTO/TiO₂/CuS e o fotoânodo FTO/CdS/CdSe utilizado na determinação de GP, também foram investigadas a caracterização morfológica dos materiais que compõem o sensor fotoeletroquímico (pontos quânticos de CdS/CdSe, TiO₂/CuS) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As imagens de MEV foram obtidas usando um Quanta 200 FEG-FEI operado com um potencial de aceleração de 15.00 kV, o qual pertence ao Centro de Microscopia da UFMG.

Ressalta-se que as análises do MEV e EDS não foram realizadas para os primeiros fotoeletródos (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/CuO₂) utilizados na determinação de AG. A avaliação dos fotoeletródos FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/CuO₂ foi baseada no desempenho fotoeletroquímico dos materiais.

4.2.2. Desempenho Fotoeletroquímico dos Fotoeletródos FTO/CuO/Cu₂O, FTO/TiO₂/CdSe/ZnS, FTO/CdS/CdSe e FTO/TiO₂/CuS

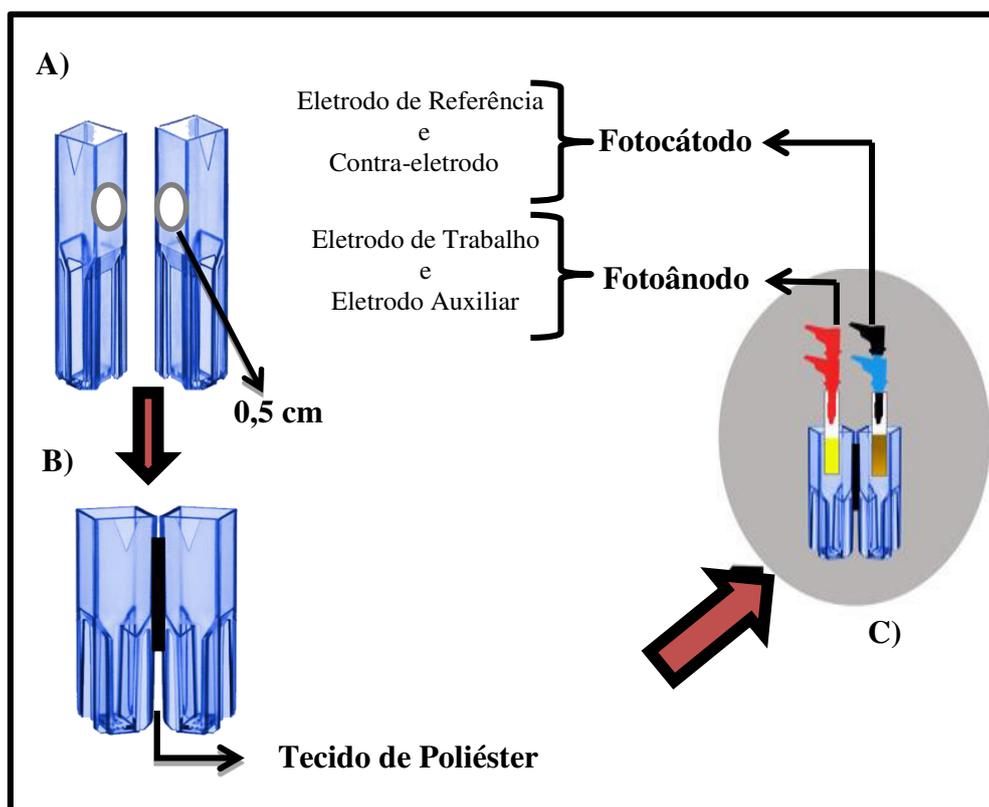
A avaliação da fotocorrente e do potencial de circuito aberto (OCP) para os fotoeletródos foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. A fotocorrente foi monitorada por amperometria e os fotoeletródos foram polarizados em 0,0 V contra o eletrodo de referência de Ag/AgCl_(sat). A avaliação da resposta do fotoânodo foi realizada em tampão fosfato de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de AG ou GP enquanto que para o fotocátodo a avaliação foi realizada em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão PBS apenas.

4.2.3. Construção da Célula Fotoeletroquímica Autoalimentada e dos Fotoeletródos para a Determinação de Ácido Gálico e Galato de Propila

A determinação do AG ou GP foi realizada em uma célula fotoeletroquímica autoalimentada aplicando dois fotoeletródos: um como fotoânodo e outro como

fotocátodo. Portanto, dois compartimentos foram construídos utilizando duas cubetas plásticas de espectrofotometria com capacidade volumétrica máxima de 2 mL cada. Em cada uma das cubetas foi realizado uma abertura circular na parte lateral cerca de 0,5 cm de diâmetro (Figura 11 (A)) e as mesmas foram fixadas uma ao lado da outra empregando tecido de poliéster como separador (Figura 11 (B)). Os compartimentos foram explorados para o posicionamentos dos fotocátodos (FTO/CuO/Cu₂O ou FTO/TiO₂/CuS) e dos fotoânodos (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS ou FTO/CdS/CdSe). Para a aplicação do sistema, o fotoânodo foi explorado como eletrodo de trabalho enquanto o fotocátodo foi conectado simultaneamente, como eletrodo auxiliar de referência (Figura 11 (C)). Assim, a corrente foi medida entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho e a diferença de potencial medida entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

Figura 11. Célula fotoeletroquímica autoalimentada.



Fonte: Autor.

A construção dos fotoeletrodos para a determinação de AG foram realizadas conforme procedimentos descritos a seguir:

4.2.3.1. Fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS

A construção do fotoânodo TiO₂/FTO/CdSe/ZnS foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa utilizou-se o método convencional *doctor blade*. Neste caso, foi demarcada uma área de aproximadamente 0,5 cm² do eletrodo de trabalho (FTO) com uma fita adesiva da marca *Scotch*®. Posteriormente, foi preparada uma suspensão de 50 mg de TiO₂ (pesado em uma balança analítica SHIMADZU, modelo AUY220) em 50 µL de água purificada. A suspensão foi depositada na superfície do FTO e espalhada sobre o substrato com o uso de um bastão de vidro. Subsequentemente, o FTO modificado com TiO₂ foi deixado para secar a temperatura ambiente por 30 minutos e em seguida, calcinado em uma chapa aquecedora da KASVI, em cerca de 350 °C por 15 minutos.

Para a segunda etapa, foi preparada uma dispersão contendo CdSe/ZnS (2 mg mL), quitosana (0,05%) e glutaraldeído (0,05%). Uma alíquota de 50 µL da solução anteriormente preparada foi aplicada sobre a superfície da plataforma de FTO/TiO₂ e o conjunto foi deixado para secar à temperatura ambiente por 12 h.

4.2.3.2. Fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O

O fotocátodo também foi construído em duas etapas mediante uma adaptação do método proposto por Yang e colaboradores (2016). Inicialmente foi preparada uma solução contendo 0,48 mol L⁻¹ de CuSO₄ e 1 mol L⁻¹ de ácido cítrico com pH ajustado para 10 via adição de solução de NaOH (10%). Posteriormente, a solução foi submetida ao aquecimento em uma chapa aquecedora até 70 °C.

A segunda etapa consistiu-se na utilização da técnica de amperometria pulsada aplicando um pulso com potencial catódico de -0,5 V vs Ag/AgCl por 2 s e um pulso com potencial anódico de 0,0 V por 4 s, respectivamente. Posteriormente, o Cu₂O foi preparado por oxidação térmica do filme CuO em uma chapa aquecedora a cerca de 380 °C por 30 minutos. Uma célula convencional com três eletrodos foi utilizada para ambas as etapas da preparação do filme aplicado ao fotocátodo. Já a construção dos fotoeletrodos para a determinação de GP foram realizados da seguinte forma.

4.2.3.3. Fotoânodo FTO/CdS/CdSe

O fotoânodo foi construído em duas etapas. Primeiramente, foi realizada a eletrodeposição do CdS no FTO a partir de uma solução aquosa contendo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (pH 2,3). A eletrodeposição foi realizada por varredura no potencial aplicado ao FTO entre -1 V a $0,6 \text{ V vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ (10 voltomagnas cíclicos) para produzir o eletrodo de FTO/CdS (NETO, *et al.*, 2018).

Na segunda etapa, realizou-se a eletrodeposição de CdSe sob o FTO/CdS a partir de uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 , 1 mmol L^{-1} de SeO_2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (KRESSIN, *et al.*, 1991). Foram realizados 10 voltamogramas cíclicos repetitivos de -1 V a $0,6 \text{ V vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. A solução foi purgada com N_2 durante 5 minutos antes da eletrodeposição.

4.2.3.4 Fotocátodo FTO/TiO₂/CuS

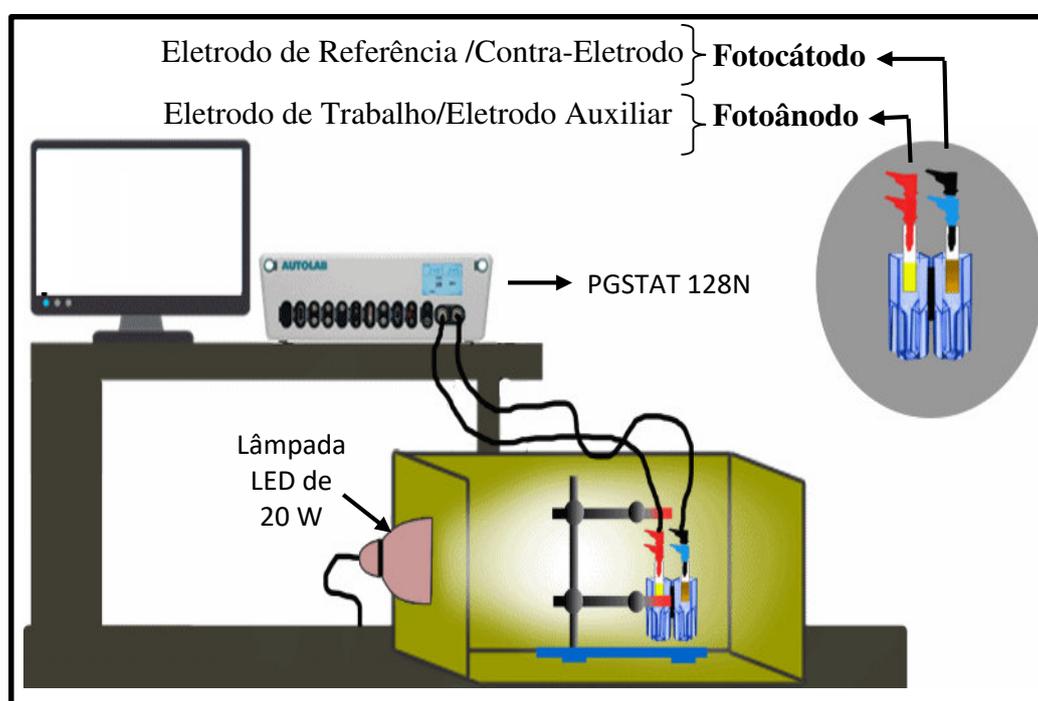
A construção do fotocátodo FTO/TiO₂/CuS foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foi empregado o método conhecido como *doctor blade*. A área do eletrodo de trabalho foi delimitada em aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ (FTO) com auxílio de uma fita adesiva Scotch®. 50 mg de TiO₂ foram dispersos em 50 μL de água purificada e, em seguida, a suspensão foi depositada na superfície do FTO e espalhada sobre o substrato usando-se de um bastão de vidro. Subsequentemente, o FTO modificado com TiO₂ foi deixado à temperatura ambiente por 30 minutos e calcinado em uma chapa aquecedora KASVI, em cerca de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, por 15 minutos.

A segunda etapa consistiu-se na eletrodeposição do CuS sobre o FTO modificado com TiO₂. A deposição do CuS, foi realizado a partir de uma solução aquosa contendo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de CuCl_2 , $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. O eletrodo de FTO/ TiO₂ foi imerso na solução de deposição e o procedimento de eletrodeposição do CuS realizado mediante aplicação de um potencial de $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ durante 300 s para produzir o fotocátodo de FTO/TiO₂/CuS (LAN, *et al.*, 2018).

4.2.4 Detecção Fotoeletroquímica Autoalimentada de Ácido Gálico e Galato de Propila

A fim de avaliar a potencialidade dos fotoeletrodos, foi utilizada a célula fotoeletroquímica autoalimentada para o estudo fotocatalítico da redução da água no fotocátodo contendo 2 mL da solução de tampão PBS 0,1 mol L⁻¹ e no fotoânodo a oxidação de AG ou GP contendo as concentrações desejada conforme cada teste realizado. A Figura 12 ilustra o sistema completo montado.

Figura 12. Esquema do sistema fotoeletroquímico autoalimentado.



Fonte: Autor.

As curvas analíticas de AG foram construídas em duas concentrações de 1 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e registrado curvas de potência vs potencial da célula bem como curvas de densidade de corrente vs potencial da célula. Uma segunda curva analítica foi obtida variando a concentração de AG entre 1 até 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a partir da resposta de densidade de potência vs densidade de corrente para diferentes concentrações de AG (1; 3,2; 10; 32; 100; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e expressa na forma de um gráfico da potência máxima em função do logaritmo de cada concentração. A partir dos dados de potência vs log [AG] foi obtida a equação de regressão linear e calculado o limite de detecção (LD). Por outro lado, as

curvas analíticas para GP foram construídas a partir da fotocorrente vs a concentração de GP na célula (10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$). A partir da mesma foi obtida a equação de regressão linear e calculado o limite de detecção (LD).

Os efeitos de possíveis compostos interferentes na detecção de AG foram investigados, tais como: catecol, hidroquinona e pirogalol e alguns íons (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e K^+). A seletividade do sensor fotoeletroquímico autoalimentado foi avaliada comparando-se a fotocorrente para 0,1 mmol L^{-1} AG com as fotocorrentes obtidas para a mistura de AG e 1 mmol L^{-1} de cada espécie interferente. O sensor fotoeletroquímico autoalimentado foi aplicado para determinar AG em amostra de chá verde comercial. Após a determinação de AG na amostra foram realizados estudos de adição e recuperação do analito.

Por outro lado, os efeitos de possíveis compostos interferentes na detecção de GP foram investigados, tais como AG, AT, hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, terc butil hidroquinona, 2,5-Di- terc-butilhidroquinona. A seletividade do sensor fotoeletroquímico foi avaliada verificando os efeitos da adição de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ da espécie interferente na resposta do sistema autoalimentado para o GP. O sensor fotoeletroquímico autoalimentado foi aplicado para determinação de GP em amostra em barras de caldo de galinha comercial. Logo após a determinação nesta amostra, estudos de adição e recuperação do analito foram realizados. A porcentagem de recuperação para ambos os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados foram calculadas pela razão entre a concentração de AG ou GP encontrada (amostra + padrão) e a concentração esperada de AG ou GP multiplicado por 100.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Sensor Fotoeletroquímico Autoalimentado para Ácido Gálico
Explorando como Fotoânodo TiO₂ Sensibilizado com Pontos
Quânticos do Tipo *Core-shell* CdSe/ZnS

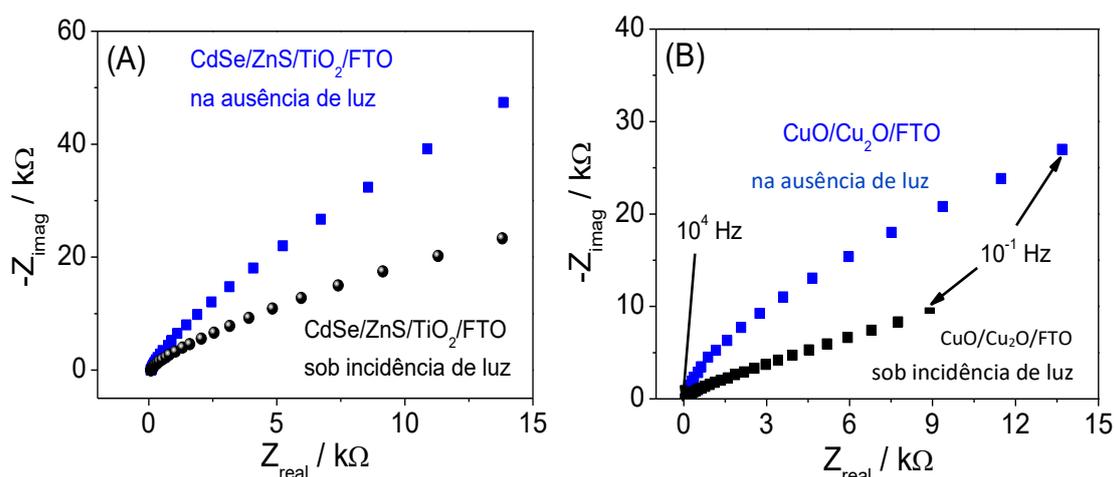
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Eletroquímica dos Foeletrodos de FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/Cu₂O

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é considerada um das técnicas mais importantes para avaliação eletrônica das características de fotoeletrodos (RAMMELT, *et al.*, 2001; LONGO, *et al.*, 2002; WANG, *et al.*, 2005). Neste sentido, os estudos de impedância foram realizados para avaliar as propriedades eletrônicas do fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e do fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O.

O estudo da resistência à transferência de carga de cada fotoeletrodo foi realizado sob incidência e ausência de luz (lâmpada LED) mediante aplicação de uma varredura da frequência do sinal elétrico aplicado a cada fotoeletrodo. As Figuras 13 (A) e 13 (B) mostram os gráficos de Nyquist sob condições de incidência e ausência de luz para FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/Cu₂O em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e com variação da frequência de 10⁻¹ a 10⁴ Hz.

Figura 13. Gráficos de Nyquist $-Z$ (imaginário) vs Z (real) para FTO/TiO₂/CdSe/ZnS (A) e FTO/CuO/Cu₂O (B) em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ obtido à temperatura ambiente sob condições de potencial de circuito aberto.

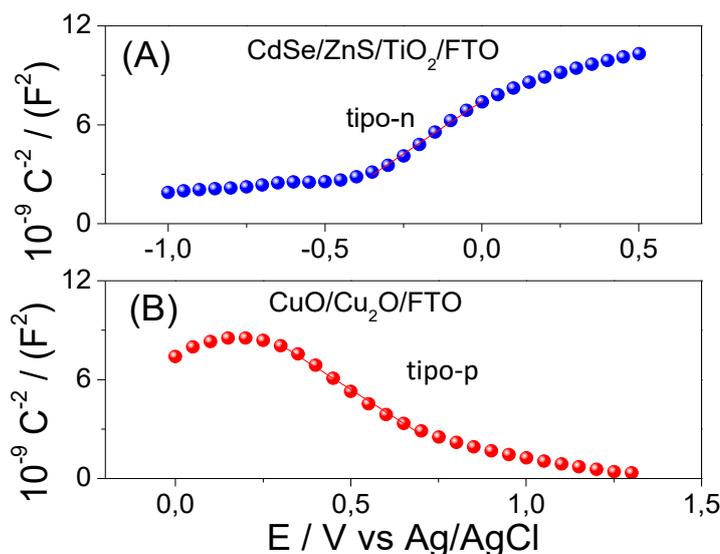


Como pode ser visto nas Figuras 13 (A) e 13 (B), os gráficos de Nyquist obtidos para ambos os fotoeletrodos foram altamente afetados através da intensidade da luz na célula fotoeletroquímica, desta forma, observa-se que tanto o fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS como o fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O são capazes de gerar pares de

elétrons/lacunas de forma a reduzir a resistência à transferência de carga na interface fotoeletrodo/eletrólito sob a incidência da luz LED (MONTEIRO, *et al.*, 2017; NETO, *et al.*, 2018).

Para encontrar o tipo de semiconductor (tipo-n ou tipo-p), o potencial de banda plana (E_{fb}) e a densidade de portadores de cargas (N), foi realizada uma análise mais detalhada das características eletrônicas do fotoânodo e do fotocátodo utilizando a análise dos gráficos de Mott-Schottky (M-S). Nesse sentido, a análise M-S foi realizada plotando-se o inverso do quadrado da capacitância na interface fotocátodo/eletrólito ou fotoânodo/eletrólito em função do potencial elétrico aplicado na ausência de luz e sob frequência fixa de 0,5 kHz (Figura 14 (A) e 14 (B)).

Figura 14. (A) Gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para FTO/TiO₂/CdSe/ZnS (círculo azul) e (B) Gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para FTO/CuO/Cu₂O (círculo vermelho) obtidos em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.



A capacitância total na interface fotoeletrodo/solução eletrolítica (C) foi plotada em função do potencial aplicado de acordo com a Equação de Mott-Schottky (1) (SARANGI, *et al.*, 2009; SOHAI, *et al.*, 2016):

$$C^{-2} = \pm \frac{2}{NeA^2\epsilon_0\epsilon} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

Onde, N é a Densidade de doador ou aceitador, A^2 é área de depelação, e representa a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ϵ é a permissividade relativa do semicondutor, k a constante de Boltzmann e T é a Temperatura absoluta.

A partir das análises dos gráficos de M-S apresentados na Figura 14, observa-se que a inclinação do gráfico de Mott-Schottky para FTO/TiO₂/CdSe/ZnS foi positivo indicando que o fotoânodo comporta-se como um semicondutor tipo-n (Figura 14 (A)). Por outro lado, a inclinação do gráfico de Mott-Schottky para o FTO/CuO/Cu₂O foi negativa indicando que o fotocátodo comporta-se como um semicondutor tipo-p (Figura 14 (B)). A partir do gráfico C^{-2} vs E para FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/Cu₂O foram determinados os potenciais de banda plana (E_{fb}) de cada material empregando a condição $C^{-2} = 0$.

Os valores dos potenciais de banda plana de FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/Cu₂O foram -0,61 V e +0,92 V, respectivamente, sugerindo que os materiais produzidos são capazes de favorecer uma boa separação de cargas devido o fotoelétron apresentar maior tempo de vida, portanto, menor recombinação de éxcitons e melhor taxas de transferência dos elétrons fotoinduzidos (LIU, *et al.*, 2015; LIU, *et al.*, 2016). Os coeficientes angulares dos gráficos de Mott-Schottky (S_{MS}) apresentados na Figura 14 (A) e 14 (B) foram utilizados para estimar o aumento da densidade de portadores de cargas dos fotoeletrodos de acordo com a seguinte equação (LIAN, *et al.*, 2016; VERMA, *et al.*, 2016).

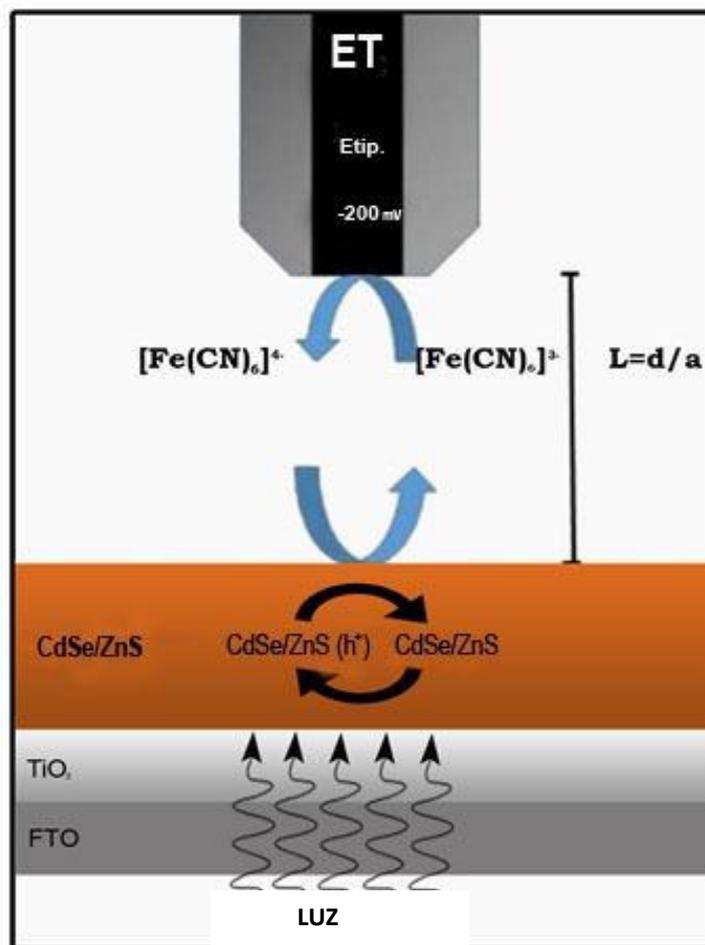
$$N_D = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{dE}{d(C^{-2})} \right) = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{1}{S_{MS}} \right) \quad (2)$$

Assim, a densidade de portadores de cargas dos fotoeletrodos de FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/Cu₂O foram estimados em $5,67 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ e $3,02 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, respectivamente. Cabe ressaltar que os valores encontrados são comparáveis aos obtidos para alguns semicondutores inorgânicos e polímeros condutores. Portanto, a análise dos gráficos de Mott-Schottky sugere que os materiais produzidos apresentam uma alta densidade de portadores de cargas favorecendo o desempenho da célula fotoeletroquímica autoalimentada.

Com o propósito de avaliar o efeito da luz LED sobre a capacidade espacial do fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS em provocar a oxidação de uma molécula de prova foram realizados estudos por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) em uma solução

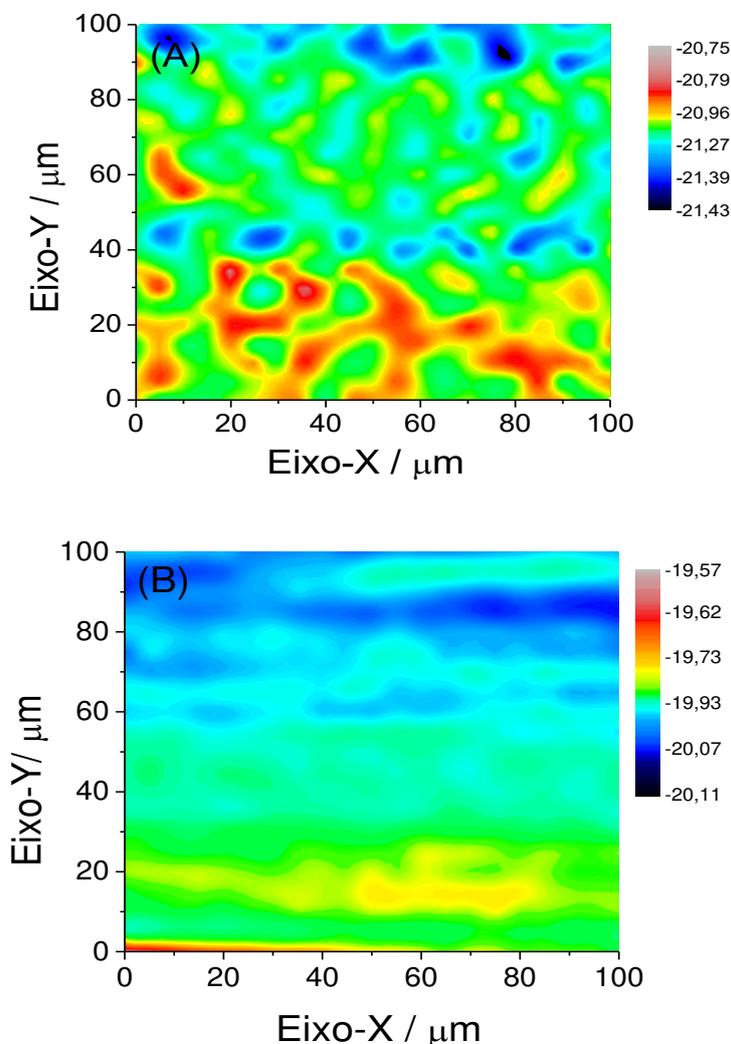
de ferrocianeto de potássio. A Figura 15 apresenta o esquema de investigação da cinética envolvida na reação interfacial.

Figura 15. Princípios básicos da SECM envolvidos na investigação da cinética da reação interfacial promovida pelo fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS.



O processo consiste no monitoramento dos efeitos das lacunas geradas no filme fotoativo sobre a redução do ferricianeto de potássio para ferrocianeto de potássio na *tip*. Desta forma, o ferrocianeto gerado interage com as lacunas presente no semiconductor de forma a retroalimentar a *tip*. A Figura 16, apresenta imagens obtidas por SECM para o fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS na ausência e presença da luz LED.

Figura 16. Imagens SECM obtidas para o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS sob luz LED visível (A) e na ausência de luz (B). As imagens foram obtidas em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de KCl contendo 5 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻. A sonda foi polarizada em -200 mV vs Ag/AgCl_(sat).

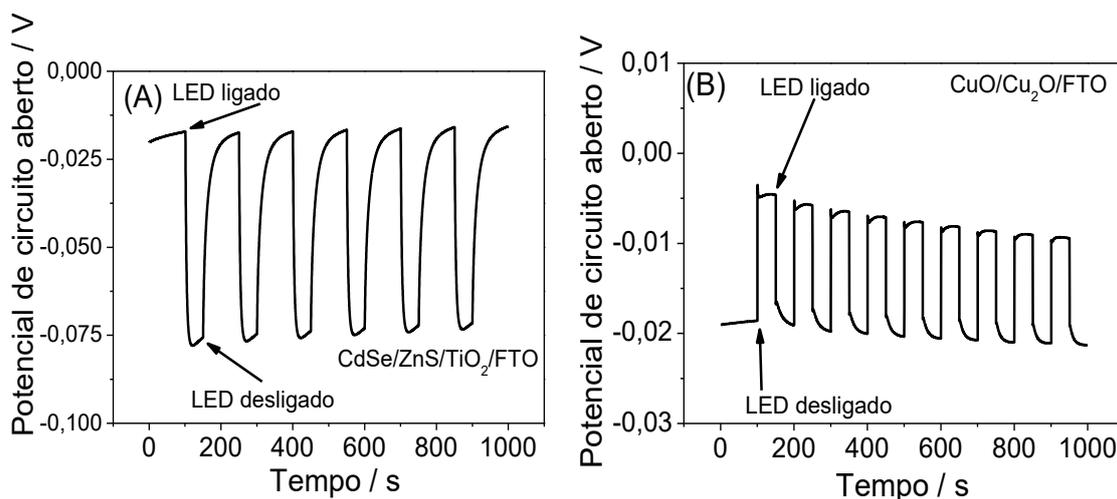


Como pode ser visto, as correntes obtidas sob iluminação (Figura 16 (A)) variaram entre -20,75 nA e -21,43 nA, sendo maiores que as correntes obtidas sob condições de ausência de luz (Figura 16 (B)), cujos valores variaram entre -19,57 nA e -20,11 nA. Desta forma, as imagens de SECM mostram que o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS é um fotoeletrodo espacialmente fotoativo e apresenta bom desempenho para interação com espécies reduzidas em solução. No entanto, algumas regiões apresentam maior fotoatividade, provavelmente em decorrência da não homogênea distribuição do CdSe/ZnS sobre o filme de TiO₂.

5.2. Desempenho Fotoeletroquímico dos Fotoeletródos

Com o propósito de investigar o desempenho fotoeletroquímico individual dos fotoeletródos, foram realizadas medidas sob potencial de circuito aberto (OCP) para o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CuO/Cu₂O em uma célula eletroquímica convencional utilizando cada fotoeletrodo como um eletrodo de trabalho. A Figura 17 apresenta os gráficos obtidos para o potencial de circuito aberto (OCP) sob iluminação intermitente da luz LED sob os fotoeletródos FTO/TiO₂/CdS/ZnS/ e FTO/CuO/Cu₂O medidos em solução de 0,1 mmol L⁻¹ de AG.

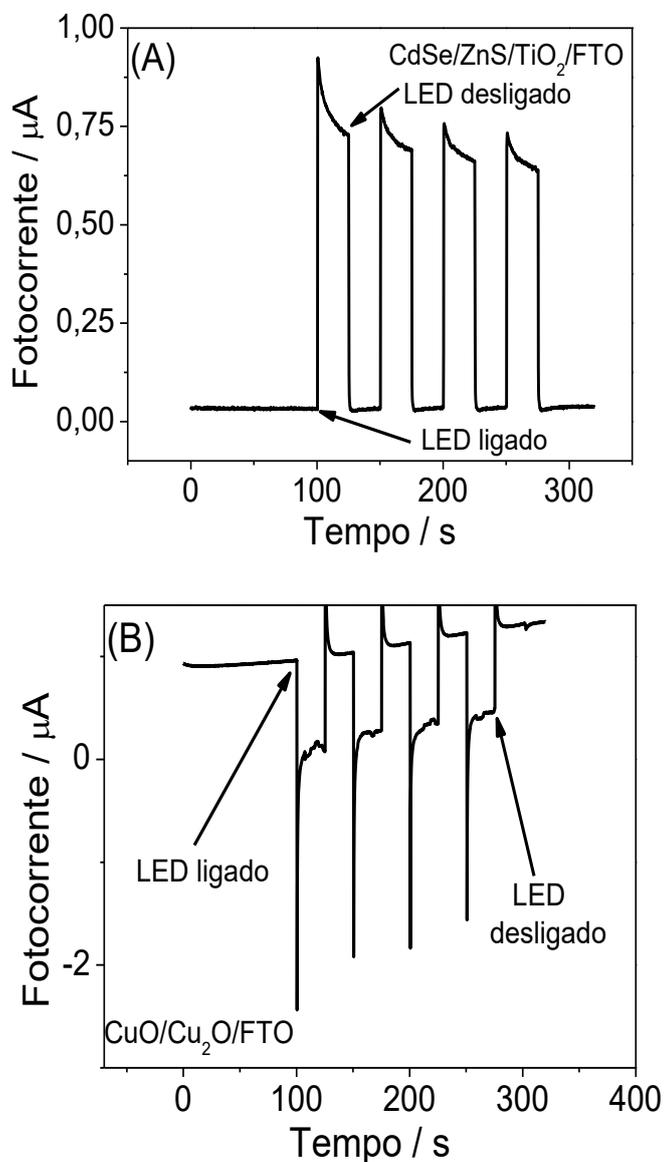
Figura 17. Potencial de circuito aberto do fotoânodo (A) FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e (B) do fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O sob iluminação intermitente da lâmpada LED. As medidas foram realizadas em solução 0,1 mmol L⁻¹ de AG.



Conforme observado, o potencial de circuito aberto do fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS (Figura 17 (A)) apresentou valores mais negativos sob incidência de luz, enquanto que a fotovoltagem do fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O (Figura 17 (B)) aumentou quando submetido a iluminação. O valor de OCP do fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS foi cerca de -75 mV sob incidência de luz, enquanto o valor de OCP do fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O foi cerca de -50 mV.

Amperogramas foram também obtidos na ausência e presença de luz para o fotoânodo em presença de 0,1 mmol L⁻¹ de AG (Figura 18 (A)) e para o fotocátodo em 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (Figura 18 (B)), ambos polarizados em zero volt em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl_{sat}.

Figura 18. Fotocorrente obtidas para o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS em solução 0,1 mmol L⁻¹ de AG (A) e FTO/CuO/Cu₂O em solução 0,1 mol L⁻¹ tampão PBS (B) sob iluminação intermitente da lâmpada LED.

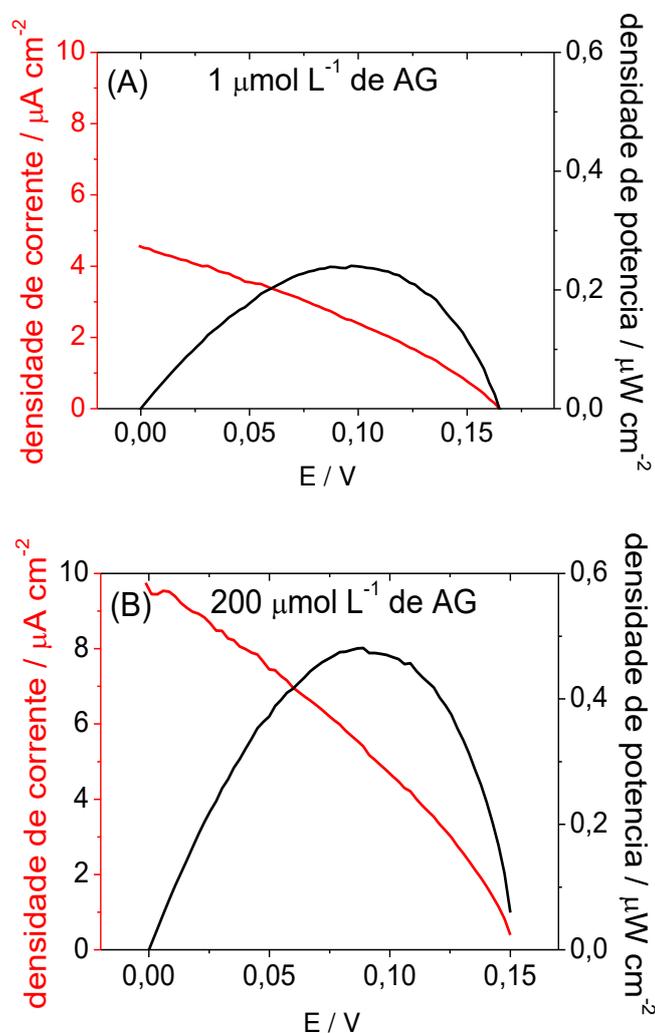


A partir da Figura 18 observa-se que o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS realiza a oxidação do ácido gálico enquanto o FTO/CuO/Cu₂O atua como fotocátodo para redução da água comprovando que ambos os fotoeletrodos podem atuar de forma complementar no desenvolvimento de uma células fotoeletroquímicas autoalimentadas.

5.3. Desempenho Fotoeletroquímico da Célula ao Ácido Gálico

O desempenho simultâneo do fotoânodo ao ácido gálico e do fotocátodo para fotocatalisar a redução da água foram analisados na célula fotoeletroquímica autoalimentada construída conforme o item 4.2.4. As curvas densidade de potência vs pontencial da célula (curvas P-V) e densidade de corrente da célula vs potencial da célula (curvas I-V) do sistema fotoeletroquímico autoalimentado para duas concentrações distintas de ácido gálico são apresentados na Figura 19 (A) e Figura 19 (B).

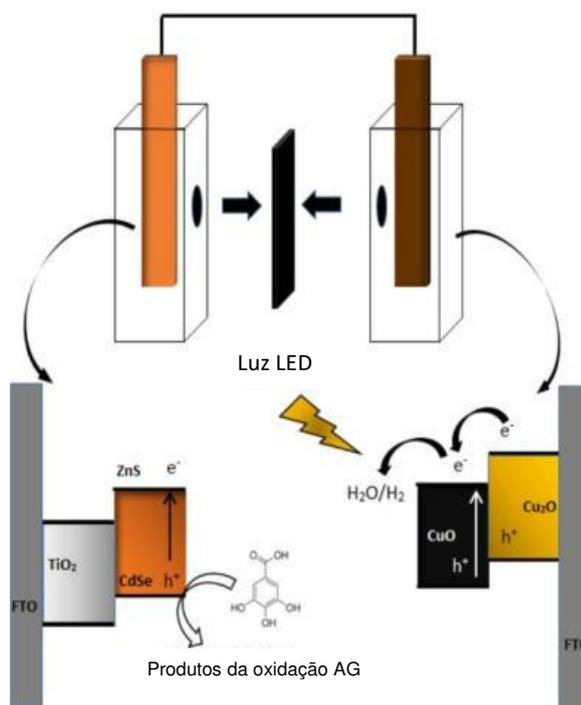
Figura 19. Dependência típica de densidades de potência (linha preta) e corrente (linha vermelha) em função do potencial de operação do sistema fotoeletroquímico autoalimentado na presença de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AG (A) e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AG (B).



Os gráficos mostram que a célula fotoeletroquímica autoalimentada é altamente sensível à concentração do ácido gálico na célula de forma que tanto a densidade de

corrente e densidade de potência da célula dependem da concentração de AG presente no sistema, pois observa-se que a resposta de densidade de corrente e densidade de potência da célula em $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AG foi menor que a resposta de densidade de corrente e densidade de potência da célula em $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AG. A Figura 20 mostra uma representação esquemática proposta para a determinação fotoeletroquímica de AG no sistema autoalimentado.

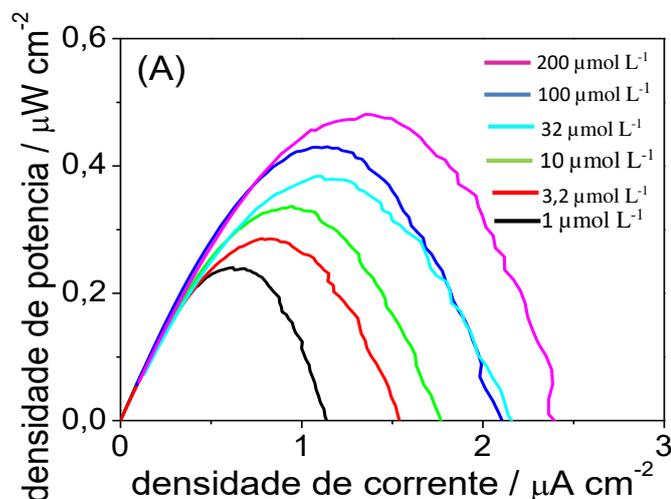
Figura 20. Representação esquemática do sistema fotoeletroquímico autoalimentado explorando como ânodo o FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e como cátodo o FTO/CuO/Cu₂O.



De acordo com o esquema proposto, o fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS oxida a molécula de ácido gálico enquanto o fotocátodo FTO/CuO/Cu₂O provoca ação de redução do próton proveniente da água para gerar hidrogênio. Desta forma, o fotoânodo oxida a molécula de ácido gálico mediante a incidência de luz no material compósito gerando pares e^-/h^+ na BC e BV, simultaneamente. Esses elétrons são rapidamente transferidos da BC do CdSe/ZnS para a BC do TiO₂, sendo coletados pelo eletrodo de FTO gerando uma fotocorrente anódica. Concomitantemente, a molécula de AG atua como uma espécie doadora de elétrons e, portanto, oxidada pelas lacunas fotogeradas nas BV do material compósito de forma a contribuir para uma melhor separação das cargas fotogeradas e melhorando a resposta para o sensor fotoelétrico.

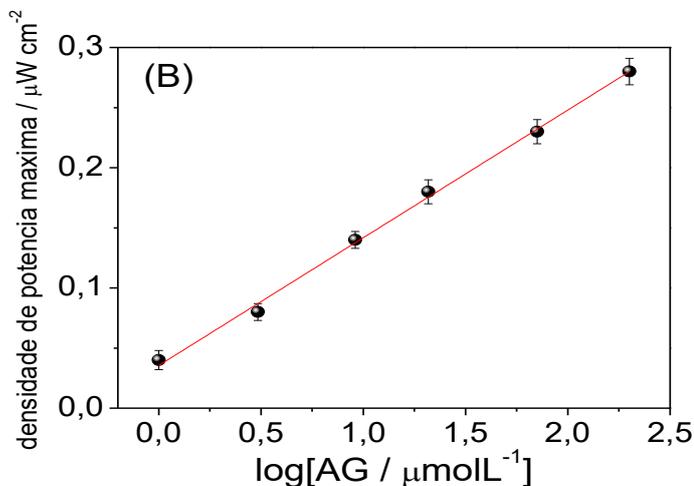
Para encontrar a faixa de resposta linear e limite de detecção do sensor autoalimentado para AG foram realizadas curvas de potência vs densidade de corrente para várias concentrações de AG (1; 3,2; 10; 32; 100; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em solução de tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} no compartimento do fotoânodo. Por sua vez, o fotocátodo foi imerso em solução de 0,1 mol L^{-1} tampão fosfato no compartimento do fotocátodo (Figura 21).

Figura 21. Curvas de densidade de potência vs densidade de corrente obtidas com o sistema autoalimentado para ácido gálico em diferentes concentrações em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão fosfato.



A partir das densidades de potência máxima para cada concentração de AG foi possível obter a Figura 22.

Figura 22. Relação linear entre a densidade de potência máxima e o logaritmo da concentração de ácido gálico.



A Figura 22 mostra o gráfico de densidade de potência máxima (P_{\max}) obtidas a partir das curvas de densidade de potência vs densidade de corrente do sensor (Figura 21). Com base nesses resultados, observa-se que a densidade máxima de potência de saída (P_{\max}) do sensor fotoeletroquímico autoalimentado aumentou linearmente com o aumento do logaritmo da concentração de ácido gálico em uma faixa de 1 a 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 6$) e com coeficiente e correlação (R) igual a 0,996 expressos pela equação de regressão linear a seguir:

$$P_{\max} / \text{mWcm}^{-2} = 0,11 \log (C/\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,03 \quad (r = 0,996) \quad (3)$$

Para calcular o limite de detecção (LD) do sensor fotoeletroquímico autoalimentado foi utilizado a seguinte equação:

$$\text{LD} = \text{concentração para o sinal } 3(S/N) = 0,1 \mu\text{mol L}^{-1} \quad (4)$$

Sendo o valor 3(S/N) correspondente a 3 vezes a razão sinal/ruído do branco obtido no tampão PBS. Com base nesse parâmetro e na faixa linear de 1-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ obtida, o desempenho analítico do sistema fotoeletroquímico proposto para determinação de ácido gálico foi comparado a alguns métodos analíticos publicados em trabalhos anteriores, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação de alguns métodos para a determinação do ácido gálico.

Método	Faixa Linear	Limite de Detecção	Referências
HPLC	2,6- 21,0 μgml^{-1}	0,3709	Zhang, <i>et al.</i> , (2013)
Eletroforese capilar	2,4-72,0 μgml^{-1}	2,0 μgml^{-1}	Shu e Tang, (2017)
Espectrometria de reflectância difusa	0,2-6,0 μgml^{-1}	-	Zhu, <i>et al.</i> , (2010)
Quimiluminescência	$8,0 \times 10^{-9}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	6.5×10^{-9} mol L ⁻¹	Zhang, <i>et al.</i> , (2015)
Amperometria-FIA	1-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,21 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (pH 7,0)	Pang, <i>et al.</i> , (2015)
Eletroquímica	6,24-477,68 nmol L ⁻¹	1,56 nmol L ⁻¹	Mathilde, <i>et al.</i> , (2014)
Eletroquímica	4,5-76 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 10-100 $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 3,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Fan, <i>et al.</i> , (2016)
Sensor fotoeletroquímico autoalimentado	1-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (0,17-34 mg L ⁻¹) (0,17-34 $\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0,17 mg L ⁻¹	Este trabalho

Como pode ser visto, a faixa de resposta linear e o limite de detecção do sensor autoalimentado proposto para o ácido gálico foram tão bons quanto os valores observados anteriormente em trabalhos publicados. Além disso, a metodologia apresentada trata-se do primeiro sensor autoalimentado para o ácido gálico.

A fim de avaliar a seletividade do sensor fotoeletroquímico autoalimentado, investigou-se a influência de íons comuns que podem ser encontrados em amostras de bebidas contendo AG como: Zn^{2+} , K^+ , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- . Os resultados mostraram que as espécies avaliadas não produziram mudanças significativas na densidade de potência máxima da célula para AG na presença de até 10 vezes o excesso destas espécies em relação à concentração de AG. Além disso, a interferência para determinação de ácido gálico de alguns compostos orgânicos como catecol, hidroquinona e pirogalol também foram investigados. Estes compostos produziram um aumento menor do que 10 % do do sistema fotoeletroquímico autoalimentado para a proporção de 1/1 da concentração de AG em relação as espécies interferentes.

Por fim, o desempenho do sistema fotoeletroquímico autoalimentado em aplicações analíticas práticas foi avaliada em amostra de extrato de chá verde fortificada com ácido gálico. A determinação do AG na amostra foi feita pelo método de adição padrão e a exatidão do método foi avaliada estudo de recuperação. Os resultados são apresentados na Tabela 4. Como pode ser visto, o sensor proposto apresentou bons valores de recuperação.

Tabela 4. Análise de ácido gálico em amostra de extrato de chá fortificado.

Amostra	Adicionado	Encontrado	Recuperação (%)
Extrato de chá	50 $\mu\text{mol L}^{-1}$	48 $\mu\text{mol L}^{-1}$	96
verde	100 $\mu\text{mol L}^{-1}$	103 $\mu\text{mol L}^{-1}$	103

Os percentuais de recuperações de AG variaram de 96% a 103%, desta forma, comprova-se que o método pode ser aplicado com sucesso sem interferência da matriz. Além disso, os valores de recuperação obtidos demonstraram uma boa exatidão do sensor para quantificar AG em amostras de extratos de chá verde.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

Desenvolvimento de um Sistema Fotoeletroquímico
Autoalimentado (SPPS) com Alimentação Própria para a
Determinação de Galato de Propila

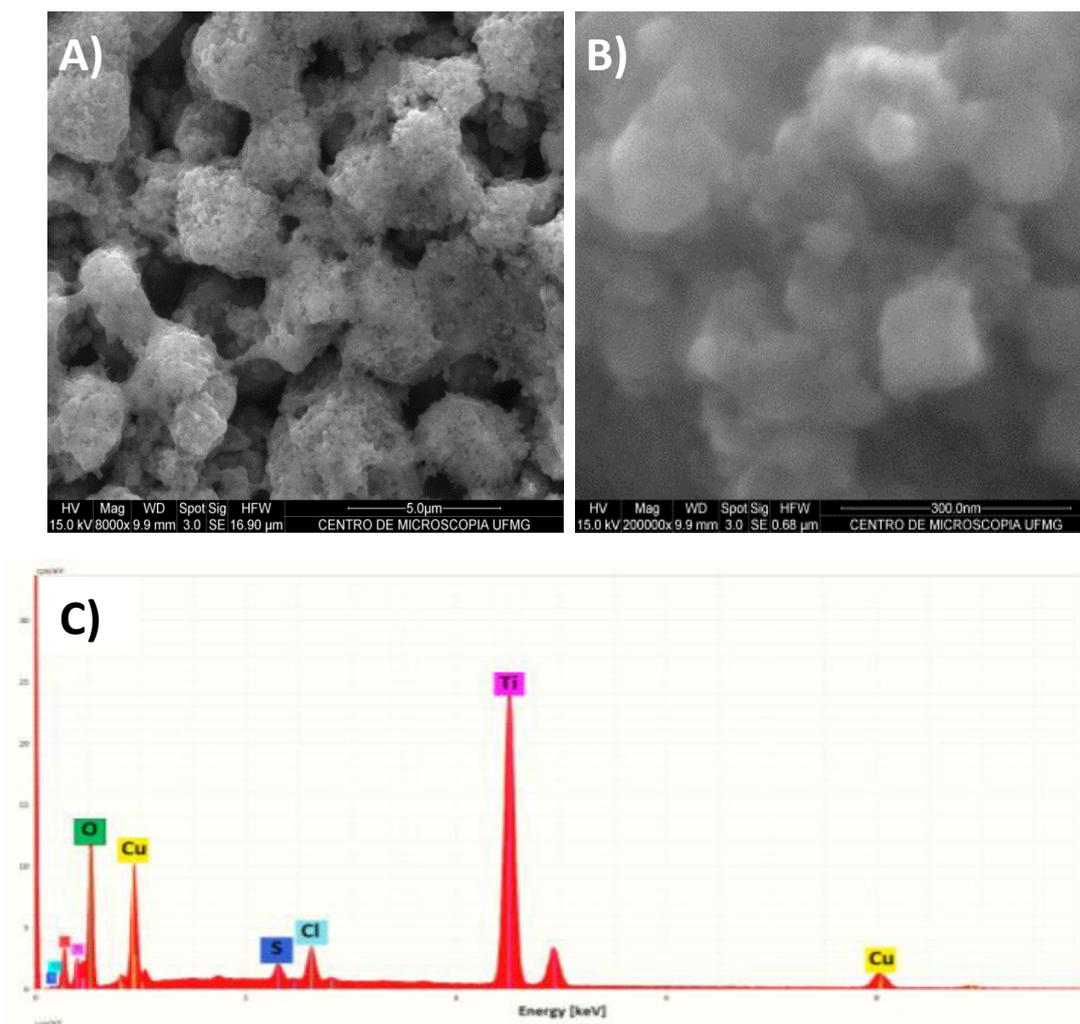
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização Morfológicas e Eletroquímicas dos Foeletrodos FTO/TiO₂/CuS e FTO/CdS/CdSe

Para as caracterizações dos fotoeletrodos foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Mott-schottky e Bode-fase.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para avaliar as características morfológicas dos materiais e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificar os elementos químicos encontrados na composição dos fotoeletrodos. A Figura 23 apresenta as imagens obtidas por MEV e o espectro EDS do fotocátodo de FTO/TiO₂/CuS.

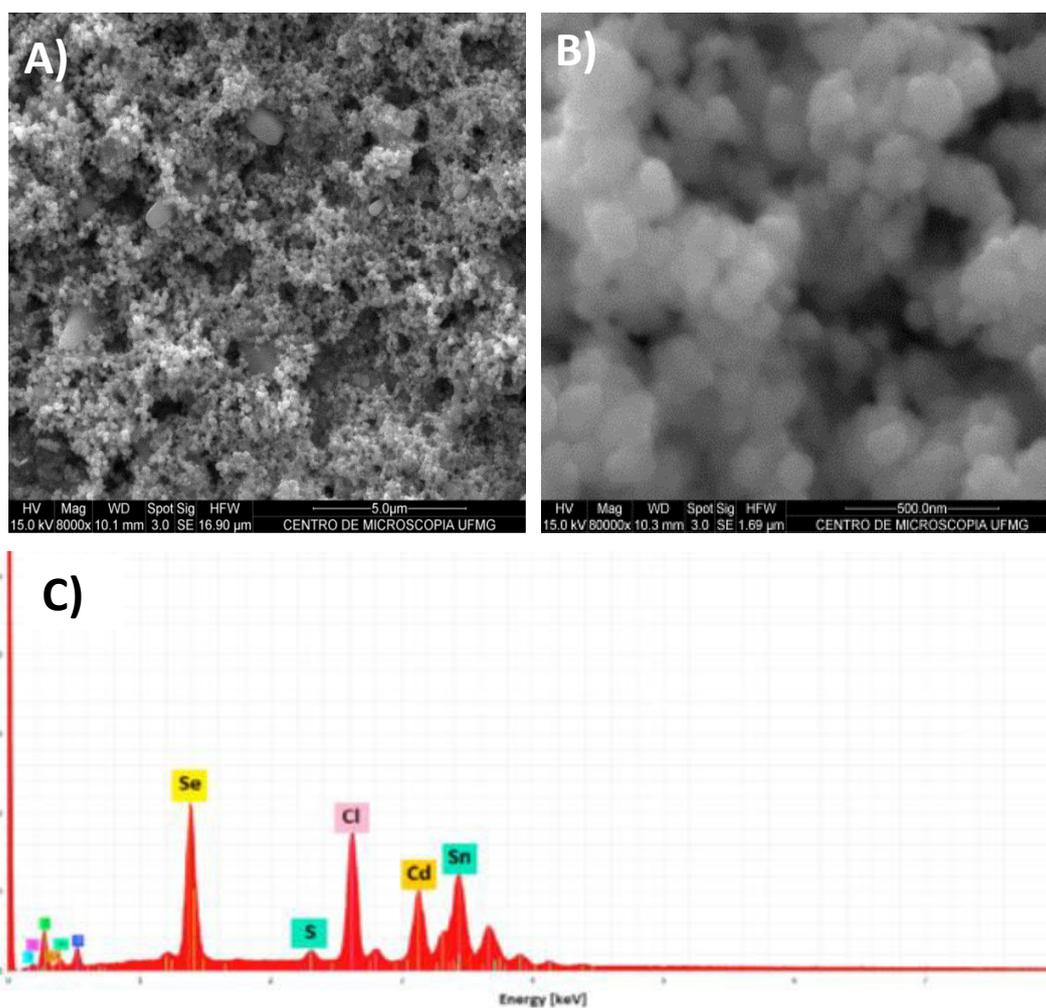
Figura 23. Imagens do MEV e do EDS para o fotocátodo de FTO/TiO₂/CuS.



As imagens da superfície do fotocátodo FTO/TiO₂/CuS apresentaram nódulos micrométricos com característica similar de um material de natureza esponjosa com superfície rugosa constituída de partículas nanométricas cobrindo a superfície do eletrodo de FTO (Figura 23 (A) e (B)). A Figura 23 (B) exibe a morfologia superficial da amostra de FTO/TiO₂/CuS em escala ampliada. Para o espectro de EDS na Figura 23 (C) foi observado sinais dos elementos Ti, O, Cu, S contido no filme, entretanto o espectro também apresentou Cl, o que pode ser justificado pelo sal CuCl₂ empregado como fonte de cobre para eletrodeposição de CuS.

A Figura 24 (A e B) apresenta as imagens do MEV e o EDS (Figura 24 (C)) do fotânodo de FTO/CdS/CdSe.

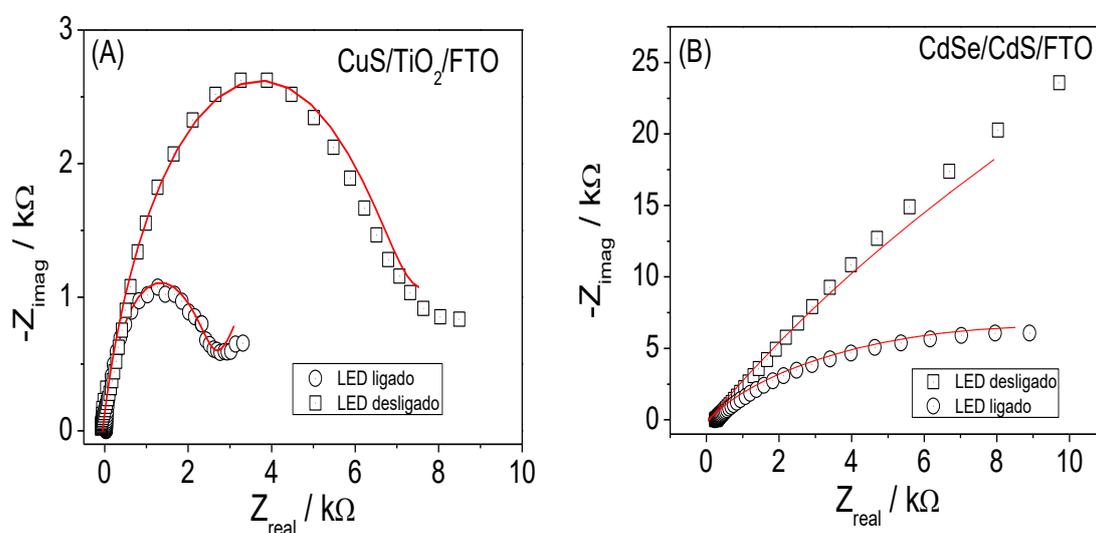
Figura 24. Imagens do MEV e do EDS para o fotoânodo de FTO/CdS/CdSe.



As imagens obtidas por MEV do fotoânodo FTO/CdS/CdSe demonstraram uma distribuição compacta de grãos que pode ser devido a presença de partículas de CdS e CdSe. Além disso, a aglomeração de grãos de diferentes tamanhos pode ser vista na superfície do eletrodo de FTO (Figura 24 (A)). A Figura 24 (B) exibe a morfologia superficial da amostra de FTO/CdS/CdSe em escala ampliada. Para o espectro de EDS (Figura 24 (C)) obtido para o fotoânodo FTO/CdS/CdSe apresentou picos correspondente a Cd, Se, S, O, Sn e Cl. A presença dos picos de oxigênio e estanho no espectro podem estar relacionados ao substrato de vidro que constitui o FTO (Óxido de Estanho Dopado com Flúor) e a presença de Cl pode ser originada do sal CdCl_2 usado para eletrodeposição de CdS e CdSe.

O fotoânodo FTO/CdS/CdSe e o fotocátodo FTO/TiO₂/CuS também foram investigados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para investigação de algumas propriedades eletrônicas desses materiais. Nesse sentido, os efeitos da ausência ou presença de luz visível sobre a resistência de transferência de carga de cada fotoeletrodo foram avaliadas para frequências variando de 10⁴ a 0,1 Hz. As Figuras 25 (A) e 25 (B) mostram os gráficos de Nyquist obtidos para os fotoeletrodos de FTO/TiO₂/CuS e FTO/CdS/CdSe na presença de 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ sob incidência e ausência da luz LED. O perfil dos gráficos de Nyquist obtidos para os fotoeletrodos foram altamente dependentes da incidência da luz, como pode ser visto na Figura 25.

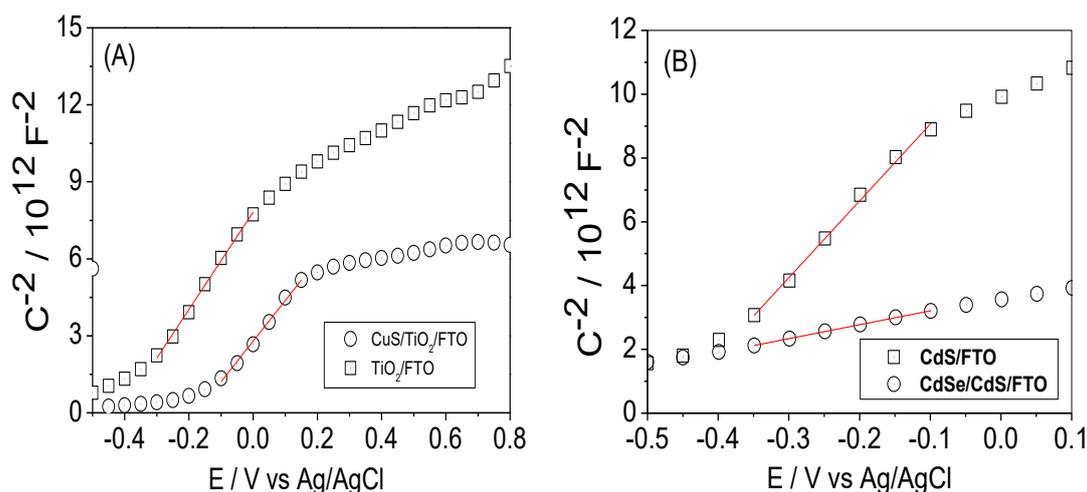
Figura 25. Gráficos de Nyquist para FTO/TiO₂/CuS (A) e FTO/CdS/CdSe (B) em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ obtidos em potencial de circuito aberto sob incidência e ausência de luz.



Os gráficos de Nyquist foram simulados por um circuito equivalente a Randles (Figura 25, linhas vermelhas) a fim de avaliar a resistência de transferência de carga (R_{ct}) sob a presença ou ausência da luz na superfície das plataformas fotoeletroquímicas. A resistência de transferência de carga observada para os fotoeletrodos FTO/ TiO_2 /CuS e FTO/CdS/CdSe na ausência da luz foi maior que sob a presença da luz visto que o diâmetro do semicírculo representa a R_{ct} de cada fotoeletrodo. Desta forma, a diminuição do semicírculo é uma consequência de uma transferência de carga mais eficiente devido a separação de carga sob incidência de luz na superfície dos fotoeletrodos (WANG, *et al.*, 2014).

Para encontrar a densidade de portadores de carga (N) e o potencial de banda plana (E_{fb}) dos fotoeletrodos FTO/ TiO_2 /CuS e FTO/CdS/CdSe sob condições da ausência de luz e sob frequência fixa de 100 Hz foram realizadas as medidas de capacitância eletroquímica das interfaces fotoeletrodos/solução em função do potencial aplicado apresentadas na Figura 26. A partir dos gráficos abaixo, foi realizada a análise de Mott-Schottky para o fotocátodo e fotoânodo utilizando a equação de Mott-Schottky (1) do capítulo anterior.

Figura 26. Gráficos de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para (A) FTO/ TiO_2 e FTO/ TiO_2 /CuS e (B) gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe obtidos em solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 na ausência de luz.



A Figura 26 (A) mostra os gráficos de Mott-Schottky para os fotocátodos FTO/ TiO_2 /CuS e FTO/ TiO_2 . Como pode ser visto, a eletrodeposição de CuS sobre o FTO modificado com TiO_2 resultou em uma menor inclinação do gráfico de Mott-Schottky em

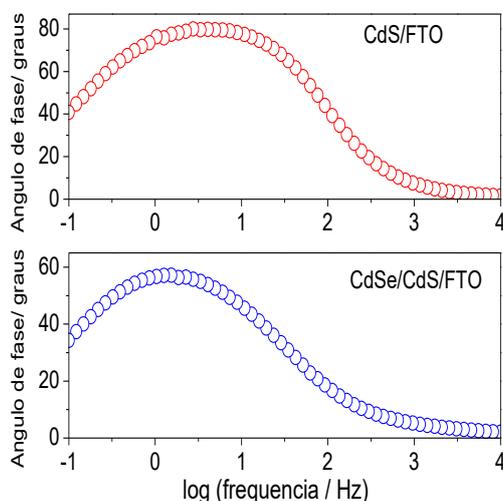
comparação com o gráfico do M-S obtido para FTO/TiO₂, indica portanto, que a densidade de portadores de cargas do FTO/TiO₂/CuS foi 1,20 vezes maior que a densidade de portadores para o fotocátodo FTO/TiO₂ indicando que a incorporação do CuS propôs uma melhor atividade do fotocátodo.

A capacitância das plataformas fotoeletroquímicas dos fotoânodos FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe também foram avaliadas e os gráficos de Mott-Schottky para ambas as plataformas apresentaram coeficientes angulares positivos assim como o FTO/TiO₂/CuS e FTO/TiO₂ sugerindo que os semicondutores são do tipo-n. A inclinação do gráfico de M-S de FTO/CdS/CdSe foi menor do que a inclinação do gráfico M-S obtida para FTO/CdS, indicado portanto, densidade de portadores de cargas do fotoânodo FTO/CdS/CdSe foi cerca de 18 vezes maior ao ser comparado com o fotoânodo contendo apenas o FTO/CdS (Figura 26 (B)).

Os potenciais de banda plana foram calculados para FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe a partir do ponto de interseção do gráfico C^{-2} vs E com o eixo das abcissas. Os potenciais de banda plana obtidos para FTO/CdS/CdSe e FTO/CdS foram -0,8 V e -0,4 V vs Ag/AgCl_(sat), respectivamente, e a concentração de portadores FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe foram avaliados usando a equação 2 do capítulo 5.

A fim de estimar o tempo de permanência do elétron (τ_e) na banda de condução de cada material, foram realizadas medidas do ângulo de fase vs logaritmo da frequência para FTO/CdS/CdSe e FTO/CdS (Figura 27).

Figura 27. Gráficos Bode-fase para FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe obtidos em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.



O cálculo do tempo de permanência do elétron na banda de condução foi estimado mediante o emprego da seguinte equação (SHAISLAMOV, *et al.*, 2016):

$$\tau_e = 1/(2\pi f_{max}) \quad (5)$$

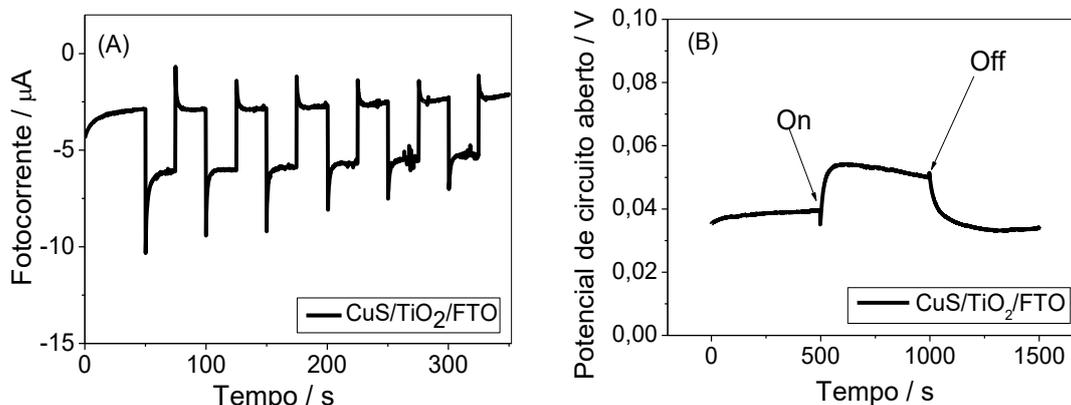
onde f_{max} é a frequência máxima nos gráficos da ângulo de fase.

Conforme pode ser observado na Figura 27, os valores de frequência nos quais os diagramas de Bode apresentaram maiores valores de ângulo de fase para os fotoeletrodos de FTO/CdS e FTO/CdS/CdSe foram 4.08 Hz e 1.26 Hz. Neste sentido, o valor de τ_e na BC do FTO/CdS foi de 39 ms e de 126 ms para o FTO/CdS/CdSe. Desta forma, o aumento do tempo de permanência do elétron na BC do fotoânodo de FTO/CdS/CdSe está associado com uma menor taxa de recombinação e portanto, maior habilidade para a separação dos portadores de carga foto gerados.

6.2. Caracterização Fotoeletroquímica do Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado

A fim de investigar a resposta fotoeletroquímica dos fotoeletrodos foram monitoradas a fotocorrente e o potencial de circuito aberto do fotoânodo FTO/CdS/CdSe e do fotocátodo FTO/TiO₂/CuS. O teste foi realizado em uma célula eletroquímica de três eletrodos de forma que cada fotoeletrodo foi considerado um eletrodo de trabalho e os mesmos foram polarizados a um potencial aplicado de 0,0 V vs Ag/AgCl_(sat). A Figura 28 mostra as respostas de fotocorrente e potencial de circuito aberto do fotoeletrodo FTO/TiO₂/CuS em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão PBS (Figura 28).

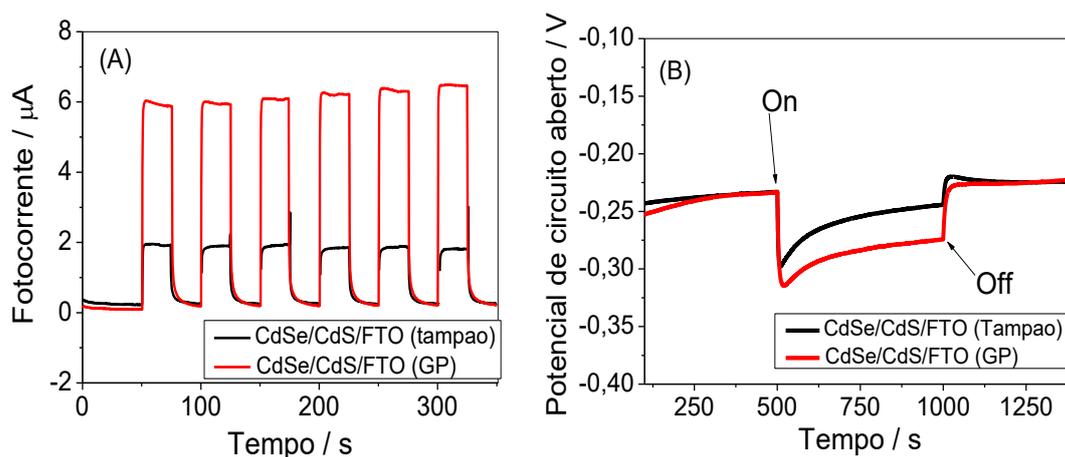
Figura 28. (A) Fotocorrente (potencial aplicado em 0 V vs Ag/AgCl_(sat)) e (B) potencial de circuito aberto para FTO/TiO₂/CuS em PBS 0,1 mol L⁻¹ sob iluminação intermitente da lâmpada LED.



Como pode ser visto, o fotoeletrodo FTO/TiO₂/CuS mostrou fotocorrente catódica (Figura 28 (A)), enquanto que o potencial de circuito aberto aumentou sob efeito da incidência da luz LED (Figura 28 (B)) o que pode ser resultado da redução de moléculas de oxigênio e/ou moléculas de água. Assim, a plataforma FTO/TiO₂/CuS foi escolhida para ser o fotocátodo da célula fotoeletroquímica de dois compartimentos.

As respostas de fotocorrente e potencial de circuito aberto do fotoeletrodo FTO/CdS/CdSe também foram avaliadas na presença de 0,1 mol L⁻¹ de tampão PBS e tampão PBS contendo GP em concentração de 0,1 mol L⁻¹ (Figura 29 (A) e (B)).

Figura 29. (A) Fotocorrente (potencial aplicado em 0 V vs Ag/AgCl_(sat)) e (B) potencial de circuito aberto para FTO/CdS/CdSe sob iluminação intermitente de uma lâmpada LED na presença de galato de propila em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (linha preta).



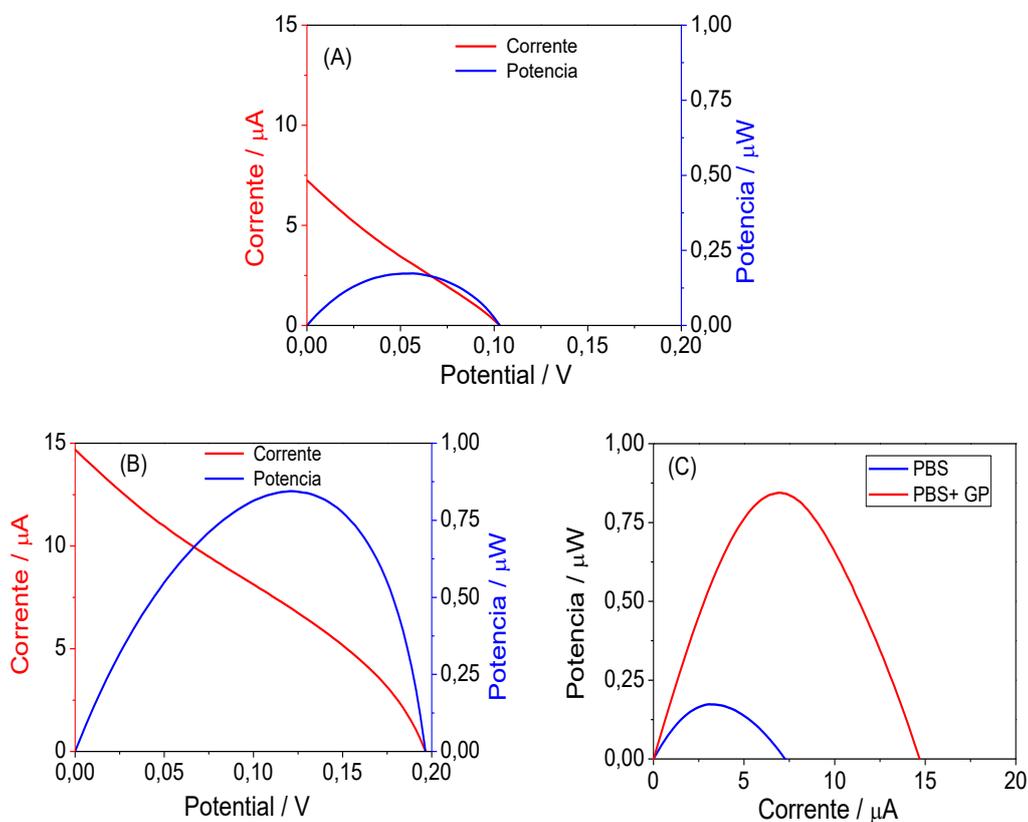
Como pode ser observado, o FTO/CdS/CdSe apresentou uma fotocorrente anódica e uma diminuição do potencial de circuito aberto na incidência de luz. A linha vermelha da Figura 29 (A) mostra o efeito do GP na fotocorrente anódica do sensor fotoeletroquímico FTO/CdS/CdSe. Observa-se que a fotocorrente do sensor fotoeletroquímico de FTO/CdS/CdSe aumenta e o potencial de circuito aberto (Figura 29 (B)) diminuiu sob a adição do GP ao eletrólito (solução tampão fosfato) indicando a alta sensibilidade da plataforma à presença do analito, visto que na presença somente de tampão fosfato as respostas de fotocorrente e OCP apresentam resultados inferiores.

6.3. Desempenho Fotoeletroquímico Autoalimentado do Galato de Propila

O desempenho dos fotoeletrodos FTO/TiO₂/CuS e FTO/CdS/CdSe foram avaliados para a determinação de galato de propila na célula fotoeletroquímica autoalimentada construída conforme o item 4.2.4.

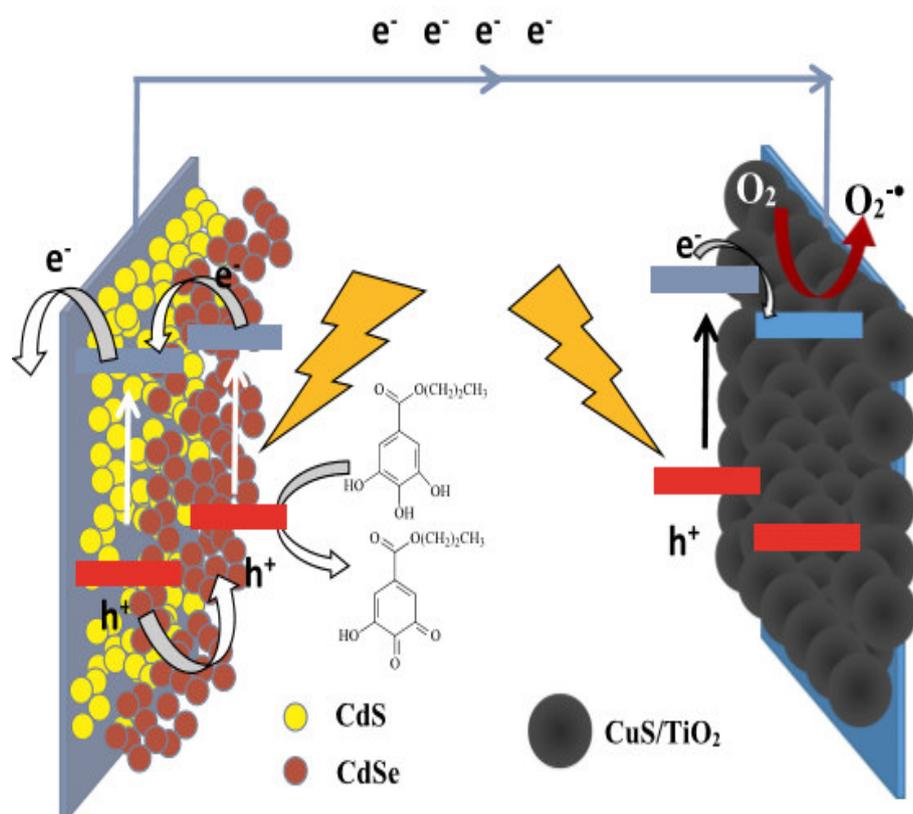
Para avaliar a capacidade do fotoânodo para a oxidação de GP e a exploração do fotocátodo para fotocatalisar a redução de oxigênio dissolvido e/ou água no compartimento cátodico foram construídas curvas de potência da célula vs potencial de circuito aberto (curvas P-V) e corrente da célula vs potencial de circuito aberto (curvas I-V) mediante o emprego do sistema fotoeletroquímico autoalimentado na ausência e presença de GP (Figura 30).

Figura 30. Curvas P-V (linha azul) e I-V (linha vermelha) obtidas para célula fotoeletroquímica autoalimentada na ausência (A) e presença (B) de galato de propila em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato. (C) Curvas de densidade de potência vs densidade de corrente para o sensor autoalimentado na presença de solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão de fosfato (linha azul) e na presença de galato de propila em solução tampão de fosfato de concentração 0,1 mol L⁻¹ (linha vermelha).



Como pode ser visto na Figura 30 (A), a corrente da célula e a potência da célula fotoeletroquímica autoalimentada em tampão PBS foram de $7,5 \mu\text{A}$ e $0,1875 \mu\text{W}$ respectivamente. Por outro lado, a corrente foi cerca de aproximadamente $15 \mu\text{A}$ e a potência de $1 \mu\text{W}$ (figura 30 (B)). Já na Figura 30 (C), observa-se de forma mais evidente o aumento das respostas na presença de galato de propila na célula fotoeletroquímica autoalimentada, indicando a alta capacidade do sistema em gerar sua própria proposta de discriminar adições do analito de interesse, neste caso GP. De acordo com a Figura 31, uma representação esquemática foi proposta para detecção fotoeletroquímica de GP no sistema autoalimentado.

Figura 31. Representação esquemática proposta dos processos envolvidos no sistema fotoeletroquímico autoalimentado baseado no ânodo FTO/CdS/CdSe e no cátodo FTO/TiO₂/CuS.



Fotoânodo FTO/CdS/CdSe

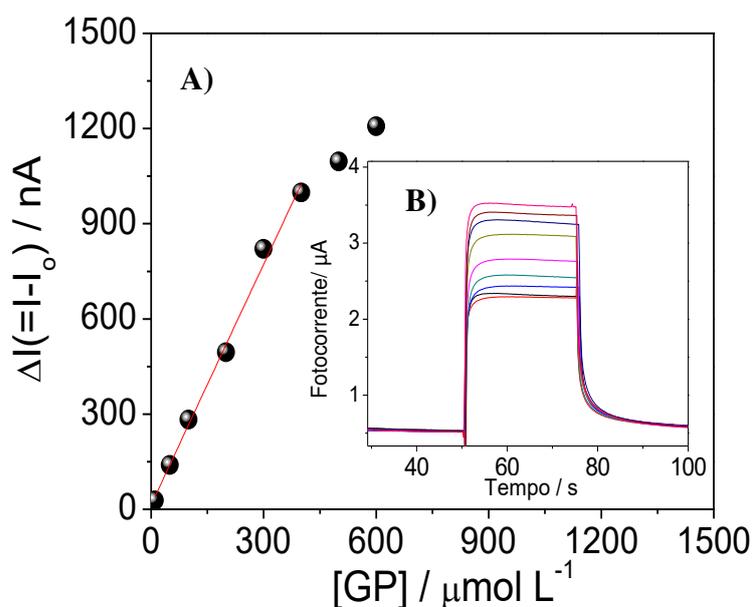
Fotocátodo FTO/TiO₂CuS

Como pode ser observado, o fotoânodo oxida o galato de propila mediante a incidência de luz no material compósito gerando pares e^-/h^+ na BC e BV,

simultaneamente. Esses elétrons são rapidamente transferidos da BC do CdSe para a BC do CdS, sendo coletados pelo eletrodo de FTO gerando uma fotocorrente anódica. Simultaneamente, a molécula de GP atua como uma espécie doadora de elétrons e, portanto, sofre oxidação pelas lacunas fotogeradas na BV do material compósito, contribuindo para uma melhor separação das cargas fotogeradas e melhorando a resposta para o sensor fotoelétrico. Já o fotocátodo FTO/TiO₂/CuS, possibilita fotocatalisar eficientemente o hidrogênio e oxigênio presentes em solução para a formação de espécies reativas de oxigênio, neste caso, o radical superóxido (O₂^{•-}).

A fim de avaliar o desempenho eletroanalítico do sistema autoalimentado para determinação de galato de propila foi monitorada a resposta da fotocorrente da célula em diferentes concentrações. A Figura 32 mostra a fotocorrente intermitente registrada em um potencial de polarização de 0,0 V vs Ag/AgCl_(sat). A medição da fotocorrente foi realizada em várias concentrações de GP usando o sensor fotoeletroquímico FTO/CdS/CdSe como detector.

Figura 32. Curva analítica obtida para várias concentrações de galato de propila na célula fotoeletroquímica autoalimentada. Figura inserida: Amperogramas obtidos utilizando o SPSS na presença de diferentes concentrações de galato de propila em tampão fosfato na concentração de 0,1 mol L⁻¹.



Como pode ser visto, a intensidade de sinal ($\Delta I = I - I_0$) aumentou quando a concentração de GP variou de 10 a 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 32 (A)), o que indica a

viabilidade do sistema proposto para a detecção do galato de propila (Figura 32 (B)). A equação de regressão (coeficiente de regressão linear de 0,996) obtida para GP foi:

$$\Delta I / nA = 2,53 [GP / \mu\text{mol L}^{-1}] + 13,86 \quad (6)$$

onde I_0 e I foram a fotocorrente do sistema fotoeletroquímico autoalimentado na ausência e na presença de GP, respectivamente, e utilizando a equação 4 do capítulo anterior, foi encontrado LD de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A fim de comparar a faixa linear e o LD do desempenho analítico do sensor proposto autoalimentado para galato de propila, alguns métodos analíticos relatados na literatura são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação de alguns materiais e métodos para a determinação de galato de propila para o presente trabalho.

Materiais/Métodos	Faixa Linear	LD	Ref.
Voltametria baseada em microeletrodos cilíndricos de fibra de carbono modificados com poli (3-metiltiofeno)	1 – 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 1 – 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Agui, <i>et al.</i> , (1996)
Análise de fluorescência baseada na propriedade de supressão de fluorescência do complexo de molibdato orgânico (OMC) formado pela reação específica entre nanosheets de MoO_4^{2-} e GP a g-C3N4	0.5 - 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0.11 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Yue, <i>et al.</i> , 2018
Método de fluorescência baseado na extinção de fluorescência de CdSe / ZnS como resultado da formação de complexos de inclusão hospedeiro-convidado entre pontos quânticos de revestimento de propil galato e β -ciclodextrina	5 – 148 mg L^{-1}	63 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Dwiecki, <i>et al.</i> , (2016)
Voltametria de varredura linear com um eletrodo de disco de ouro como eletrodo de trabalho	0.39 – 1.42 $\mu\text{g cm}^{-3}$	0.39 $\mu\text{g cm}^{-3}$	Tomásková, <i>et al.</i> , (2017)
Espectrofotometria de fase sólida	0.2 – 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.071 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Morosanova, <i>et al.</i> , (2016)
Biossensor composto de grafite-teflon-tirosinase para a determinação de galato de propila	8.0×10^{-6} - 2.0×10^{-45} mol L^{-1} 4.0×10^{-6} - 1.0×10^{-4} mol L^{-1}	1.3×10^{-6} mol L^{-1} 1.2×10^{-6} mol L^{-1}	Morales <i>et al.</i> , 2005
Biossensor de tirosinase amperométrica compósito grafite-teflon para a determinação do aditivo alimentar galato de propilo	$(1.0-20) \times 10^{-5}$ mol L^{-1} $(2.0-100) \times 10^{-5}$ mol L^{-1}	4.0×10^{-6} mol L^{-1} 6.8×10^{-6} mol L^{-1}	Morales <i>et al.</i> , 2005
Método de quimiluminescência (CL) baseado no efeito de melhoria do GP no sinal CL de 2-fenil-4,5-di (2-furil) -1H-imidazol e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.05–8 $\mu\text{g/mL}$	0.036 $\mu\text{g/mL}$	Kang, <i>et al.</i> , 2014
Sensor fotoeletroquímico autoalimentado baseado em FTO/CdS/CdSe como fotoânodo e FTO/TiO ₂ /CuS como fotocátodo	10 – 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 2.12 – 84,88 $\mu\text{g/mL}$ $(1.0 - 40) \times 10^{-5}$ mol L^{-1}	1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0.21 $\mu\text{g/mL}$ 1.0×10^{-6} mol L^{-1}	Este trabalho

Apesar do intervalo de resposta linear e do limite de detecção do sensor proposto autoalimentado serem mais elevados em relação a alguns valores obtidos em trabalhos publicados anteriormente, o sistema fotoeletroquímico autoalimentado proposto não requer uma fonte de alimentação externa, bombas peristálticas, etapas de extração, métodos de eluição, co-reagentes ou etapas de pré-concentrações. Além disso, a metodologia apresentada é o primeiro sensor autodirigido para detecção de galato de propila.

A interferência de alguns metabólitos do galato de propila como o pirogalol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado e terc-butilhidroquinona também foram investigados. Esses compostos não produziram mudanças significativas na resposta de fotocorrente da célula para GP em proporção de 1/1 de espécies estrangeiras/galato de propila. Assim, estes resultados demonstraram que o sensor fotoeletroquímico autoalimentado possui uma boa seletividade, o que pode ser atribuído ao maior número de grupos hidroxila e menor impedimento estérico no GP comparado a outros compostos testados.

Por fim, foi avaliado o desempenho do sensor fotoeletroquímico autoalimentado para a quantificação prática de galato de propila em amostra de barras de caldo desidratado. A amostra foi enriquecida com 20 mg/kg e as medições foram realizadas por método de adição padrão, e a exatidão do método foi examinada por experimentos de recuperação.

A amostra foi analisada medindo a fotocorrente do sistema na ausência e presença do analito. O resultado obtido foi de 19,07 mg/kg, o que resultou em uma recuperação de cerca de 95,35%. Como pode ser visto, o sensor fotoeletroquímico autoalimentado proposto apresentou um bom valor de recuperação indicando uma boa exatidão para o método proposto.

Capítulo 7

Considerações Finais

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho descreve os primeiros sistemas para determinação de ácido gálico e galato de propila explorando a luz de uma lâmpada LED como fonte de excitação, enquanto a fotocorrente da célula é monitorada em função da concentração de AG ou GP. Assim, a célula fotoeletroquímica autoalimentada explora a energia de um diodo emissor de luz para produzir energia proporcional à concentração da espécie de interesse.

Os sensores fotoeletroquímicos autoalimentados mostraram-se eficientes para a detecção dos dois antioxidantes e as modificações dos eletrodos utilizando (FTO), mostraram-se simples e eficazes, garantindo uma maior estabilidade para os sensores desenvolvidos. A partir disso, a caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizada para os fotocátodos (FTO/TiO₂/ZnS/CdSe e FTO/CdS/CdSe) e fotoânodos (FTO/Cu₂O/CuO e FTO/CdS/CdSe), mostraram que a incidência de luz LED diminuiu a resistência à transferência de carga do material levando a uma melhor transferência de elétrons e eficiência na separação das cargas fotogeradas, e através da Microscopia Eletroquímica de Varredura confirmou-se que a irradiação de luz contribuiu para fotoatividade do fotoânodo FTO/TiO₂/CdSe/ZnS para oxidação de AG. As análises do MEV e EDS para os fotoeletrodos confirmaram a presença de CdS e CdSe na composição do fotoânodo FTO/CdS/CdSe e de TiO₂ e CuS na construção do fotocátodo FTO/TiO₂/CuS.

Os sensores fotoeletroquímicos exibiram excelente resposta fotocatalítica frente aos antioxidantes comprovada pelas curvas de densidade de potência, densidade de corrente e potencial de circuito aberto. Os fotocátodos FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/CdSe/CdS apresentaram também grande sensibilidade para a redução fotocatalítica da água, e os fotoânodos FTO/Cu₂O/CuO e FTO/CdSe/CdS para oxidação dos analitos de interesse (AG e GP) sendo comprovado a importância dessas moléculas na separação de pares elétron/lacunas. Além disso, os estudos de interferentes comprovaram a excelente seletividade dos sensores para as moléculas de AG e GP, uma vez que apresentaram sinais menores ou quase insignificantes em comparação às espécies interferentes.

Os sensores fotoeletroquímicos autoalimentados (FTO/TiO₂/CdSe/ZnS e FTO/Cu₂O/CuO) e (FTO/CdSe/CdS e FTO/TiO₂/CuS), foram aplicados em amostras de chá verde e barras de caldo desidratado, respectivamente. Através dos estudos de adição e recuperação dos analitos, foi possível quantificar o AG e GP nas amostras analisadas.

Além disso, os métodos propostos apresentaram boa exatidão levando-se em conta as porcentagens de recuperação alcançadas.

O limite de detecção (LD) e a ampla faixa linear para determinação de AG pelo sensor fotoelétrico apresentou valor tão bom quanto os diversos métodos relatados na literatura. Apesar do alto LD do sensor fotoeletroquímico para GP, o presente sensor destaca-se pela facilidade do método, visto que alguns métodos requerem instrumentação dispendiosa para análise, procedimentos laboratoriais baseado em uma série de etapas e usuários altamente qualificados. Portanto, os sensores propostos apresentam uma nova perspectiva em comparação com métodos publicados anteriormente para a determinação de AG e GP, uma vez que pode conduzir a reação química sem a necessidade de uma fonte de alimentação externa para oxidar o analito.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 394-400, 2007.

AGUI, L.; LOPEZ-HUERTAS, M. A.; YANEZ-SEDENO, P.; PINGARRON, J. M. Voltammetric behavior of poly(3-methylthiophene)-coated cylindrical carbon fibre microelectrodes: electrochemical oxidation of the antioxidant propyl gallate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 414, p. 141-148, 1996.

ANDRONIC, L.; ISAC, L.; DUTA, A. Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 221, p. 30–37, 2011.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 23, 2005. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/aditivos-alimentares-e-coadjuvantes>>. Acessado em 10 de janeiro de 2019.

ARUNKUMAR, S.; ILANGO, K.; MANIKANDAN, R. S.; RAMALAKSHMI, N. Synthesis and anti-inflammatory activity of some novel pyrazole derivatives of gallic acid. **E-Journal of Chemistry**, v. 6, p. S123-S128, 2009.

ARECHEDERRA, R. L.; MINTEER, S. D. **Self-powered sensors. Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 400, p. 1605–1611, 2011.

BACCARO, A. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.

BADHANI, B.; SHARMA, N.; KAKKAR, R. Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 27540–27557, 2015.

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

BARROSO, M. F.; DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ, N.; DELERUE-MATOS, C.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Towards a reliable technology for antioxidant capacity and

oxidative damage evaluation: **Electrochemical (bio)sensors. Biosensors and Bioelectronics**, v. 30, p. 1–12, 2011.

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

BANIM, P. J.; LUBEN, R.; KHAW, K.-T.; HART, A. R. Dietary oleic acid is inversely associated with pancreatic cancer – Data from food diaries in a cohort study. **Pancreatology**, v. 18, p. 655–660, 2018.

BOUAZIZ, A.; HORCHANI, H.; SALEM, N. B.; CHAARI, A.; CHAABOUNI, M.; GARGOURI, Y.; SAYARI, A. Enzymatic propyl gallate synthesis in solvent-free system: Optimization by response surface methodology. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 67, p. 242–250, 2010.

BRUNELLA, M. F.; DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P.; FONZO, F. D.; CASARI, C. S.; BASSI, A. L. Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6309–6313, 2007.

BRITO, R. C. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO₂/SiO₂ e SiO₂/TiO₂ para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos. 2016. 69f.** Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

BUSO, A.; BALBO, L.; GIOMO, M.; FARNIA, G.; SANDONÀ, G. Electrochemical Removal of Tannins from Aqueous Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 494–499, 2000.

BUJES-GARRIDO, J.; ARCOS-MARTÍNEZ, M. J. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 224–228, 2017.

CHANDRA, M.; BHUNIA, K.; PRADHAN, D. Controlled Synthesis of CuS/TiO₂ Heterostructured Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation through Water Splitting. **Inorganic Chemistry**, v. 57, p. 4524–4533, 2018.

CHANG, P.-S.; LEE, J. H.; J. H, LEE. Development of a New Colorimetric Method Determining the Yield of Microencapsulation of α -Tocopherol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 7385–7389, 2005.

CHIH, M. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 38, p. 95-105, 2002.

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

CHEN, S.-M.; MANAVALAN, S.; RAJAJI, U.; GOVINDASAMY, M.; CHEN, T.-W.; AJMAL A. M.; ELSHIKH, M. S. Determination of the antioxidant propyl gallate in meat by using a screen-printed electrode modified with CoSe₂ nanoparticles and reduced graphene oxide. **Microchimica Acta**, v. 185, p. 1436-5073, 2018.

CLARA, D.; PEZZEI, C. K.; SCHÖNBICHLER, S. A.; POPP, M.; KROLITZEK, J.; BONN, G. K.; HUCK, C. W. Comparison of near-infrared diffuse reflectance (NIR) and attenuated-total-reflectance mid-infrared (ATR-IR) spectroscopic determination of the antioxidant capacity of Sambuci flos with classic wet chemical methods (assays). **Analytical Methods**, v. 8, p. 104, 2016.

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

CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C.F.R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**. v. 51, p. 15–25, 2013.

CUI, M.; HUANG, J; WIJ, Y.; WU, Y.; LUO, X. Molecularly imprinted electrochemical sensor for propyl gallate based on PtAu bimetallic nanoparticles modified graphene–carbon nanotube composites. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 68, p. 563–569, 2015.

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

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

DAI, W.-X.; ZHANG, L.; ZHAO, W.-W.; YU, X.-D.; XU, J.-J.; CHEN, H.-Y. Hybrid PbS Quantum Dot/Nanoporous NiO Film Nanostructure: Preparation, Characterization, and Application for a Self-Powered Cathodic Photoelectrochemical Biosensor. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 8070–8078, 2017.

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

DIMITRIOS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 505–512, 2006.

DMITRIENKO, S.; MEDVEDEVA, O.; IVANOV, A.; SHPIGUN, O.; ZOLOTOV, Y. Determination of gallic acid with 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate by diffuse reflectance spectrometry on polyurethane foam. **Analytica Chimica Acta**, v. 469, p. 295–301, 2002.

DWIECKI, K.; TOMCZYK, L.; NOGALA-KAŁUCKA, M.; POLEWSKI, K. Novel method of propyl gallate determination in rapeseed oil using CdSe/ZnS quantum dots. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, p.1788–1794, 2016.

EDA, S.; MORIYASU, K.; FUJISHIMA, M.; NOMURA, S.; TADA, H. Photodeposition of copper sulphide nanocrystals on titanium(IV) oxide nanorods and their application in smart windows. **Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 10414, 2013.

EFSA Panel on Food additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) Scientific opinion on the re-evaluation of propyl gallate (E 310) as a food additive. **EFSA Journal**, v.12, p. 3642-3688, 2014.

EHALA, S.; VAHER, M.; KALJURAND, M. Characterization of Phenolic Profiles of Northern European Berries by Capillary Electrophoresis and Determination of their Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 6484–6490, 2005.

ELER, G. J.; SANTOS, I. S.; MORAES, A. G.; MITO, M. S.; COMAR, J. F.; PERALTA, R. M.; BRACHT, A. Kinetics of the transformation of n-propyl gallate and structural analogs in the perfused rat liver. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 273, p. 35–46, 2013.

FAN, G.-C.; ZHU, H.; DU, D.; ZHANG, J.-R.; ZHU, J.-J., e LIN, Y. Enhanced Photoelectrochemical Immunosensing Platform Based on CdSeTe@CdS:Mn Core–Shell Quantum Dots-Sensitized TiO₂ Amplified by CuS Nanocrystals Conjugated Signal Antibodies. **Analytical Chemistry**, v. 88, 3392–3399, 2016.

FARAJZADEH, M. A.; BAHRAM, M.; JÖNSSON, J. Å. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography–diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants. **Analytica Chimica Acta**, v. 591, p. 69–79, 2007.

FENG, Y.; CAI, Y.; FU, X.; ZHENG, L.; XIAO, Z.; ZHAO, M. Comparison of aroma-active compounds in broiler broth and native chicken broth by aroma extract dilution analysis (AEDA), odor activity value (OAV) and omission experiment. **Food Chemistry**, v. 265, p. 274–280, 2018.

FIUZA, S. Phenolic acid derivatives with potential anticancer properties—a structure-activity relationship study. Part 1: Methyl, propyl and octyl esters of caffeic and gallic acids. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 12, p. 3581–3589, 2004.

FUJISHIMA, A. e HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor **Electrode Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

GAMBONI, S. E.; PALMER, A. M.; NIXON, R. L. Allergic contact stomatitis to dodecyl gallate? A review of the relevance of positive patch test results to gallates. **Australasian Journal of Dermatology**, v. 54, p. 213–217, 2012.

GARCIA-JIMENEZ, J. F.; VALENCIA, M. C.; CAPITAN-VALLVEYN, L. F. Simultaneous Determination of Three Antioxidants in Foods and Cosmetics by Flow Injection Coupled to an Ultra-short Monolithic Column. **Journal of Chromatographic Science**, v. 47, p. 485–491, 2009.

GAO-CHAO, F.; HUA, Z.; DAN, D.; JIAN-RONG, Z.; JUN-JIE, Z.; YUEHE, L. Enhanced photoelectrochemical immunosensing platform based on CdSeTe@CdS:Mn core-shell quantum dots-sensitized TiO₂ amplified by CuS nanocrystals conjugated signal antibodies. **Analytical Chemistry**, v. 88, p. 3392–3399, 2016.

GÓMEZ-ROMERO, M., ARRÁEZ-ROMÁN, D.; MORENO-TORRES, R.; GARCÍA-SALAS, P.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Antioxidant compounds of propolis determined by capillary electrophoresis–mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 30, p. 595–603, 2007.

GRACIANO-VERDUGO, A. Z.; PERALTA, E.; GONZÁLEZ-RÍOS, H.; SOTO-VALDEZ, H. Determination of α -tocopherol in low-density polyethylene (LDPE) films by diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT-IR) spectroscopy compared to high performance liquid chromatography (HPLC). **Analytica Chimica Acta**, v. 557, p. 367–372, 2006.

GRAMZA, A.; KHOKHAR, S.; YOKO, S.; GLISZCZYNSKA-SWIGLO, A.; HES, M.; KORCZAK, J. Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 351–362, 2006.

GRATTIERI, M.; MINTEER, S. D. Self-powered biosensors. **ACS Sensors**, v. 3, p. 44–53, 2018.

GUAN, Y.; CHU, Q.; FU, L.; YE, J. Determination of antioxidants in cosmetics by micellar electrokinetic capillary chromatography with electrochemical detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1074, p. 201–204, 2005.

HU, B.; WANG, L.; ZHOU, B.; ZHANG, X.; SUN, Y.; YE, H.; ZENG, X. Efficient procedure for isolating methylated catechins from green tea and effective simultaneous analysis of ten catechins, three purine alkaloids, and gallic acid in tea by high-performance liquid chromatography with diode array detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 3223–3231, 2009.

HU, Y.; ZHANG, Y.; XU, C.; LIN, L.; SNYDER, R. L.; WANG, Z. L. Self-Powered System with Wireless Data Transmission. **Nano Letters**, v. 11, p. 2572–2577, 2011.

HAMADA, M.; NAKANISHI, S.; ITOH, T.; ISHIKAWA, M.; BIJU, V. Blinking Suppression in CdSe/ZnS Single Quantum Dots by TiO₂ Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 4, p. 4445–4454, 2010.

HAN, Y. H.; PARK, W. H. Propyl gallate inhibits the growth of HeLa cells via regulating intracellular GSH level. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, p. 2531–2538, 2009.

HARDMAN, R. A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, p. 165–172, 2006.

HUN, X.; WANG, S.; WANG, S.; ZHAO, J.; LUO, X. A photoelectrochemical sensor for ultrasensitive dopamine detection based on single-layer NanoMoS₂ modified gold electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 249, p. 83–89, 2017.

IBRAHIM, I.; LIM, H. N.; MOHD ZAWAWI, R.; AHMAD TAJUDIN, A.; NG, Y. H.; GUO, H.; HUANG, N. M. A review on visible-light induced photoelectrochemical sensors based on CdS nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, p. 4551–4568, 2018.

IMAHORI, H.; FUKUZUMI, S. Porphyrin Monolayer-Modified Gold Clusters as Photoactive Materials. **Advanced Materials**, v.13, p. 1197–1199, 2001.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, J. S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**, v.185, p. 270–277, 2012.

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

JIN, S.; LIAN, T. Electron Transfer Dynamics from Single CdSe/ZnS Quantum Dots to TiO₂Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 9, p. 2448–2454, 2009.

KANG, J.; HAN, L.; di, Z.; SHEN, J.; NAN, J.; ZHANG, Y. Sensitized chemiluminescence of 2-phenyl-4,5-di(2-furyl)-1H-imidazole/K₃Fe(CN)₆/propyl gallate system combining with solid-phase extraction for the determination of propyl gallate in edible oil. **Food Chemistry**, v. 159, p. 445-450, 2014.

KASSAL, P.; STEINBERG, M. D.; STEINBERG, I. M. Wireless chemical sensors and biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 266, p. 228–245, 2018.

KATZ, E.; BÜCKMANN, A. F.; WILLNER, I. Self-Powered Enzyme-Based Biosensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 10752–10753, 2001.

KIEN, C. L.; BUNN, J. Y.; UGRASBUL, F. Increasing dietary palmitic acid decreases fat oxidation and daily energy expenditure. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 82, p.320–326, 2005.

KRIS-ETHERTON, P. M.; LEFEVRE, M.; BEECHER, G.R.; GROSS, M.D.; KEEN, C.L.; ETHERTON, T.D. Bioactive compounds in nutrition and health research methodologies for establishing biological function: the antioxidant and anti-inflammatory effects of flavonoids on atherosclerosis. **Annual Review Nutrition**, v. 24, p. 511-38, 2004.

KHANCHANDANI, S.; KUMAR, S.; GANGULI, A. K. Comparative Study of TiO₂/CuS Core/Shell and Composite Nanostructures for Efficient Visible Light Photocatalysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 1487–1499, 2016.

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

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

LAN, Q.; LI, Q.; ZHANG, X.; CHEN, Z. A novel electrochemiluminescence system of CuS film and K₂S₂O₈ for determination of crystal violet. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 810, p. 216-221, 2018.

LAN, X.; MASALA, S.; SARGENT, E. H; Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics. **Nature Materials**, v.13, p. 233–240, 2014.

LE, K.; CHIU, F.; NG, K. Identification and quantification of antioxidants in Fructus lycii. **Food Chemistry**, 105(1), 353–363, 2007.

LEE, M.; BAE, J.; LEE, J.; LEE, C.-S.; HONG, S.; WANG, Z. L. Self-powered environmental sensor system driven by nanogenerators. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 3359, 2011.

LI, J.; KIM, S. Y.; CHEN, X.; PARK, H. J. Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: Preparation and characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 667–673, 2016.

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

LIAN, Z.; WANG, W.; XIAO, S.; LI, X.; CUI, Y.; ZHANG, D.; LI, H. Plasmonic silver quantum dots coupled with hierarchical TiO₂ nanotube arrays photoelectrodes for efficient visible-light photoelectrocatalytic hydrogen evolution. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.

LIM, S.; CHOI, A.-H.; KWON, M.; JOUNG, E.-J.; SHIN, T.; GIL LEE, S.; KIM, H.-R. Evaluation of antioxidant activities of various solvent extract from *Sargassum serratifolium* and its major antioxidant components. **Food Chemistry**, v.278, p. 178-184, 2018.

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

LIMA, F. M. R.; **Métodos fotoeletroquímicos para determinação de antioxidantes**. 2019. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

LIN, D.; XIAO, M.; ZHAO, J.; LI, Z.; XING, B.; LI, X.; CHEN, S. An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. **Molecules**, v. 21, p.1374, 2016.

^aLIN, Y.; ZHOU, Q.; TANG, D. Dopamine-Loaded Liposomes for in-Situ Amplified Photoelectrochemical Immunoassay of AFB1 to Enhance Photocurrent of Mn²⁺ Doped Zn₃(OH)₂V₂O₇ Nanobelts. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 11803–11810, 2017.

^bLIN, Y.; ZHOU, Q.; TANG, D.; NIESSNER, R.; KNOPP, D. Signal-On Photoelectrochemical Immunoassay for Aflatoxin B1 Based on Enzymatic Product-Etching MnO₂ Nanosheets for Dissociation of Carbon Dots. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 5637–5645, 2017.

LIU, B.; WANG, J.; WU, Q.; DONG, X.; ZHANG, H. Effects of Hydroxylation on PbS Quantum Dot Sensitized TiO₂ Nanotube Array. **Photoelectrodes. Electrochimica Acta**, v. 187, p. 480–487, 2016.

LIU, B.; ZHAO, X.; TERASHIMA, C., et al. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous Porphyrin Monolayer-Modified GoldClusters as Photoactive Materials photocatalysis for semiconductor systems, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 8751-8760, 2014.

LIU, Z.; JI, G.; GUAN, D.; WANG, B.; WU, X. Enhanced charge-carrier transfer by CdS and Ag₂S quantum dots co-sensitization for TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Colloid and Interface Science**, 457, 2015.

LIU, D.; LIU, J.; LIU, J.; LIU, S.; WANG, C.; GE, Z.; XIAO, H. The effect of CuS counter electrodes for the CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells based on zinc titanium mixed metal oxides. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 4884-4892, 2018.

LIMA, F. M. R.; **Métodos fotoeletroquímicos para determinação de antioxidantes**. 2019. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

LONGO, C.; NOGUEIRA, A. F.; DE PAOLI, M.-A.; CACHET, H. Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: a Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 5925–5930, 2002.

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

LU, X.; WANG, J.; AL-QADIRI, H. M.; ROSS, C. F.; POWERS, J. R.; TANG, J.; RASCO, B. A. Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium oschaninii*) using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v.129, p. 637–644, 2011.

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

LUO, J. H.; LI, B. L.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Sensitive detection of gallic acid based on polyethyleneimine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 186, p. 84–89, 2013.

LUO, J.; STEIER, L. SON, M.-K.; SCHREIER, M.; MAYER, M. T.; GRATZEL. Cu₂O nanowire photocathodes for efficient and durable solar water splitting. **Nano Letters**, v. 16, p. 1848–1857, 2016.

LYU, F.; GAO, J.; SUN, N.; LIU, R.; SUN, X.; CAO, X. SUN, W. Utilisation of propyl gallate as a novel selective collector for diaspore flotation. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 66–72, 2019.

MATEOS, R., VERA, S., DÍEZ-PASCUAL, A. M., & SAN ANDRÉS, M. P. Graphene solid phase extraction (SPE) of synthetic antioxidants in complex food matrices. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 62, p. 223–230, 2017.

MAISUTHISAKUL, P.; SUTTAJIT, M.; PONGSAWATMANIT, R. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. **Food Chemistry**, v.100, p. 1409–1418, 2007.

MARTILLANES, S.; ROCHA-PIMIENTE, J.; CABRERA-BAÑEGIL, M.; MARTÍN-VERTEDOR, D.; DELGADO-ADÁMEZ, J. 2017. Application of phenolic compounds for food preservation: food additive and active packaging. **Phenolic Compounds - Biological Activity**. doi:10.5772/66885.

MATHILDE, F.; BRUNO, S.; JEAN, G. Investigating the kinetics of paramagnetic-beads linked alkaline phosphatase enzyme through microchannel resistance measurement in dielectric microchip. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 58, p. 61-67, 2014.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: **Aplicações em Sensores Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, p. 144–158, 2012.

MILARDOVIĆ, S.; IVEKOVIĆ, D.; GRABARIĆ, B. S. A novel amperometric method for antioxidant activity determination using DPPH free radical. **Bioelectrochemistry**, v. 68, p. 175–180, 2006.

MIN, B.; AHN, D. U. Mechanism of lipid peroxidation in meat and meat products -A Review. **Food Science and Technology**, v. 14, p. 152-163, 2005.

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

MORALES, M. D.; GOZÁLEZ, M. C.; SERRA, B, REVIEJO, A. J. PINGARRÓN, J. M. Composite amperometric tyrosinase biosensors for the determination of the additive propyl gallate in a reversed micellar médium. **Sensors and Actuators. B, Chemical**, v. 106, p. 572-579, 2005.

MOROSANOVA, M. A.; MOROSANOVA, E. I. A silica–titania sensor material prepared by cetylpyridinium chloride assisted sol–gel synthesis for solid phase spectrophotometric and visual test determination of propyl gallate in food samples. **Analytical Methods**, v.8, p. 8092–8098, 2016.

MONTEIRO, T. O. **Sensores fotoeletroquímicos explorando o tetracianoetileno de lítio (LiTCNE) na determinação do antioxidante terc-butil hidroquinona (TBHQ)**.

2017. 107f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

MONTEIRO, O. T.; COSTA, S. C.; SANTOS, D. F.; CÁSSIA, S. L. Light-emitting Diode-assisted Determination of 2-(1,1-Dimethylethyl)-1,4-Benzenediol in Cosmetic Samples Exploiting TiO₂ Sensitized with Lithium 7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethanide. **Electroanalysis**, v. 30, p. 748–756, 2018.

NAKAMURA, R.; TANAKA, T.; NAKATO, Y. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 10617–10620, 2004.

NAKAOKA, K.; UEYAMA, J.; OGURA, K. Photoelectrochemical Behavior of Electrodeposited CuO and Cu₂O Thin Films on Conducting Substrates. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, p. C661, 2004.

NELWAMONDO, S. M. M.; MOLOTO, M. J.; KRAUSE, R. W. M.; MOLOTO, N. Synthesis and characterization of alanine-capped water soluble copper sulphide quantum dots. **Materials Letters**, v. 75, p. 161–164, 2012.

NETO, S. Y.; SOUTO, D. E. P.; ANDRADE, H. M.; LUZ, R. C. S, KUBOTA, L. T.; DAMOS, F. S. Visible LED light driven photoelectroanalytical detection of antibodies of visceral leishmaniasis based on electrodeposited CdS film sensitized with Au nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 256, p. 682–690, 2018.

NG, T. H.; LIAO, W. H. Sensitivity Analysis and Energy Harvesting for a Self-Powered Piezoelectric Sensor. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 16, p. 785–797, 2005.

NISHIYAMA, M. F.; COSTA, M. A. F.; COSTA, A. M.; SOUZA, C. G. M.; BÔER, C. G.; BRACHT, C. K.; PERALTA, R. M. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis var assamica*): efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p.191–196, 2010.

NÚÑEZ-LOPEZ, G.; HERRERA-GONZÁLEZ, A.; HEMÁDEZ, L.; AMAYA-DELGADO, L.; SANDOVAL, G. GSCHADLER, A.; ARRIZON, J. REMAUD-SIMEON, MOREL, S. Fructosylation of phenolic compounds by levansucrase from *Gluconacetobacter diazotrophicus*. **Enzyme and Microbial Technology** (2018).

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015.

ORAL, A. Y.; MENŞUR, E.; ASLAN, M. H.; BAŞARAN, E. The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 140–144, 2004.

PANG, X.; PAN, J.; GAO, P.; WANG, Y.; WANG, L.; DU, B. e WEI, Q. A visible light induced photoelectrochemical aptsensor constructed by aligned ZnO@CdTe core shell nanocable arrays/carboxylated g-C₃N₄ for the detection of Proprotein convertase subtilisin / kexin type 6 gene. **Biosensors and Bioelectronics**, 74, 49–58, 2015.

PARR, A. J.; BOLWELL, G. P. Review Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, 985-1012, 2000.

PARAK, W. J.; PELLEGRINO, T.; PLANK, C. Labelling of cells with quantum dots. **Nanotechnology**, v. 16, p. R9–R25, 2005.

PEREIRA, L. F. S.; INÁCIO, M. L. C.; PEREIRA, R. C.; ANGELIS-PEREIRA, M. C.; Prevalência de Aditivos em Alimentos Industrializados Comercializados em uma Cidade do Sul de Minas Gerais. **Revista Ciências em Saúde** v. 5, n 3, 2015.

PERUMALLA, A. V. S.; HETTIARACHCHY, N. S. Green tea and grape seed extracts — Potential applications in food safety and quality. **Food Research International**, v. 44, p. 827–839, 2011.

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

QIAN, Z.; BAI, H.-J.; WANG, G.-L.; XU, J.-J.; CHEN, H.-Y. A photoelectrochemical sensor based on CdS-polyamidoamine nano-composite film for cell capture and detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, p. 2045–2050, 2010.

QIN, Y.; WANG, X.; WANG, Z. L. Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging. **Nature**, v. 457, p. 340–340, 2009.

RADECKA, M.; REKAS, M.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZAKRZEWSKA, K. Importance of the band gap energy and flat, band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. **Journal of Power Sources**, v. 15, p. 46-55, 2008.

RAGAVAN, K. V.; RASTOGI, N. K.; THAKUR, M. S. Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 52, p. 248–260, 2013.

RAMMELT, U.; HEBESTREIT, N.; FIKUS, A.; PLIETH, W. Investigation of polybithiophene/n-TiO₂ bilayers by electrochemical impedance spectroscopy and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2363–2371, 2001.

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

RIBEIRO, J. S.; SANTOS, M. J. M. C.; SILVA, L. K. R.; PEREIRA, L. C. L.; SANTOS, I. A.; LANNES, S. C. S.; SILVA, M. V. Natural antioxidants used in meat products: A brief review. **Meat Science**, v.148, p. 181–188, 2019.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A. PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 1181–1188, 2009.

SAHAI, S.; IKRAM, A.; RAI, S.; DASS, S.; SATSANG, V. R. Augmented photoelectrochemical response of CdS/ZnS quantum dots sensitized hematite photoelectrode. **Energy Research**, v. 40, p. 1811-1819, 2016.

SAITO, S. T.; WELZEL, A.; SUYENAGA, E. S.; BUENO, F. A method for fast determination of epigallocatechin gallate (egcg), epicatechin (ec), catechin (c) and caffeine (caf) in green tea using hplc. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 394–400, 2006.

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

SARANGI, S. N.; ADHIKARI, P. K.; PANDEY, D.; SAHU, S. N. Current–voltage and capacitance–voltage studies of nanocrystalline CdSe/Au Schottky junction interface. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, p. 2277–2286, 2009.

SANGEETHA, N. S.; NARAYANAN, S. S. A novel bimediator amperometric sensor for electrocatalytic oxidation of gallic acid and reduction of hydrogen peroxide. **Analytica Chimica Acta**, v. 828, p. 34–45, 2014.

SANTOS, A. J. **Separação e recombinação de cargas em células fotoeletroquímica**. 2010. 158f. Tese (Doutorado em Física)- Programa de Pós- Graduação em Física da Matéria Condensada, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SANTOS, T. A. D.; NETO, S. Y.; MACENA, C. S.; LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S. (2017). Photoelectroanalytical Detection of Adrenaline Based on DNA and TiO₂ Nanoparticles Sensitized with Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene Exploiting LED Light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28. p. 1752-1759, 2017.

SANTOS, T. A. D. **Detecção fotoeletroanalítica de adrenalina baseada de DNA e nanopartículas de TiO₂ bis (etilenoditivo) tetratiofulvaleno explorando luz de LED**. 2017. 92f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

SENANAYAKE, S. P. J. N. Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications – A review. **Journal of functional foods**, v. 5, p. 1 5 2 9 –1 5 41, 2013.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. **journal of functional foods**, v. 18, p. 820–897, 2015.

SHAISLAMOV, U.; KRISHNAMOORTHY, K.; KIM, S. J.; CHUN, W.; LEE, H.-J. Facile fabrication and photoelectrochemical properties of a CuO nanorod photocathode with a ZnO nanobranch protective layer. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, 2016.

SHEENEY-HAJ-ICHIA, L., WASSERMAN, J., & WILLNER, I. CdS-Nanoparticle Architectures on Electrodes for Enhanced Photocurrent Generation. **Advanced Materials**, v.14, p.1323–1326, 2002.

SHU, J.; TANG, D. Current Advances in Quantum-Dots-Based Photoelectrochemical Immunoassays. **Chemistry - An Asian Journal**, v.12, 2780–2789, 2017.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANAS, A. S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v. 31, p. 669-682, 2010.

SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SCHIAVON, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química nova**, v. 33, p. 1933-1939, 2010.

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

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R. E.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; Costa, C. L. S.; Araújo, D. S.; Chaves, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, p. 351-355, 2007.

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

SU, Y.-L.; CHENG, S.-H. Sensitive and selective determination of gallic acid in green tea samples based on an electrochemical platform of poly(melamine) film. **Analytica Chimica Acta**, v. 901, p. 41-50, 2015.

SROKA, Z.; CISOWSKI, W. Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41 p. 753-758, 2003.

SYSOEV, V. I.; ARKHIPOV, V. E.; OKOTRUB, A. V.; PERSHIN, Y. V. Chemical sensors are hybrid-input memristors. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 1018-1021, 2018.

TAN, W. B.; ZHANG, Y. Surface modification of gold and quantum dot nanoparticles with chitosan for bioapplications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 75A, p. 56-62, 2005.

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

TASHKHOURIAN, J.; NAMI-ANA, S. F. A sensitive electrochemical sensor for determination of gallic acid based on SiO₂ nanoparticle modified carbon paste electrode. **Materials Science and Engineering: C**, v. 52, p. 103-110, 2015.

TOPAL, S.; ÇOMAKLI, M.; OZKARACA, A.; BARAN, M.; KOKTÜRK, V.; PARLAK, Y. S.; SAGLAM, M. Atamanalp, Immunofluorescence evaluation of 4-hydroxynonenal and 8-hydroxy-2-deoxyguanosine activation in zebrafish (*Danio rerio*) larvae brain exposed (microinjected) to propyl gallate. **Chemosphere**, v. 183, p. 252-256, 2017.

THÉVENOT, D. R. TOTH, K.; DURST, R. A. WILSON, G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Biosensors and Bioelectronics**, v.16, p. 121-131, 2001.

TOMÁSKOVÁ, M.; CHÝLKOVÁ, J.; SELESOVSKÁ, R.; JANÍKOVÁ, L.; Voltammetric method for rapid determination of propyl gallate and its application for monitoring of biofuels quality, **Monatsh Chemistry**, v. 148, p. 457, 2017.

TREVISAN, M. G e POPPI, R. Química analítica de processos. **Química Nova**, v. 29, p. 1065-1071, 2006.

VARIYA, B. C.; BAKRANIA, A. K.; PATEL, S. S. Emblica officinalis (Amla): A review for its phytochemistry, ethnomedicinal uses and medicinal potentials with respect to molecular mechanisms. **Pharmacological Research**, v. 111, p. 180–200, 2016.

VERMA, A.; SRIVASTAV, A.; BANERJEE, A.; SHARMA, D.; SHARMA, S.; SINGH, U. B.; DASS, S. Plasmonic layer enhanced photoelectrochemical response of Fe₂O₃ photoanodes. **Journal of Power Sources**, v. 315, p. 152–160, 2016.

VIKRAMAN, A. E.; RASHEED, Z.; RAJITH, L.; LONAPPAN, L. A.; KRISHNAPILLAI, G. K. MWCNT-Modified Gold Electrode Sensor for the Determination of Propyl Gallate in Vegetable Oils. **Food Analytical Methods**, v. 6, p. 775–780, 2012.

VITORETI, A. B. F.; CORRÊA, L. B.; RAPHAEL, E.; PATROCINIO, A. O.; NOGUEIRA, F.; SCHIAVON, A. M. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, v. 40, p. 436-446, 2017.

VO-DINH, T.; CULLUM, B. Biosensors and biochips: advances in biological and medical diagnostics. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v.366, p. 540–551, 2000.

WALTER, M.; MARCHESAN, E.; Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Rice. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 54, p. 371-377, 2011.

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

WANG, J.; RAHMAN, M. M.; GE, C.; LEE, J.-J. Electrodeposition of Cu₂S nanoparticles on fluorine-doped tin oxide for efficient counter electrode of quantum-dot-sensitized solar cells. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 185–191, 2018.

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

WANG, Q.; MOSER, J.-E.; GRÄTZEL, M. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 14945–14953, 2005.

WANG, Z. L. Towards self-powered nanosystems: from nanogenerators to nanopiezotronics. **Advanced functional materials**, v. 18, p. 3553–3567, 2008.

WIJESUNDERA, R. P.; HIDAKA, M.; KOGA, K.; CHOI, J.-Y. Nark eon sung structural and electronic properties of electrodeposited heterojunction of CuO/Cu₂O Ceramics – **Silikáty**, v. 54, p. 19-25, 2010.

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

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

XIE, M.; WANG, J.; ZHAO, H. A PVA film for detecting lipid oxidation intended for food application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 260–263, 2018.

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

YANG, Y.; XU, D.; WU, Q.; DIAO, P. Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

YANG, Y.; YAN, K.; ZHANG, J. Dual non-enzymatic glucose sensing on Ni(OH)₂/TiO₂ photoanode under visible light illumination. **Electrochimica Acta**, v.228, p. 28–35, 2017.

YANG, Z.; ZHANG, S.; HENG, X.; FU, Y.; ZHENG, J. Controllable synthesis of copper sulfide for nonenzymatic hydrazine sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 2643–2651, 2018.

YEN, G.-C.; DUH, P.-D.; TSAI, H.-L. Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid. **Food Chemistry**, v. 79, p.307–313, 2002.

YUE, M.-E.; JIANG, T.-F.; SHI, Y.-P. Determination of gallic acid and salidroside in *Rhodiola* and its preparation by capillary electrophoresis. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, p. 365–368, 2006.

YUE, X.; LIU, L.; LI, Z.; YANG, Q.; ZHU, W.; ZHANG, W.; WANG, J. Highly specific and sensitive determination of propyl gallate in food by a novel fluorescence sensor. **Food Chemistry**, v. 256, p. 45-52, 2018.

ZANG, Y. LEI, J. JU, H. Principles and applications of photoelectrochemical sensing strategies based on biofunctionalized nanostructures. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 96, p. 8-16, 2017.

ZANATTA, M.; CALVILLO, L.; ZHENG, J.; RIZZI, G. A.; DURANTE, C.; GIALLONGO, G.; GRANOZZI, G. Cu₂O/TiO₂ heterostructures on a DVD as easy&cheap photoelectrochemical sensors. **Thin Solid Films**, v. 603, p. 193–201, 2016.

ZHANG, C.; PAN, X.-Y.; YU, M.-J.; JIN, L.; WU, G. An efficient method for preparation of propyl gallate using Brønsted acidic ionic liquid N-methyl pyrrolidonium hydrosulfate [Hnmp] HSO₄. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 464–468, 2012.

ZHANG, C.; SI, S.; YANG, Z.; A highly selective photoelectrochemical biosensor for uric acid based on core-shell Fe₃O₄@C nanoparticle and molecularly imprinted TiO₂. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 65, p. 115-120, 2015.

ZHANG, S.-C.; ZHOU, G.-J.; JU, H.-X. Flow-injection Chemiluminescence Sensor for the Determination of Gallic Acid by Immobilizing Luminol and Periodate on Anion-exchange Resin. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1049–1054, 2010.

ZHANG, X., GUO, Y.; LIU, M.; ZHANG, S. Photoelectrochemically active species and photoelectrochemical biosensors. **Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 2846–2857, 2013.

ZHAO, P.; HAO, J. Tert-butylhydroquinone recognition of molecular imprinting electrochemical sensor based on core–shell nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 139, p. 1001–1007, 2013.

ZHAO, W. MENG, X. LI, X. XU, J. CHEN, H. Photoelectrochemical bioanalysis: A mini review. **Electrochemistry Communication**, v. 38, p. 40-43, 2014.

ZHAO, W.-W.; XU, J.-J.; CHEN, H.-Y. Photoelectrochemical bioanalysis: the state of the art. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 729–741, 2015.

ZHOU, M.; WANG, J. Biofuel Cells for Self-Powered Electrochemical Biosensing and Logic Biosensing: A Review. **Electroanalysis**, v. 24, p. 197–209, 2012.

ZHOU, M. Recent Progress on the Development of Biofuel Cells for Self-Powered Electrochemical Biosensing and Logic Biosensing: A Review. **Electroanalysis**, v. 27, p. 1786–1810, 2015.

ZHU, H.; SONG, N.; LIAN, T. Controlling Charge Separation and Recombination Rates in CdSe/ZnS Type I Core–Shell Quantum Dots by Shell Thicknesses. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p.15038–15045, 2010.

ZHOU, K.; YANG, Y.; ZHU, Y.; ZHANG, J. Highly Selective Self-Powered Sensing Platform for p-Nitrophenol Detection Constructed with a Photocathode-Based Photocatalytic Fuel Cell. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 8599–8603, 2017.

ZUO, Y. Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acids in green, Oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector. **Talanta**, v. 57, p. 307–316, 2002.

Anexos

DOI: 10.1002/elan.201800133

Self-powered Photoelectrochemical Sensor for Gallic Acid Exploiting a CdSe/ZnS Core-shell Quantum Dot Sensitized TiO₂ as Photoanode

Greicy Kelly Cerqueira dos Santos,^[a] Fernanda Gabrielle Soares da Silva,^[a] Sakae Yotsumoto Neto,^[a] Wallans Torres Pio dos Santos,^[b] Rita de Cássia Silva Luz,^[a] and Flávio Santos Damos*^[a]

Abstract: Herein is described the development of a self-powered sensor for gallic acid (GA) determination exploiting CdSe/ZnS quantum dot sensitized TiO₂ nanoparticles (CdSe/ZnS/TiO₂/FTO) as photoanode and an all copper oxide photocathode (CuO/Cu₂O/FTO) to reduce water. A two-chamber self-powered photoelectrochemical cell was employed in order to maintain separated the photoelectrodes. The self-powered photoelectrochemical cell is based on water reduction in the cathodic chamber while gallic acid acts as a hole scavenger in the anodic

chamber to generate the necessary cell output to drive GA oxidation in the anodic compartment. Electrochemical impedance measurements were performed to evaluate the electronic characteristics of CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode and CuO/Cu₂O/FTO photocathode in terms of flat band potential, carrier density, and nature of semiconductor. Under optimized conditions, the self-powered photoelectrochemical cell presented a wide linear response range for GA from 1 μmolL⁻¹ up to 200 μmolL⁻¹.

Keywords: Self-Powered photoelectrochemical Sensor • Gallic acid • Visible LED light

1 Introduction

Self-powered sensors have been subject of interest of many research groups nowadays since they can generate power in direct proportion to the concentration of the analyte in the cell overcoming the necessary use of an external power source [1–3]. In addition, the self-powered sensors present some unique properties including low cost and portability [4] such as they are promising strategies to the development of point of care portable devices.

The concept of self-powered systems originally was comprised of systems where the sensor itself provides the power energy for the sensing device in order to include nuclear, chemical and biological-based systems [1]. However, nowadays a number of research groups have extended the concept of a self-powered sensor to systems that can absorb energy from the environment in which it is inserted [1, 5].

Among the most abundant and inexpensive sources of energy stand out the light from the environment around the system. In this sense, solar energy or lamp light are profitable and inexpensive sources of energy for the development of a novel class of self-powered sensors [6–8].

Nowadays, the construction of photoelectrochemical sensors (PECs) that can operate under unbiased voltage conditions is one of the main challenges for the development of self-powered photoelectrochemical sensors (SPPS). The SPPS have emerged as a promising strategy, which exploits the cutting-edge aspects involved in the development of sensors. The main advantage of these devices is its capability to harvest its operating energy

from the environment, which opens a novel perspective in the detection of molecules [9–13].

The high number of photoelectroactive materials have motivated the development of self-powered photoelectrochemical sensors (SPPS) since they open a wide field to the development of photocathodes and photoanodes for SPPS [14–16].

Copper oxides (p-Cu₂O and p-CuO) are very attractive materials for development of photocathodes since they are cheap, abundant, environmentally benign and they present wide absorption band in the visible region [17–19]. In addition, the cuprous oxide and cupric oxide presents an optical band gap of about 2.0–2.5 eV and 1.3–1.7 eV, respectively [20–23]. The direct and small values of band gap for both copper oxides results in a vast absorption of the solar spectrum such as these materials stand out as excellent photo-catalysts for water reduction [17–19].

The individual use of each copper oxide (Cu₂O and CuO) has resulted in high electron-hole recombination rate despite the impressive performance in terms of

[a] G. K. C. dos Santos, F. G. S. da Silva, S. Yotsumoto Neto, R. de Cássia Silva Luz, F. S. Damos
Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão-UFMA, 65080-805, São Luís, MA, Brazil
E-mail: flavio.damos@ufma.br

[b] W. T. P. dos Santos
Departamento de Farmácia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri-UFVJM, 39100-000, Diamantina, MG, Brazil

photocurrent and photovoltage of these copper oxides. As a strategy to reduce the recombination rate in use of these two materials, their combined use together with other semiconductors have been highly exploited including the construction of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ interfaces [17–19].

Among the most profitable semiconducting oxides stand out the titanium oxide since it is a cheap, stable and low toxicity photoactive material [24,25]. However, TiO_2 shows higher photocatalytic activity to generate the e^-/h^+ couple under ultraviolet (UV) light due to its high optical band gap energy of 3.2 eV in the anatase phase. In this sense, there has been proposed several strategies for enhancing the photoactivity of TiO_2 under visible light such as dye sensitization, noble metal loading, transition metal addition and non-metal doping, and more recently the combined use with quantum dots [26,27].

Quantum dots are crystalline clusters with physical dimensions smaller than the bulk-exciton Bohr radius with unique physical-chemical properties including chemiluminescence, photoluminescence, electrochemiluminescence, and light harvesting capability [28–30].

Nowadays the interest on core-shell type composite quantum dots has been increasing since these nanostructures can show excellent photoluminescence quantum yields and photostability since the shell can insulate the holes in the core materials, preventing their photooxidation and improving their photostability [31].

In this context, the core-shell quantum dots have been extensively exploited in development of photoelectrochemical sensors to several molecules such as compound of high biological importance [32], proteins [33], ethers based molecules [34], antibodies [35], and phenolic compounds [16].

Gallic acid stands out among the most important polyphenolic compounds since it is a natural phenolic compound of high anticarcinogenic, antimutagenic, and antioxidant activities which has motivated a number of research groups to develop methods to its determination including HPLC [36], capillary electrophoresis [37], diffuse reflectance spectrometry [38], chemiluminescence [39], and electrochemical methods [40–42]. These methods present several interesting characteristics such as high selectivity and sensitivity, however, they also present some limitations such as time-consuming, expensive and complex procedures, narrow range of detection of GA, and/or they require an external power supply to drive the chemical reaction.

In this sense, the present work aims the construction of a self-powered photoelectrochemical sensor for the determination of GA exploiting a $\text{CdSe}/\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ photoanode and a $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$ photocathode. To the best of our knowledge, the present work describes for the first time a self-powered photoelectrochemical sensor that exploits simultaneously a photoanode and a photocathode to harvest the energy necessary to drive the photoelectrochemical detection of GA.

2 Materials and Methods

2.1 Reagents and Solutions

Fluorine doped tin oxide coated glass slides (FTO), gallic acid (GA), and anatase titanium oxide nanoparticles (TiO_2) were purchased from Sigma-Aldrich. Citric acid, CuSO_4 , KCl, NaOH, Na_2PO_4 , NaH_2PO_4 , and HCl were acquired from Vetec Química Fina LTDA. The working solutions were prepared with reagents of high purity that have been used without additional purification procedures. All solutions were daily prepared with water purified in an OS100LXE system from GEHAKA Company.

2.2 Construction of the Self-powered Photoelectrochemical Cell and Photoelectrodes

The determination of gallic acid was performed in a two compartments self-powered photoelectrochemical cell exploiting water reduction on a $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$ photocathode and gallic acid as hole-scavenger molecule in a $\text{CdSe}/\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ photoanode.

The TiO_2/FTO photoanode was constructed in two steps. In a first step was employed the conventional doctor blade method where a TiO_2 paste (50 mg/50 μL) was dropped on the FTO substrate, it was left to dry at room temperature for 30 min and it was calcined at about 350 °C for 15 min in a hot plate. In the second step, 25 μL of a solution containing CdSe/ZnS (2 mg mL^{-1}), chitosan (0.05 %), and glutaraldehyde (0.05 %) was dropped on the TiO_2/FTO platform and then let it dry at room temperature for 12 h. The photocathode was also constructed in two steps by adapting the method proposed by Yang et al [17]. Initially, the Cu_2O films were electrodeposited by double-potential pulse amperometry where a cathodic potential of -0.5 V vs. Ag/AgCl was applied for 2 s and an anodic pulse of 0.0 V for 4 s, respectively, in a solution containing 0.48 mol L^{-1} CuSO_4 and 1 mol L^{-1} citric acid. The pH of the solution was adjusted to about 10 with 10 % NaOH and the temperature of the plating solution was adjusted to about 70 °C. Thereafter, the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ composite photocathode was prepared by thermal oxidation of the Cu_2O film in air at 380 °C for 15 min.

A two-compartment cell separated by a polyester cloth was constructed of plastic spectrometer cuvettes with holes of about 0.5 cm of diameter. The counter/reference electrode alligator plugs of the potentiostat/galvanostat were connected together to one photoelectrode while the alligator plugs of working electrode and sense electrode were connected together to the other photoelectrode to perform the measurements of power output of the system.

2.3 Electrochemical Measurements

All photocurrents were measured in a potentiostat/galvanostat model PGSTAT 128 N from Metrohm-Autolab. The electronic properties of the photoelectrodes were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy

measurements in 0.1 mol L^{-1} potassium chloride solution containing 5 mmol L^{-1} $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and the effect of incidence on the light on the electrochemical behavior of the sensor was evaluated in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 . The Nyquist and Bode spectra were recorded from 10^{-1} Hz to 10^4 Hz under AC amplitude of 0.01 V. The SECM measurements were performed with a Sensolytics base.

2.4 Preparation of Tea Extract Sample

Approximately 500 mg of a commercial tea powder sample was weighed with a readability of 0.1 mg. Then, the solid sample was transferred to a 50 mL flask, and 20 mL of boiling water was added. After that, the tea powder residue was separated via filtration and washed thrice with boiling water. After cooling to room temperature, the filtrates were transferred to a 25 mL volumetric flask and the volume was adjusted to 25 mL with ultra-pure water. The final solution obtained was named tea extract, and set aside for analysis of GA.

3 Results and Discussion

3.1 Electrochemical Characterization of the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO and CuO/Cu₂O/FTO Photoelectrodes

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of the most important techniques for evaluation of electronic characteristics of photoelectrodes [43–45]. In this sense, EIS measurements were carried out in order to evaluate the electronic properties of the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode and CuO/Cu₂O/FTO photocathode. The effects of the light on the charge transfer resistance of each photoelectrode were carried out under dark/light conditions by performing a scanning of the frequency of the electric signal applied to each photoelectrode.

The Figure 1A and 1B show the Nyquist plots under dark and light conditions for CdSe/ZnS/TiO₂/FTO and CuO/Cu₂O/FTO in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 electrolyte to the frequency ranging from 10 kHz to 0.1 Hz, respectively. As can be seen at Figure 1A and 1B, the Nyquist plots obtained for both photoelectrodes were highly affected by the intensity of light incoming on the photoelectrochemical cell indicating that the visible LED light generates electron/holes couples reducing the charge transfer resistance at the photoelectrode/electrolyte interface [14, 16].

In order to find the type of semiconductor (n-type or p-type), the flat band potential (E_{fb}), and the charge carriers density of donors or acceptors (N) was performed a more detailed analysis of the electronic characteristics of the photoanode and photocathode by using the Mott-Schottky (M-S) analysis.

The M-S analysis was performed by plotting the inverse of the square of the photocathode/electrolyte capacitance or photoanode/electrolyte as a function of the electric potential applied to each photoelectrode under dark condition and at a fixed frequency of 0.5 kHz

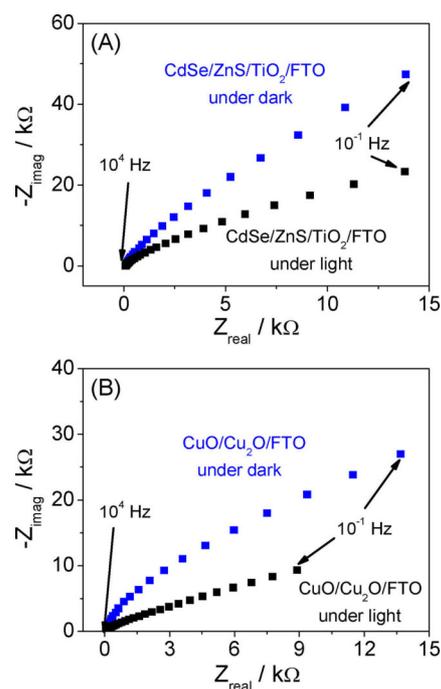


Fig. 1. Plots of $-Z$ (imaginary) versus Z (real) for CdSe/ZnS/TiO₂/FTO (A) and CuO/Cu₂O/FTO (B) in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 aqueous solution as electrolyte recorded at room temperature at open circuit potential under dark (blue square) and light (black square).

(Figure 2A and 2B). The total capacitance at the photoelectrode/electrolyte interface (C) was plotted as a function of the applied potential according to the following equation (Mott-Schottky equation) [46, 47]:

$$C^{-2} = \pm \frac{2}{Ne\epsilon_0\epsilon} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

where N is the donor or acceptor carrier density, e is the electron charge, ϵ_0 is the permittivity of the vacuum, ϵ is

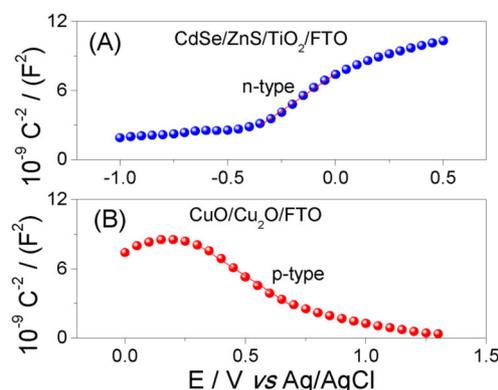


Fig. 2. (A) Mott-Schottky plot (C^{-2} vs E) for CdSe/ZnS/TiO₂/FTO (blue circle) and (B) Mott-Schottky plot (C^{-2} vs E) for CuO/Cu₂O/FTO (red circle) obtained in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 aqueous solution.

the relative permittivity of the semiconductor, k is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature.

The slope of the Mott-Schottky plot for CdSe/ZnS/TiO₂/FTO was positive indicating a predominant n-type semiconductor while the slope of the Mott-Schottky plot for CuO/Cu₂O/FTO was negative indicating a p-type semiconductor. The C^{-2} vs E plots for CdSe/ZnS/TiO₂/FTO and CuO/Cu₂O/FTO were fitted and the flat band potentials of each material were determined from the intercept of the linear plot at $C^{-2}=0$. As can be seen at Figure 2, the value of the flat band potential of CdSe/ZnS/TiO₂/FTO and CuO/Cu₂O/FTO were -0.61 V and $+0.92$ V, respectively, which were such good as to high photoactive composites indicating good photoelectron lifetimes, lower recombination of excitons, and improved transfer rates of photoinduced electrons [48,49].

The slope of the Mott-Schottky plot (S_{MS}) presented in Figure 2(A) and 2(B) were also employed to estimate the increase the carrier density of photoanode according to the following equation [50,51]:

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{dE}{d(C^{-2})} \right) = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{1}{S_{MS}} \right) \quad (2)$$

The carrier density of CdSe/ZnS/TiO₂/FTO and CuO/Cu₂O/FTO were $5.67 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $3.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively, which are comparable to those obtained for some inorganic semiconductors and conducting polymers. Therefore, the Mott-Schottky plot analysis indicates that the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode and CuO/Cu₂O/FTO present a high carrier density such as they can enhance the self-powered cell performance.

SECM images were performed in order to evaluate the effect of the visible LED light on the capability of the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode to generate holes which can harvest the tip-generated ferrocyanide species (Figure 3).

As can be seen, the currents obtained under illumination (Figure 3A) ranged from about -20.75 nA up to -21.43 nA, being higher than that the currents obtained under dark conditions (Figure 3B), whose values ranged between -19.57 nA and -20.11 nA. The SECM image shows that the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO is highly photoactive.

3.2 Photoelectrochemical Performance of the Photoelectrodes

In order to investigate the photoelectrochemical performance of each photoelectrode were measured the zero-biased photocurrent and open-circuit potential of CdSe/ZnS/TiO₂/FTO and CuO/Cu₂O/FTO in a three-electrode electrochemical cell by using each photoelectrode as working electrode, a Pt plate as counter electrode, and an Ag/AgCl electrode (in saturated KCl) as the reference electrode.

As can be seen in the Figure 4, the open-circuit voltage of the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode shifted to more negative values under light conditions while the photo-

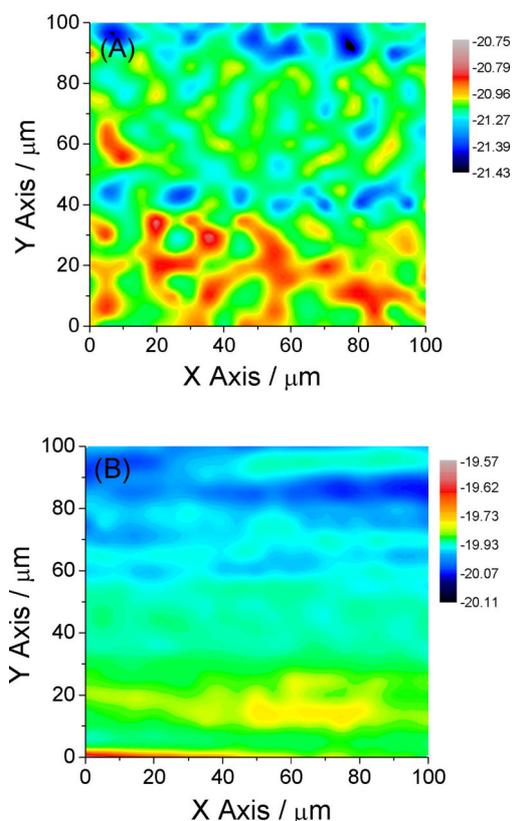


Fig. 3. SECM images of CdSe/ZnS/TiO₂/FTO under visible LED light (A) and dark condition (B) obtained in 0.1 mol L^{-1} KCl aqueous solution containing 5 mmol L^{-1} of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. The tip was biased at $-200 \text{ mV vs Ag/AgCl}$.

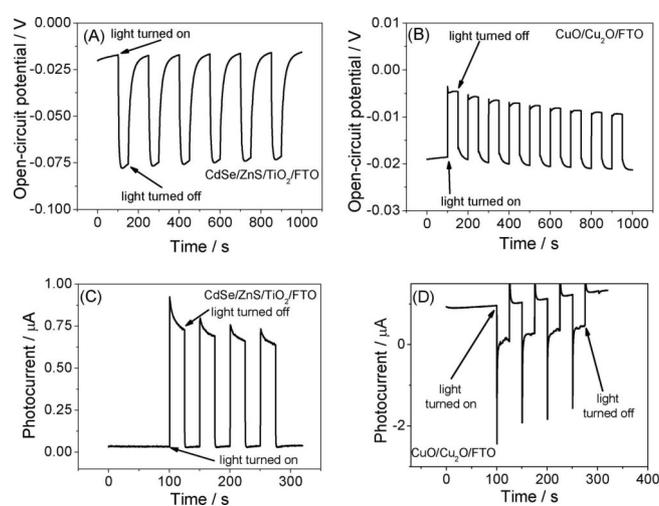


Fig. 4. Open-circuit potential (A and B) and photocurrent (C and D) of CdSe/ZnS/TiO₂/FTO (A and C) and CuO/Cu₂O/FTO (B and D) under chopped illumination from a LED lamp.

voltage of the CuO/Cu₂O/FTO photocathode increased when it was illuminated. In addition, the value of the open-circuit potential observed during the on-off cycles of the light was highly repetitive for both photoelectrodes.

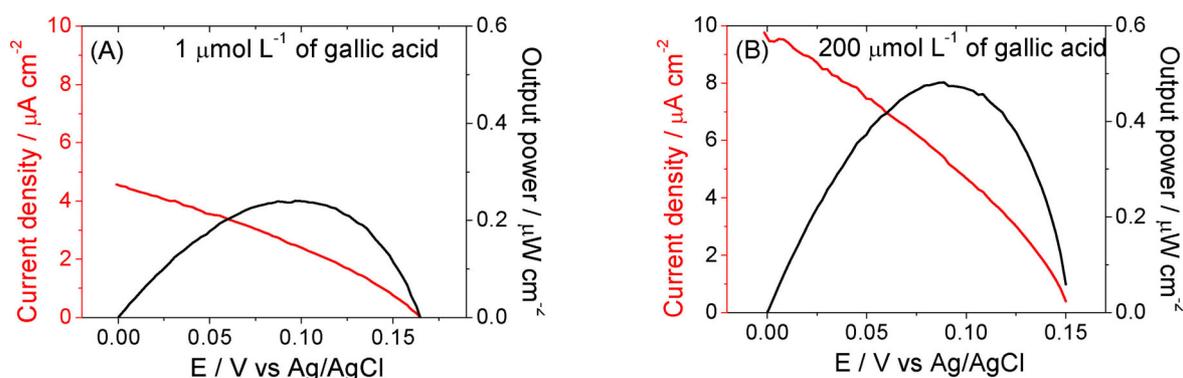


Fig. 5. Typical dependence of power (black line) and current (red line) densities on operating voltage of the self-powered photoelectrochemical sensor in $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (A) and $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B).

The open circuit potential (OCP) of the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode was about -75 mV under light from a LED lamp while the OCP value of CuO/Cu₂O/FTO photocathode is about -50 mV . In addition such difference of potential between the photocathode and photoanode under light condition was dependent of gallic acid concentration. The Figure 4(C) and 4(D) shows the photocurrents observed to the zero volt-biased photoanode and photocathode. As can be seen, the photocurrents were repetitive indicating that the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO performs the oxidation of gallic acid while the CuO/Cu₂O/FTO acts as a photocathode.

3.3 Self-powered Photoelectrochemical Sensing of Gallic Acid

The simultaneous performance of the photoanode in oxidizing gallic acid and the photocathode to photocatalyzes the reduction of water was evaluated in a two compartment self-powered photoelectrochemical cell constructed of plastic spectrometer cuvettes with holes of diameter of about 0.5 cm . The plastic cuvettes were put together using a polyester-based membrane to allow the ionic communication.

The output voltage *vs* cell current (V-I curves) and power density *vs* cell current (P-I curves) of the self-powered photoelectrochemical sensor for two concentrations of gallic acid are presented in Figure 5(A) and Figure 5(B). The proposed self-powered photoelectrochemical cell was highly sensitive to change of gallic acid in the cell such as the open-circuit potential and the output power of cell depended of GA concentration.

A possible mechanism for the photoelectrochemical reactions involved in self-powered photoelectrochemical cell is presented in Figure 6. The proposed mechanism is based on the reduction of the proton to generate hydrogen by the CuO/Cu₂O/FTO photocathode while the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO photoanode oxidizes gallic acid.

In order to found the linear response range, limit of detection and the sensitivity of the self-powered sensor to gallic acid were performed output potency *vs* current

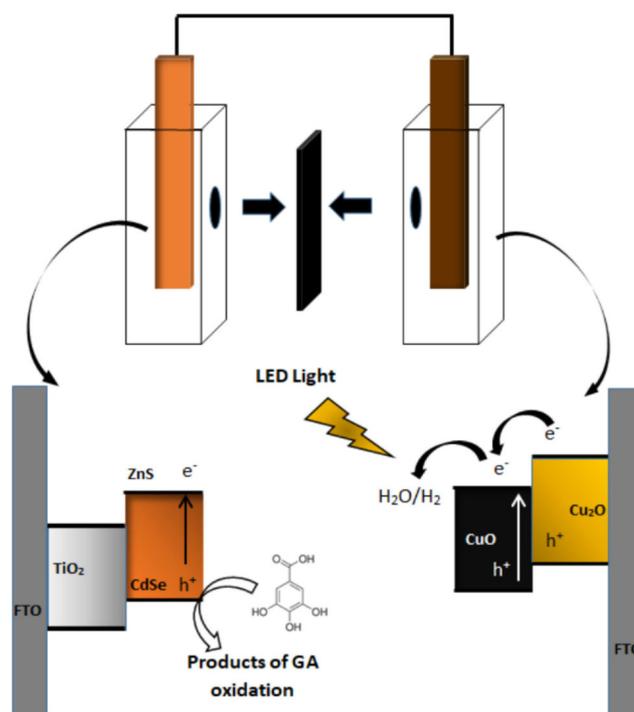


Fig. 6. Schematic representation of the self-powered photoelectrochemical sensor configuration based on the CdSe/ZnS/TiO₂/FTO anode and CuO/Cu₂O/FTO cathode.

density curves for several concentrations of gallic acid (Figure 7). As can be seen, the maximum output power density (P_{max}) of the self-powered photoelectrochemical sensor increased linearly with the increase of the logarithm of the concentration of gallic acid from 1 to $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. The linear regression equation was expressed as $P_{\text{max}}/\mu\text{W cm}^{-2} = 0.11 \log C/\mu\text{mol L}^{-1} + 0.03$ ($r = 0.996$). The limit of detection of the self-powered photoelectrochemical sensor calculated by 3 Signal/noise (3 S/N) was $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

The analytical performance of the proposed self-powered sensor for gallic acid was compared to some analytical methods previously published works (Table 1).

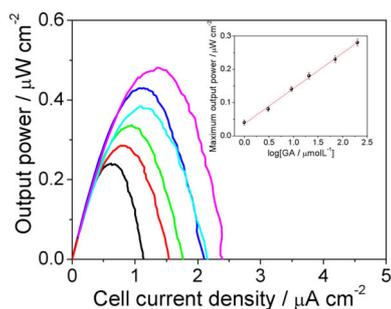


Fig. 7. Power density vs current density curves of self-powered sensor for gallic acid at different concentrations in 0.1 molL⁻¹ phosphate buffer solution. Inset: Linear relationship between P_{\max} and the logarithm of gallic acid concentration.

As can be seen, the linear response range and limit of detection of the proposed self-powered sensor for gallic acid was as good as the values observed for previously published works. In addition, the presented methodology is the first self-driven sensor for gallic acid.

The effects of, Zn²⁺, K⁺, Cu²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, and Cl⁻ on the response of the self-powered sensor to GA were evaluated in order to evaluate the effects of some common ions present in drink samples of GA. These foreign species have not produced significant changes on the maximum power density of the cell to GA in the presence of 10-fold excess of these foreign species. In addition, the interference of some potential interfering organic compounds for gallic acid such as catechol, hydroquinone, and pyrogallol were also investigated. These compounds have produced an increase lower than 10% of the power of the self-powered photoelectrochemical sensor to GA at 1/1 ratio of foreign species/gallic acid. Therefore, these species do not interfere on the sensing of

GA, showing that the self-powered photoelectrochemical sensor has a good selectivity.

In order to evaluate the performance of self-powered photoelectrochemical sensor, in practical analytical applications, quantitative amounts of gallic acid spiked in tea extracts were determined. Measurements were performed with standard addition method and the accuracy of the method was examined by recovery experiments. The results are given in Table 2. As can be seen, the proposed SPPS presented good recovery values.

4 Conclusion

The present work shows the potentiality of a self-powered photoelectrochemical sensor based on a two compartment photoelectrochemical cell for the detection of gallic acid. The self-powered sensor has shown high ability to produce power exploiting light from a LED driving the gallic acid determination in a wide linear response range with a low limit of detection. The proposed sensor shows a novel perspective in comparison to previously published methods for the determination of gallic acid, since the SPPS does not require an external power supply or biological elements to drive the chemical reactions.

Acknowledgements

The authors are grateful to FAPEMA (PRONEM-00155/16; UNIVERSAL-00927/16; UNIVERSAL-01194/17), CNPq (303525/2016-9; 421139/2016-1; 305680/2015-3; 426337/2016-6), and Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanálítica (465389/2014-7) for financial support.

Table 1. Comparison of some methods for the determination of gallic acid.

Method	Linear range	Detection limit	References
HPLC	2.6–21.0 μgml ⁻¹	0.3709	[29]
Capillary electrophoresis	2.4–72.0 μgml ⁻¹	2.0 μgml ⁻¹	[30]
Diffuse reflectance spectrometry	0.2–6.0 μgml ⁻¹	–	[31]
Chemiluminescence	8.0 × 10 ⁻⁹ –1.0 × 10 ⁻⁶ molL ⁻¹	6.5 × 10 ⁻⁹ molL ⁻¹	[32]
FIA-amperometry	1–1000 μmolL ⁻¹	0.21 μmolL ⁻¹ (pH 7.0)	[33]
Electrochemistry	6.24–477.68 nmolL ⁻¹	1.56 nmolL ⁻¹	[34]
Electrochemistry	4.5–76 μmolL ⁻¹	1.1 μmolL ⁻¹	[35]
Self-powered photoelectrochemical sensor	10–100 μmolL ⁻¹ 1–200 μmolL ⁻¹ (0.17–34 mgL ⁻¹) (0.17–34 μgml ⁻¹)	3.1 μmolL ⁻¹ 0.1 μmolL ⁻¹ 0.17 mgL ⁻¹	This work

Table 2. Analysis of gallic acid in spiked tea extract sample.

Sample	Spiked	Found	Recovery (%)
Tea extract sample	0 μmolL ⁻¹	–	–
	50 μmolL ⁻¹	48 μmolL ⁻¹	96
	100 μmolL ⁻¹	103 μmolL ⁻¹	103

References

- [1] R. L. Arechederra, S. D. Minter, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 1605–1611.
- [2] M. Zhou, J. Wang, *Electroanalysis* **2012**, *24*, 197–209.
- [3] M. Grattieri, S. D. Minter, *ACS Sens.* **2018**, *3*, 44–53.
- [4] M. Zhou, *Electroanalysis* **2015**, *27*, 1786–1810.
- [5] Y. Qin, X. Wang, Z. L. Wang, *Nature* **2008**, *451*, 809–813.
- [6] W.-W. Zhao, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 729–741.
- [7] Y. Lin, Q. Zhou, D. Tang, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 11803–11810.
- [8] Y. Lin, Q. Zhou, D. Tang, R. Niessner, D. Knopp, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 5637–5645.
- [9] W.-X. Dai, L. Zhang, W.-W. Zhao, X.-D. Yu, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 8070–8078.
- [10] K. Yan, Y. Yang, Y. Zhu, J. Zhang, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 8599–8603.
- [11] Y. Yang, K. Yan, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2017**, *228*, 28–35.
- [12] K. Yan, Y. Yang, J. Zhang, *Sensors Actuat. B* **2018**, *259*, 394–401.
- [13] K. Yan, Y. Yang, O. K. Okoth, L. Cheng, J. Zhang, *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 6140–6144.
- [14] S. Yotsumoto-Neto, D. E. P. Souto, H. M. Andrade, R. C. S. Luz, L. T. Kubota, F. S. Damos, *Sensors Actuat. B* **2018**, *256*, 682–690.
- [15] T. A. D. Santos, S. Yotsumoto Neto, C. S. Macena, R. C. S. Luz, F. S. Damos, *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 1752–1759.
- [16] T. M. Oliveira, A. A. Tanaka, F. S. Damos, R. C. S. Luz, *Food Chem.* **2017**, *227*, 16–21.
- [17] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35158–35171.
- [18] C. M. McShane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6112–6118.
- [19] J. Luo, L. Steier, M.-K. Son, M. Schreier, M. T. Mayer, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1848–1857.
- [20] J. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *210*, 359–367.
- [21] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C661–C665.
- [22] A. Y. Oral, E. Menşur, M. H. Aslan, E. Başaran, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 140–144.
- [23] M. Izaki, M. Nagai, K. Maeda, F. B. Mohamad, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, D578–D584.
- [24] J. Bai, B. Zhou, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10131–10176.
- [25] Z. Qiu, J. Shu, D. Tang, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 1021–1028.
- [26] V. Etacheria, C. D. Valentinc, J. Schneiderd, D. Bahne-mannnd, S. C. Pillai, *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *25*, 1–29.
- [27] J.-J. Xu, W.-W. Zhao, S. Song, C. Fan, H.-Y. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1601–1611.
- [28] W.-W. Zhao, J. Wang, Y.-C. Zhu, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 9520–9531.
- [29] X. Zhang, Y. Guo, M. Liu, S. Zhang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2846–2857.
- [30] J. Shu, D. Tang, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 2780–2789.
- [31] H. Zhu, N. Song, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15038–15045.
- [32] C. Zhang, S. Si, Z. Yang, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 115–120.
- [33] X. Pang, J. Pan, P. Gao, Y. Wang, L. Wang, B. Du, Q. Wei, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *74*, 49–58.
- [34] W. Li, P. Sheng, J. Cai, H. Feng, Q. Cai, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *61*, 209–214.
- [35] G.-C. Fan, H. Zhu, D. Du, J.-R. Zhang, J.-J. Zhu, Y. Lin, *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 3392–3399.
- [36] W. Same, S. Vorarat, *Thai J. Health Res.* **2007**, *2*, 131–137.
- [37] M. E. Yue, T. F. Jiang, Y. P. Shi, *J. Anal. Chem.* **2006**, *6*, 365–368.
- [38] S. G. Dmitrienko, O. M. Medvedeva, A. A. Ivanov, O. A. Y. A. S. Zolotov, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *469*, 295–301.
- [39] S. C. Zhang, H. Uang-Xian, J. G. Zhou, *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1049–1054.
- [40] S. Ya-Ling, S.-H. Cheng, *Anal. Chim. Acta* **2015**, *901*, 41–50.
- [41] A. Puangjan, S. Chaiyasith, *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 273–288.
- [42] D. M. Stanković, M. Dalibor, M. Ognjanović, F. Martin, L. Švorc, J. F. M. L. Mariano, B. Antić, *Anal. Biochem.* **2017**, *539*, 104–112.
- [43] U. Rammelt, N. Hebestreit, A. Fikus, W. Plieth, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2363–2371.
- [44] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14945–14953.
- [45] C. Longo, A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5925–5930.
- [46] S. Sahai, A. Ikram, S. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi, *Int. J. Energy Res.* **2016**, *40*, 1811–1819.
- [47] S. N. Sarangi, P. K. Adhikari, D. Pandey, S. N. Sahu, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 2277–2286.
- [48] Z. Liu, B. Wang, J. Wu, Q. Dong, X. Zhang, H. Xu, *Electrochim. Acta* **2016**, *187*, 480–487.
- [49] Z. Liu, G. Ji, D. Guan, B. Wang, X. Wu, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *457*, 1–8.
- [50] A. Verma, A. Srivastav, A. Banerjee, D. Sharma, S. Sharma, U. B. Singh, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, D. K. Avasthi, S. Dass, *J. Power Sources.* **2016**, *315*, 152–160.
- [51] Z. Lian, W. Wang, S. Xiao, X. Li, Y. Cui, D. Zhang, G. Li, H. Li, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10461–10471.

Received: February 15, 2018

Accepted: March 19, 2018

Published online on April 6, 2018



Development of a self-powered photoelectrochemical system (SPPS) for the determination of propyl gallate

Greicy Kelly Cerqueira dos Santos, Fernanda Gabrielle Soares da Silva, Andréia Rodrigues Ferreira, Rita de Cássia Silva Luz*, Flávio Santos Damos*

Department of Chemistry, Federal University of Maranhão-UFMA, 65080-805 São Luís, MA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Self-powered
Photoelectrochemical sensors
Propyl gallate
LED light

ABSTRACT

The development of a photoelectrochemical cell for the self-powered determination of propyl gallate (PG) is presented. The photoelectrochemical measurements were performed in a two-compartment self-powered photoelectrochemical cell (SPPC) based on CdSe/CdS/FTO as photoanode for the PG determination and CuS/TiO₂/FTO photocathode. The photoelectrochemical platforms were characterized by measurements of photocurrent, open circuit potential, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The EIS measurements performed under light and dark conditions show that the photoelectrodes present lower charge transfer resistance under incidence of light. Mott-Schottky analysis indicates that the charge carrier concentration of the CdSe/CdS/FTO and CuS/TiO₂/FTO photoelectrodes increases in comparison to CdS/FTO and TiO₂/FTO electrodes, respectively. The power versus potential and power versus current curves indicate the dependence of the photoelectrochemical response of the SPPC for PG. The effect of the concentration of propyl gallate on the response of photoelectrochemical self-powered cell produces effects on the photocurrent and the power of the cell. The SPPC presented linear response range for PG from 10 to 400 μmol L⁻¹.

1. Introduction

Photoelectrochemical systems figure out as a promising strategy for the development of portable devices for the detection of chemical species due to its low cost, easy miniaturization, high sensitivity, fast response time, and simple instrumentation [1]. Photoelectrochemical systems exploit the ability of photoelectroactive materials to absorb electromagnetic radiation by means of photons to produce excitons which can further produce electron-hole pairs [2]. In this sense, nowadays, the number of photoelectrochemical systems proposed for application in many scientific fields, such as biology, medicine, and environmental has increased in an expressive form [3–8]. However, a number of photoelectrochemical systems have exploited an external power supply to modulate the applied potential to the working electrode in order to promote the photoelectrochemical measurements [9].

Self-powered photoelectrochemical systems (SPPS) have emerged as an alternative to perform quantification of species of interest exploiting the photocurrent or photovoltage produced during the photoelectrochemical reactions [10–16]. Among the most interesting advantages of the use of SPPS is its ability to operate without exigence of an external power supply to control the applied potential to the working electrode [17–21]. Thus,

the SPPS stand out as prominent candidates to the development of self-powered sensors since they can be constructed such its response can be dependent on concentration of an analyte [17–21]. Therefore, the SPPS can be an alternative to determination of molecules without an external power supply being environmentally friend and low cost.

Quantum dots and semiconducting materials light out as interesting photoelectroactive materials for the development of photocathodes and photoanodes due to its exquisite properties. Titanium oxide (TiO₂) is a n-type semiconductor that shows a high efficiency to convert light-to-photocurrent, surface with antimicrobial activity, low cost, chemical inertness, photostability, low toxicity and good stability in many environments such as it is a very profitable material for the development of photoelectrochemical systems [22,23]. However, TiO₂ presents some limitations to some photoelectrochemical application in development of photoelectrode for photoelectrochemical devices such as high band gap and shows strong absorbance in the UV region [24]. In order to enhance the photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalysts has been proposed some strategies such as dye sensitization, noble metal loading, transition metal doping, non-metal doping, the coupling of two or more semiconductors producing heterojunction photocatalysts based on the use of complementary materials [25].

* Corresponding authors.

E-mail addresses: rita.luz@ufma.br (R. de Cássia Silva Luz), flavio.damos@ufma.br (F.S. Damos).

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.006>

Received 3 January 2019; Received in revised form 25 March 2019; Accepted 5 May 2019

Available online 06 May 2019

0026-265X/ © 2019 Published by Elsevier B.V.

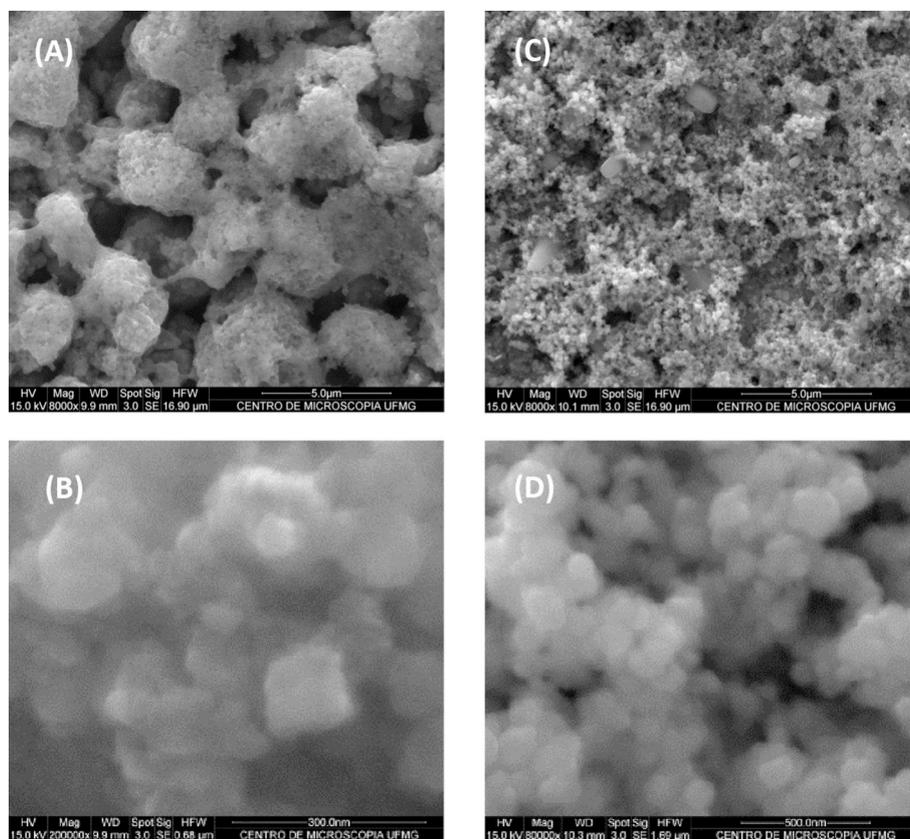


Fig. 1. SEM top view images of (A, B) CuS/TiO₂/FTO and (C, D) CdSe/CdS/FTO photoelectrodes.

Nowadays, copper sulfide (CuS) has attracted high interest of many research groups for the construction of CuS/TiO₂ heterojunction that forms a type of band gap configuration which can improve the separation of photoinduced charge carriers [26]. CuS is a p-type semiconductor of narrow band gap of 1.2–2.0 eV has emerged as an excellent photocatalyst for development of photocathodes due to its nonhazardous, cheap, and abundance in Earth [27]. The recent application of CuS/TiO₂ heterojunctions as photocathode for photocatalysis of H₂ production and pollutant decomposition has been reported by several research groups [26,28,29].

Taking into account the presence at least of two electrodes, the SPCC also depends on a photoanode which is can be exploited for the analyte oxidation in the anodic compartment of the photoelectrochemical cell. Cadmium sulfide (CdS) and cadmium selenide (CdSe) are two direct band gap semiconductors of high absorption of light in the visible range of the spectra due to their suitable bandgap [30,31] and excellent electronic properties [32], which have motivated the use of these materials in development of electrochemical and photoelectrochemical sensors [33,34].

Propyl gallate (PG) is extensively used in the food industry as an antioxidant in foodstuffs because it can act retarding some oxidation reactions in food products [35]. In addition, PG can be utilized in edible oil, fried food, dried fish products, biscuit, instant noodles, quick-cooking rice, canned nut and curing meat products [36]. However some studies show that PG can be toxic and should be controlled [35,36], which indicate a great importance in the developing analytical methods for determination of PG.

There has been proposed many methods for propyl gallate determination exploiting several strategies based on different forms of separation, excitation, and detection such as chromatographic [37], spectrophotometric methods [38], and electrochemical methods [35,39]. Despite these methods have been applied with high sensitivity, selectivity and reproducibility for the PG determination, some methods require expensive instrumentation for analysis, laborious procedure

based on a number of steps and high skilled users. On the one hand, the electrochemical methods light out as a promising alternative of low cost, portable and simple device useful for the PG detection. On the other hand, the electrochemical detection of PG is commonly performed in a three-electrode electrochemical cell which uses an external power supply to control the applied potential to the working electrode.

The construction of a self-powered photoelectrochemical sensor for the detection of propyl gallate stands up as a novel strategy for the determination of this phenolic compound exploiting the inexpensive excitation by light to produce a measurable signal. In this context, the present work exploits a CdSe/CdS/FTO photoelectrode for the PG oxidation in the anodic compartment of the self-powered photoelectrochemical cell, while the CuS/TiO₂/FTO photocathode reduces the dissolved oxygen in the cathodic compartment of the cell.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and chemicals

The chemicals were of analytical grade and they were used as received without additional purification steps. Propyl gallate (PG), anatase titanium oxide nanoparticles (TiO₂), fluorine doped tin oxide coated glass slides (FTO), gallic acid (GA), butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole, *tert* butyl hydroquinone, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, CdCl₂, SeO₂, CuCl₂, Na₃C₆H₅O₇ were purchased from Sigma-Aldrich. Na₂S₂O₃, NaOH, Na₂PO₄, NaHPO₄, and HCl were obtained from Isofar. The working solutions were daily prepared with water purified in an OS100LXE system from GEHAKA Company.

2.2. Construction of the self-powered photoelectrochemical sensor

The construction of the photocathode was performed in two steps. In the first step, the FTO was modified with a TiO₂ paste containing

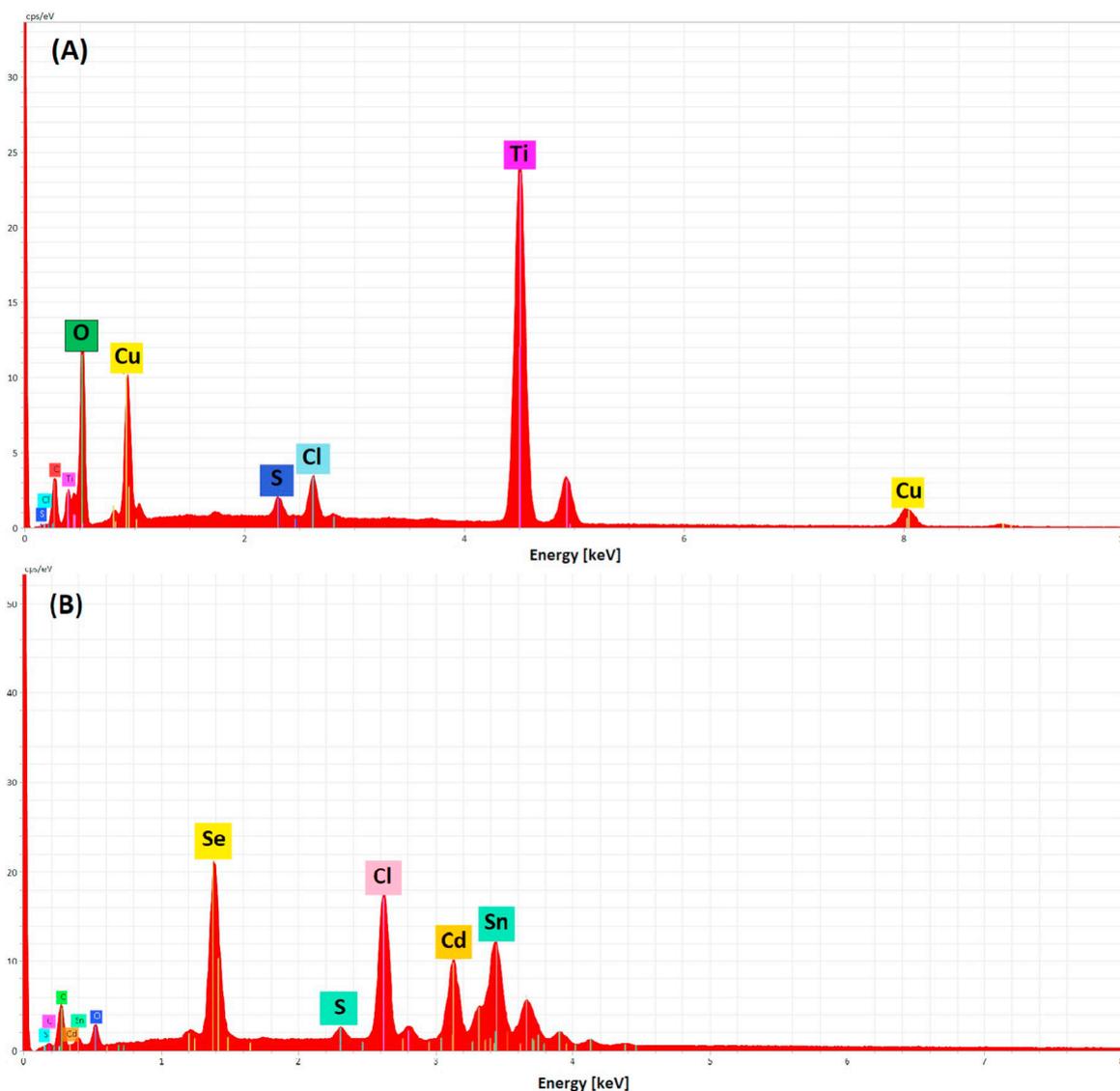


Fig. 2. EDX spectra for (A) CuS/TiO₂/FTO and (B) CdSe/CdS/FTO photoelectrodes.

50 mg of TiO₂ dispersed in 50 μ L of purified water. The suspension was dropped on the FTO surface and spread on the substrate by using a glass rod. The control of the electrode area was carried out by using adhesive tapes as spacers. The TiO₂ modified FTO was let on a hot plate at about 350 $^{\circ}$ C for about 15 min.

In the second step, copper sulfide (CuS) was electrodeposited under potentiostatic conditions on the TiO₂/FTO from an aqueous solution containing 0,02 mol L⁻¹ CuCl₂, 0,02 mol L⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, and 0,04 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃. The electrodeposition of CuS on the TiO₂ modified FTO was performed in a three-electrode electrochemical cell biasing the TiO₂/FTO working electrode at -1.2 V vs Ag/AgCl during 300 s to produce CuS/TiO₂/FTO [40].

In order to construct the CdSe/CdS/FTO photoanode were also performed two steps by electrodepositing CdSe on previously electrodeposited CdS. In the first step, the CdS was electrodeposited on FTO from an aqueous solution containing 0.02 mol L⁻¹ CdCl₂ and 0.1 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃ and the pH was adjusted to 2.3. The electrodeposition of CdS was performed by scanning the applied potential between -1 V and 0.6 V vs Ag/AgCl_{sat} to produce CdS/FTO electrodes (10 cyclic voltammograms) [33]. In the second step, the CdSe was electrodeposited on the CdS/FTO by performing 10 repetitive cyclic voltammograms from a solution containing 0.1 mol L⁻¹ CdCl₂,

1 mmol L⁻¹ SeO₂ and 0.5 mol L⁻¹ HCl [41]. The solution was purged with N₂ for 5 min before the electrodeposition.

2.3. Morphological and electrochemical measurements

The morphology of the CdSe/CdS/FTO and CuS/TiO₂/FTO were investigated by scanning electron microscopy (SEM). SEM images were obtained using a Quanta 200 FEG-FEI operated at an accelerating potential of 15.00 kV.

The measurements of the photocurrents, open-circuit potential, and power curves were performed with a PGSTAT 128N potentiostat/galvanostat from Metrohm-Autolab. The self-powered photoelectrochemical measurements were performed in a two-compartment made home cell exploiting the CuS/TiO₂/FTO as photocathode and the CdSe/CdS/FTO as photoanode for propyl gallate oxidation. The three-electrode electrochemical cell and the two-compartment cell were positioned in a made home box for the control of the light incidence on the photoelectrochemical cells. The photoelectrochemical measurements were performed with a cheap commercial white LED lamp with a power of 20 W was employed as source of energy. The measurement of the open-circuit potential and photocurrents of photocathode and photoanode biased at 0 V vs Ag/AgCl(sat) were performed in the three-

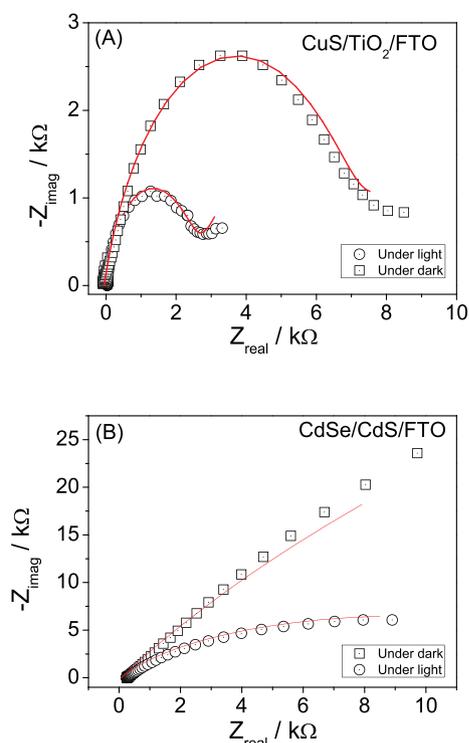


Fig. 3. Nyquist plots for CuS/TiO₂/FTO (A) and CdSe/CdS/FTO (B) obtained for the photoelectrochemical electrodes at open circuit potential in Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ aqueous solution under dark conditions and incidence of light.

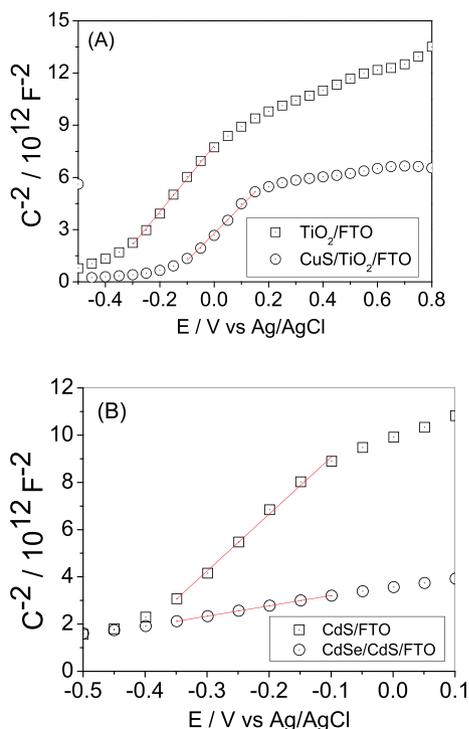


Fig. 4. Mott-Schottky plot (C^{-2} vs E) for (A) TiO₂/FTO and CuS/TiO₂/FTO and (B) Mott-Schottky plot (C^{-2} vs E) for CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO obtained in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous solution under dark conditions.

electrode electrochemical cell. On the other hand, the dependence of the cell current (I-V curves) and output power (P-V curves) on the cell voltage for the self-powered photoelectrochemical sensor were performed with the two-compartment photoelectrochemical cell.

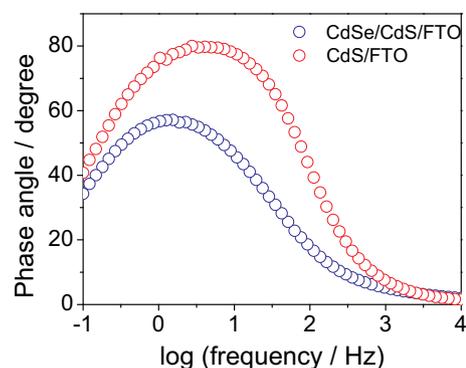


Fig. 5. Bode-phase plots for CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO obtained in Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ aqueous solution.

The electrochemical properties of the CuS/TiO₂/FTO photocathode and CdSe/CdS/FTO photoanode were investigated by electrochemical impedance spectroscopy in a 0.1 mol L⁻¹ KCl solution containing ferricyanide (5 mmol L⁻¹) as redox probe. The electrochemical impedance spectra were carried out from 0.1 Hz to 10⁴ Hz under AC amplitude of 0.01 V. The effect of incidence of the light on the charge transfer resistance of the CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrodes was evaluated in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄.

2.4. Propyl gallate determination in broth samples

In order to evaluate the capability of the self-powered photoelectrochemical cell for the determination of propyl gallate in a food sample was analysed a commercial broth bar from a local supermarket spiked with 20 mg kg⁻¹ of propyl gallate. The treatment of the samples was performed adapting the procedure presented in reference [39]. Briefly, the solid sample was mixed with aid a mortar and pestle, it was transferred to a 50 mL graduated cylinder and 50.0 mL of 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution of pH 7.0 was added to the powder. The mixture was sonicated for 10 min in the ultrasonic, it was led to centrifugation at 3500 rpm for 15 min, and the extract was filtered before the addition to SPPC.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrodes

Scanning electron microscopy (SEM) analysis and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy of the CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrodes were performed in order to evaluate the microscopic characteristics of the photoelectrodes (Figs. 1 and 2). The SEM images and EDX spectrum of CuS/TiO₂/FTO are presented in Figs. 1(A and B) and 2(A), respectively. The SEM images of the surface of the CuS/TiO₂/FTO photoelectrode present sponge-like micrometric nodules of rough surface constituted of nanometric particles covering the surface of the FTO electrode (Fig. 1(A and B)) and the EDX spectra (Fig. 2(A)) presented the signals of Ti, O, Cu, S, and Cl elements. Cl is from the CuCl₂ salt employed as copper source for the CuS electrodeposition.

The SEM images and EDX spectrum of CdSe/CdS/FTO photoanode are presented in Figs. 1(C and D) and 2(B), respectively. Fig. 1(C) demonstrates a non-compact distribution of grains which can be due to the presence of CdS and CdSe particles. In addition, the agglomeration of grains of different sizes can be seen on the surface of the FTO electrode. The EDX spectrum (Fig. 2(B)) obtained for CdSe/CdS/FTO photoanode presented peaks corresponding to Cd, Se, S, O, Sn, and Cl. The presence of the oxygen and tin peaks in the spectrum is due to the glass/FTO substrate and the chlorine can be origin at the CdCl₂ salt used for CdS and CdSe electrodeposition. Fig. 1(B) and (D) exhibits the surface

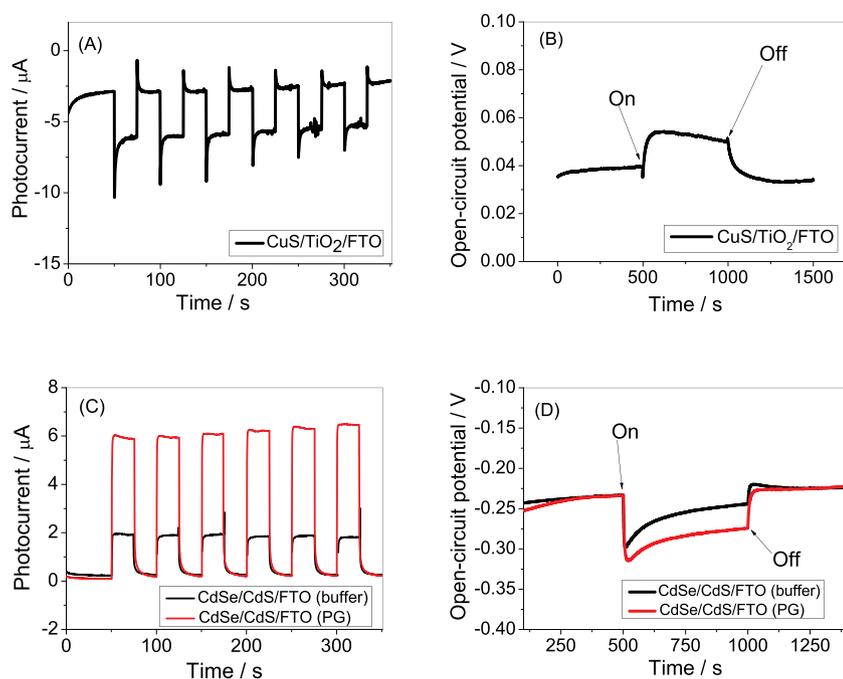


Fig. 6. Photocurrent and open circuit potential for CuS/TiO₂/FTO in absence of propyl gallate (A and B) and photocurrent and open circuit potential (C and D) for CdSe/CdS/FTO under chopped illumination from a LED lamp in presence (red line) and absence (black line) of propyl gallate in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution.

morphology of CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO samples, respectively, at higher magnification.

The CdSe/CdS/FTO photoanode and CuS/TiO₂/FTO photocathode were also investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in order to investigate some electronic properties of these materials. In this sense, the effects of the absence or presence of visible light on the charge transfer resistance of each photoelectrode were evaluated by performing a scanning of the frequency of the applied potential from 10⁴ up to 0.1 Hz for the photocathode and photoanode.

Fig. 3(A) and (B) shows the Nyquist plots obtained for CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrodes in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ performed in the dark and under incidence of light. The profile of the Nyquist plots obtained for CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO were highly dependent of the incidence of the light as can be seen at Fig. 3(A) and (B).

The Nyquist plots were simulated by a Randles equivalent circuit (Fig. 3, red lines) in order to evaluate the charge transfer resistance of the electron transfer (R_{ct}) under dark or incidence of light of the surface of the photoelectrochemical platforms. The charge transfer resistance (R_{ct}) observed for the CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrode in dark were higher than those charge transfer resistance obtained for the photoelectrode under incidence of light since the diameter of the semicircle arc represents the R_{ct} of each photoelectrode. The decrease of the semicircle arc can be a consequence of a more efficient charge transfer and charge separation under incidence of light on the surface of the photoelectrodes [42].

The charge carrier density (N), and the flat band potential (E_{fb}) of the CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrodes under dark condition and at a fixed frequency (100 Hz) were also evaluated by measuring the electrochemical capacitance of the photoelectrodes/electrolyte interface as a function of the applied potential.

The Mott-Schottky analysis for the photocathode and photoanode was performed according to the following equation (Mott-Schottky equation) (Fig. 4) [43,44]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \frac{2}{Ne\epsilon_0\epsilon} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

where, C_{SC} is the space charge capacitance specific capacitance, E_{fb} is

the flat band potential, k is the Boltzmann constant, N is the donor carrier density, ϵ_0 is the vacuum permittivity, T is the temperature, ϵ is the relative permittivity of the semiconductor and e is the electron charge.

Fig. 4(A) shows the Mott-Schottky plots for TiO₂/FTO and CuS/TiO₂/FTO. As can be seen, the electrodeposition of CuS on the TiO₂ modified FTO resulted in a lower slope of the Mott-Schottky plot compared to the slope of the M-S obtained for TiO₂/FTO. The comparison of the slopes of the M-T plot of CuS/TiO₂/FTO and TiO₂/FTO indicates that the carrier density of the CuS/TiO₂/FTO was 1.20 times higher than the carrier density of TiO₂/FTO.

The capacitance of the CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrochemical platforms were also evaluated and the Mott-Schottky plots for both platforms presented positive slopes suggesting that the CuS/TiO₂/FTO and TiO₂/FTO are n-type semiconductors (Fig. 4(B)). The slope of the Mott-Schottky plot of CdSe/CdS/FTO was about 18-fold higher than the slope of the M-S plot obtained for CdS/FTO, which can be due to a higher carrier density in CdSe/CdS/FTO.

The flat band potential for CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO were also determined from E_0 , the point of intersection of a C^{-2} vs E plot. The flat band potentials obtained for CdSe/CdS/FTO and CdS/FTO were -0.8 V and -0.4 V vs Ag/AgCl_{sat}, respectively. The carrier concentration of the CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO were evaluated by using the following equation [45]:

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{dE}{d(C^{-2})} \right) = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{1}{S_{MS}} \right) \quad (2)$$

where S_{MS} is the slope of the Mott-Schottky plot.

Bode phase measurements to CdSe/CdS/FTO and CdS/FTO were performed to estimate the electron lifetime (τ_e) in the conduction band of each material (Fig. 5) according to the following equation [46]:

$$\tau_e = \frac{1}{(2\pi f_{max})} \quad (3)$$

where f_{max} is the maximum frequency in the Bode phase plots. The values of maximum frequency for CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrode were 4.08 Hz and 1.26 Hz, such as the electron lifetimes to CdS/FTO and CdSe/CdS/FTO were 39 ms and 126 ms, respectively.

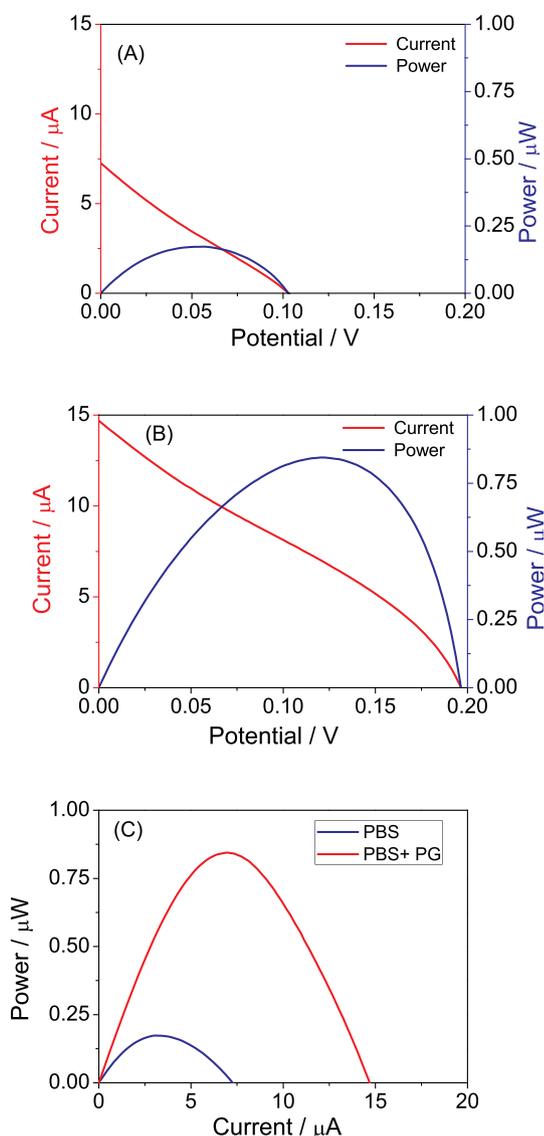


Fig. 7. P-V (blue line) and I-V (red line) curves obtained for self-powered photoelectrochemical cell in (A) absence and (B) presence of propyl gallate in 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution. (C) Power density vs current density curves for self-powered sensor in absence (blue line) and presence (red line) of propyl gallate in 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution.

3.2. Photoelectrochemical characterization of the self-powered photoelectrochemical system

The photocurrent and the open circuit voltage of the photoanode and photocathode were monitored in order to investigate the photoelectrochemical response of the photoelectrodes. Each photoelectrode was mounted in a three-electrode electrochemical cell as working electrode to the measurements of the photocurrent and photovoltage. The photocurrent was monitored by amperometry and the CdSe/CdS/FTO and CuS/TiO₂/FTO photoelectrodes were biased at 0 V vs Ag/AgCl_{sat} reference electrode. The three-electrode electrochemical cell was mounted in a box to control the incidence of light on the surface of each photoelectrode.

The CuS/TiO₂/FTO photoelectrode showed cathodic photocurrent and an increase of the open circuit voltage under incidence of light from the LED as can be seen in Fig. 6(A) and (B), which can be result of the oxygen molecules photoelectrochemical reduction. The photocurrent shows a sharp decrease under incidence of the light on the surface of the photoelectrode and rapidly increases when the LED lamp is turned

off demonstrating the efficient and reversible separation of photo-induced charges. Thus, the CuS/TiO₂/FTO platform was chosen to be the photocathode of the two-compartment photoelectrochemical cell.

The time-dependence of the photocurrent and open circuit voltage of the CdSe/CdS/FTO photoelectrode is presented in Fig. 6(C) and (D). As can be observed, the CdSe/CdS/FTO presented an anodic photocurrent and a decrease of the open circuit potential upon incidence of light. The red line of Fig. 6(C) shows the effect of propyl gallate (PG) on the anodic photocurrent of the CdSe/CdS/FTO photoelectrochemical sensor. As can be seen, the photocurrent of the CdSe/CdS/FTO photoelectrochemical sensor increases and the open circuit potential has decreased under the addition of the PG to the electrolyte (phosphate buffer solution) indicating the high sensitivity of the platform to the presence of the analyte.

3.3. Photoelectrochemical performance of the SPPS to PG

The performance of the CuS/TiO₂/FTO and CdSe/CdS/FTO photoelectrodes was evaluated for the propyl gallate determination in a two-compartment photoelectrochemical cell. The self-powered photoelectrochemical cell was constructed by using two plastic cuvettes with orifices of about 0.5 cm^2 . The orifices of the cuvettes were aligned and separated by commercial polyester based fabric. The CuS/TiO₂/FTO operated as photocathode and the compartment containing CdSe/CdS/FTO photoelectrode received the PG to operate as photoanode.

Thus, the dependence of cell current (I-V curves) and cell power (P-V curves) on the output voltage as well as the dependence of the cell power on the cell current (P-I curves) for the SPPS were investigated in the absence and presence of PG in order to evaluate the capability of the photoanode to oxidize PG exploiting the capability of the photocathode to the photocatalysis of the reduction of dissolved oxygen in the cathodic compartment. As can be seen in Fig. 7, the open-circuit potential, the cell current, and the output power of the proposed self-powered photoelectrochemical cell increased in the presence of propyl gallate indicating the high capability of the proposed self-powered system to discriminate additions of PG and Fig. 8 shows a proposed mechanism for the photoelectrochemical reactions involved in PG detection on the CdSe/CdS/FTO photoanode.

The electroanalytical performance of the self-powered system to propyl gallate determinations was evaluated by monitoring the photocurrent of the cell for different concentrations of propyl gallate. The inset of Fig. 9 shows the chopped photocurrent recorded at a bias potential of 0.0 V vs Ar/AgCl_(sat). The measurement of the photocurrent was performed to several concentrations of PG using the CdSe/CdS/FTO photoelectrochemical sensor as the detector. As can be seen, the photocurrent increased with the increasing concentration of PG, which indicates the feasibility of the proposed sensor to PG detection.

The photocurrent intensity ($\Delta I = I - I_0$) increased with increasing concentration of PG ranging from 10 to $400 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 9). Blank values were performed in PBS (pH 7.0) without PG. The regression equation was $\Delta I/nA = 2.53 [\text{PG}/\mu\text{mol L}^{-1}] + 13.86$ with a regression coefficient of 0.996, where I_0 and I were the photocurrent of the SPPC in the absence and presence of PG, respectively.

In order to compare the analytical performance of the proposed self-powered sensor for propyl gallate to some analytical methods previously reported [47–53], the limit of detection, sensitivity and linear response range are presented in Table 1. Despite the linear response range and limit of detection of the proposed self-powered sensor for propyl gallate become broad and higher, respectively, of some of the best values obtained in previously published works, the proposed SPPC does not require an external power supply, peristaltic pumps, extraction steps, elution methods, co-reactants, or pre-concentration steps. In addition, the presented methodology is the first self-driven sensor for propyl gallate detection.

The stability of the response of the SPPS was evaluated under optimized conditions. In this sense, the response of the SPPC for PG by

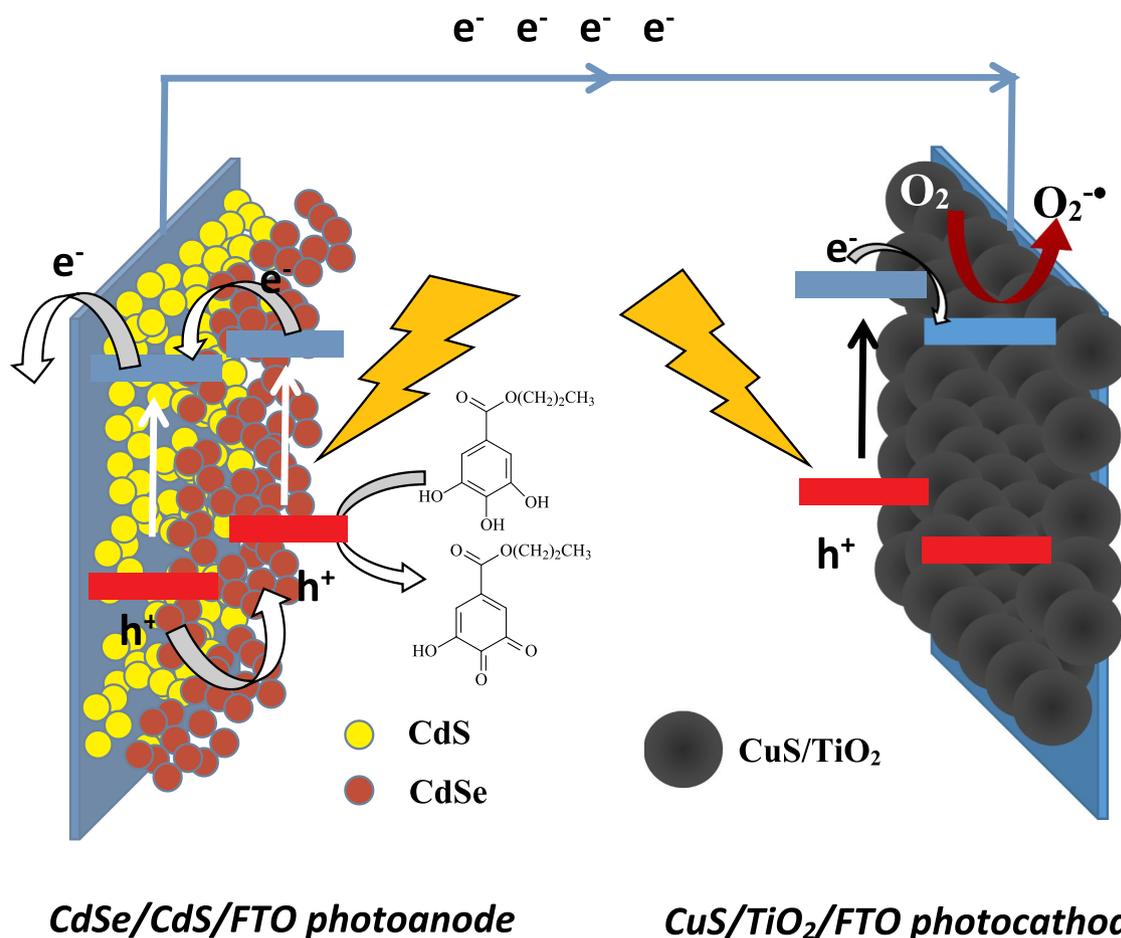


Fig. 8. Proposed schematic representation of the self-powered photoelectrochemical sensor processes based on the CdS/CdSe/FTO photoanode and CuS/TiO₂/FTO photocathode.

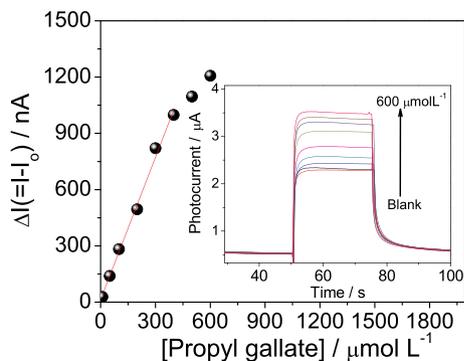


Fig. 9. Analytical curve obtained for several concentrations of propyl gallate in the self-powered photoelectrochemical cell. Insert: Amperograms obtained using the SPPC in the presence of different concentrations of propyl gallate (0, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, and 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer, pH 7.0.

using the same modified photoelectrodes was evaluated after different storage times of the photoelectrodes. The modified photoelectrodes were stored under the environment temperature for 30 days and the measurement of the photocurrent was performed once each week. The response of the SPPS presented small change indicating that the photoelectrodes have good stability.

The interference of some metabolites of propyl gallate such as pyrogallol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone were also

investigated. These compounds have not produced significant changes on photocurrent response of the cell to PG at 1/1 ratio of foreign species/propyl gallate. Thus, these results demonstrated that the self-powered photoelectrochemical sensor has a good selectivity, which can be attributed to the higher number of hydroxyl groups and lower steric hindrance in PG compared to other tested compounds.

The determination of propyl gallate in a broth sample was carried out to evaluate the performance of the self-powered photoelectrochemical sensor for practical quantification of the analyte of interest. The broth sample was spiked with 20 mg kg^{-1} , the measurements were performed by standard addition method, and the accuracy of the method was examined by recovery experiments. The sample was analysed measuring the photocurrent of the SPPC in absence and presence of the analyte. The results obtained from the spiked sample yielded a value of 19.07 mg kg^{-1} which produces a recovery of about 95.35%. As can be seen, the proposed self-powered photoelectrochemical sensor presented a good recovery value indicating a good accuracy for the proposed method.

4. Conclusions

This work describes the first system for propyl gallate determination exploiting light from a LED lamp as excitation source while the photocurrent of the cell is monitored as a function of the PG concentration. Thus, the self-powered photoelectrochemical cell exploits the energy from a light emitting diode to produce power which is proportional to the PG concentration. The photoelectrochemical cell showed a broad linear response range with a low limit of detection to PG determination. Therefore, the proposed sensor presents a novel perspective in

Table 1

Comparison of some materials and methods for the determination of propyl gallate to the present work.

Method/materials	Linear range	LOD	Ref.
Voltammetry based on a cylindrical carbon fiber microelectrodes modified with poly(3-methylthiophene)	1–10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 10–100 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[47]
Fluorescence analysis based on fluorescence quenching property of organic molybdate complex (OMC) formed by the specific reaction between MoO_4^{2-} and PG to g-C ₃ N ₄ nanosheets	0.5–200 $\mu\text{g/mL}$	0.11 $\mu\text{g/mL}$	[36]
Fluorescence method based on the CdSe/ZnS fluorescence quenching as a result of formation of host-guest inclusion complexes between propyl gallate and β -cyclodextrin coating quantum dots	5–148 mg L^{-1}	63 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[48]
Linear sweep voltammetry with a gold disc electrode as the working electrode	0.39–1.42 $\mu\text{g cm}^{-3}$	0.39 $\mu\text{g cm}^{-3}$	[49]
Solid phase spectrophotometry	0.2–4 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0.071 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[50]
Composite graphite–Teflon–tyrosinase biosensor for the determination of propyl gallate	8.0×10^{-6} – 2.0×10^{-4} mol L^{-1} 4.0×10^{-6} – 1.0×10^{-4} mol L^{-1}	1.3×10^{-6} mol L^{-1} 1.2×10^{-6} mol L^{-1}	[51]
Graphite–Teflon composite amperometric tyrosinase biosensor for the determination of the food additive propyl gallate	(8.0–200) $\times 10^{-6}$ mol L^{-1} (2.0–100) $\times 10^{-6}$ mol L^{-1}	1.1×10^{-6} mol L^{-1} 0.9×10^{-7} mol L^{-1}	[39]
Chemiluminescence (CL) method based on the enhancing effect of PG on the CL signal of 2-phenyl-4,5-di-(2-furyl)-1H-imidazole and $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.05–8 $\mu\text{g/mL}$	0.036 $\mu\text{g/mL}$	[52]
Self-powered photoelectrochemical sensor based on CdSe/CdS/FTO as photoanode and CuS/TiO ₂ /FTO photocathode.	10–400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 2.12–84,88 $\mu\text{g/mL}$ (1.0–40) $\times 10^{-5}$ mol L^{-1}	1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0.21 $\mu\text{g/mL}$ 1.0×10^{-6} mol L^{-1}	This work

comparison to previously published methods for the determination of propyl gallate since it can drive the chemical reaction without demand of an external power supply to oxidize the analyte.

Acknowledgements

The authors are grateful to Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão - Brasil (FAPEMA) (PRONEM-00155/16; UNIVERSAL-00927/16; UNIVERSAL-01194/17), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) (303525/2016-9; 421139/2016-1; 305680/2015-3; 426337/2016-6), and Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica - Brasil (465389/2014-7) for financial support. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. The authors are grateful to the Microscopy Center/UFMG by the SEM images.

References

- [1] J. Wang, Q. Xu, W.W. Xia, Y. Shu, D. Jin, Y. Zang, X. Hu, High sensitive visible light photoelectrochemical sensor based on in-situ prepared exible Sn_3O_4 nanosheets and molecularly imprinted polymers, *Sensors Actuators B Chem.* 271 (2018) 215–224, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.098>.
- [2] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001) 338–344, <https://doi.org/10.1038/35104607>.
- [3] Z. Zhao-Xia, Z. Chang-Zhi, Progress of photoelectrochemical analysis and sensor, *Chin. J. Anal. Chem.* 41 (2013) 436–444, [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(13\)60637-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(13)60637-4).
- [4] Z. Yue, F. Lisdar, W.J. Parak, S.G. Hickey, L. Tu, N. Sabir, D. Dorfs, N.C. Bigall, Quantum-dot-based photoelectrochemical sensors for chemical and biological detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 2800–2814 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am3028662>.
- [5] W.-W. Zhao, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Photoelectrochemical aptasensing, *Trends Anal. Chem.* 82 (2016) 307–315, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.020>.
- [6] W.-W. Zhao, M. Xiong, X.-R. Li, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Photoelectrochemical bioanalysis: a mini review, *Electrochem. Commun.* 38 (2014) 40–43, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.10.035>.
- [7] A. Devadoss, P. Sudhagar, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, Photoelectrochemical biosensors: new insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 24 (2015) 43–63, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.002>.
- [8] T.S. Metzger, C.G. Chandaluri, R. Tel-Vered, R. Shenhar, I. Willner, Donor/acceptor-modified electrodes for photoelectrochemical and photobioelectrochemical applications, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 7148–7155, <https://doi.org/10.1002/adfm.201602790>.
- [9] S. Yotsumoto Neto, R.C.S. Luz, F.S. Damos, Visible LED light photoelectrochemical sensor for detection of L-Dopa based on oxygen reduction on TiO₂ sensitized with iron phthalocyanine, *Electrochem. Commun.* 62 (2016) 1–4, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.018>.
- [10] Y. Yang, K. Yan, J. Zhang, Dual non-enzymatic glucose sensing on Ni(OH)₂/TiO₂ photoanode under visible light illumination, *Electrochim. Acta* 228 (2017) 28–35, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.050>.
- [11] W.-X. Dai, L. Zhang, W.-W. Zhao, X.-D. Yu, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Hybrid PbS

- quantum dot/nanoporous NiO film nanostructure: preparation, characterization, and application for a self-powered cathodic photoelectrochemical biosensor, *Anal. Chem.* 89 (2017) 8070–8078 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.7b01557>.
- [12] Y. Wang, L. Zhang, K. Cui, C. Xu, Hao Li, H. Liu, J. Yu, Solar driven electrochromic photoelectrochemical fuel cells for simultaneous energy conversion, storage and self-powered sensing, *Nanoscale* 10 (2018) 3421–3428, <https://doi.org/10.1038/srep33400>.
- [13] K. Yan, Y. Yang, O.K. Okoth, L. Cheng, J. Zhang, Visible-light induced self-powered sensing platform based on a photofuel cell, *Anal. Chem.* 88 (2016) 6140–6144 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.6b01600>.
- [14] Z. Kang, X. Yan, Y. Wang, Y. Zhao, Z. Bai, Y. Liu, K. Zhao, S. Cao, Y. Zhang, Self-powered photoelectrochemical biosensing platform based on Au NPs@ZnO nanorods array, *Nano Res.* February 9 (2016) 344–352 <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-015-0913-9>.
- [15] B. Peng, L. Tang, G. Zeng, S. Fang, X. Ouyang, B. Long, Y. Zhou, Y. Deng, Y. Liu, J. Wang, Self-powered photoelectrochemical aptasensor based on phosphorus doped porous ultrathin g-C₃N₄ nanosheets enhanced by surface plasmon resonance effect, *Biosens. Bioelectron.* 121 (2018) 19–26, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.08.042>.
- [16] G.-C. Fan, L. Ma, S. Jayachandran, Z. Li, X. Luo, Separating photoanode from recognition events: toward a general strategy for a self-powered photoelectrochemical immunoassay with both high sensitivity and anti-interference capabilities, *Chem. Commun.* 54 (2018) 7062–7065, <https://doi.org/10.1039/C8CC02627K>.
- [17] F.G.S. Silva, G.K.C. Santos, S. Yotsumoto-Neto, R.C.S. Luz, F.S. Damos, Self-powered sensor for tannic acid exploiting visible LED light as excitation source, *Electrochim. Acta* 274 (2018) 67–73, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.049>.
- [18] G.K.C. Santos, F.G.S. Silva, S. Yotsumoto-Neto, W.T.P. Santos, R.C.S. Luz, F.S. Damos, Self-powered photoelectrochemical sensor for gallic acid exploiting a CdSe/ZnS core-shell quantum dot sensitized TiO₂ as photoanode, *Electroanalysis* 30 (2018) 1750–1756, <https://doi.org/10.1002/elan.201800133>.
- [19] K. Yan, Y. Yang, Y. Zhu, J. Zhang, Highly selective self-powered sensing platform for p-nitrophenol detection constructed with a photocathode-based photocatalytic fuel cell, *Anal. Chem.* 89 (2017) 8599–8603, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02402>.
- [20] K. Yan, Y. Yang, J. Zhang, A self-powered sensor based on molecularly imprinted-polymer-coupled graphitic carbon nitride photoanode for selective detection of bisphenol A, *Sensors Actuators B* 259 (2018) 394–401, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.075>.
- [21] K. Yan, Y. Zhu, W. Ji, F. Chen, J. Zhang, Visible light-driven membraneless photocatalytic fuel cell toward self-powered aptasensing of PCB77, *Anal. Chem.* 90 (2018) 9662–9666, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02302>.
- [22] T.L. Thompson, J.T. Yates, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4428–4453 <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr050172k>.
- [23] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 1 (2000) 1–21, [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [24] C. Dette, M.A. Pezef-Osorio, C.S. Kley, P. Punke, C.E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S.J. Jung, K. Kern, TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region, *Nano Lett.* 14 (2014) 6533–6538 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl503131i>.
- [25] V. Etacheri, C.D. Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 25 (2015) 1–29, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- [26] M. Chandra, K. Bhunia, D. Pradhan, Controlled synthesis of CuS/TiO₂ heterostructured nanocomposites for enhanced photocatalytic hydrogen generation through water splitting, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 4524–4533 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b00283>.

- [27] K.D. Yuan, J.J. Wu, M.L. Liu, L.L. Zhang, F.F. Xu, L.D. Chen, F.Q. Huang, Fabrication and microstructure of p-type transparent conducting CuS thin film and its application in dye-sensitized solar cell, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 132106, <https://doi.org/10.1063/1.2991441>.
- [28] Q. Wang, N. An, Y. Ban, H. Hang, J. Li, X. Lu, Y. Liu, F. Wang, Z. Li, Z. Lei, High photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution using the photocatalysts CuS/TiO₂, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 10739–10745, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.131>.
- [29] S. Jia, X. Li, B. Zhang, J. Yang, S. Zhang, S. Li, Z. Zhang, TiO₂/CuS heterostructure nanowire array photoanodes toward water T oxidation: the role of CuS, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 829–837, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.003>.
- [30] A. Pareek, P. Paik, J. Joardar, K. Murugan, P.H. Borse, Fabrication of conducting polymer modified CdS photoanodes for photoelectrochemical cell, *Thin Solid Films* 661 (2018) 84–91, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.020>.
- [31] D. Cung, T. Nguyen, L. Zhu, Q. Zhang, K.Y. Cho, W.-C. Oh, A new synergetic mesoporous silica combined to CdSe-graphene nanocomposite for dye degradation and hydrogen evolution in visible light, *Mater. Res. Bull.* 107 (2018) 14–27, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.006>.
- [32] A.A. Ojo, I.M. Dharmadasa, Investigation of electronic quality of electrodeposited cadmium sulphide layers from thiourea precursor for use in large area electronics, *Mater. Chem. Phys.* 180 (2016) 14–28, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.006>.
- [33] S. Yotsumoto-Neto, D.E.P. Souto, H.M. Andrade, R.C.S. Luz, L.T. Kubota, F.S. Damos, Visible LED light driven photoelectroanalytical detection of antibodies of visceral leishmaniasis based on electrodeposited CdS film sensitized with Au nanoparticles, *Sensors Actuators B Chem.* 256 (2018) 682–690, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.202>.
- [34] T.O. Monteiro, A.A. Tanaka, F.S. Damos, R.C.S. Luz, Photoelectrochemical determination of tert-butylhydroquinone in edible oil samples employing CdSe/ZnS quantum dots and LiTCNE, *Food Chem.* 227 (2017) 16–21, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.089>.
- [35] A.E. Vikraman, Z. Rasheed, L. Rajith, L.A. Lonappan, G.K. Krishnapillai, MWCNT-modified gold electrode sensor for the determination of propyl gallate in vegetable oils, *Food Anal. Methods* 6 (2013) 775–780, <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9485-4>.
- [36] X. Yue, L. Liu, Z. Li, Q. Yang, W. Zhu, W. Zhang, J. Wang, Highly specific and sensitive determination of propyl gallate in food by a novel fluorescence sensor, *Food Chem.* 256 (2018) 45–52, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.108>.
- [37] L. Xiu-Qin, J. Chao, S. Yan-Yan, Y. Min-Li, C. Xiao-Gang, Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS, *Food Chem.* 113 (2009) 692–700, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.072>.
- [38] U. Viplava Prasad, T.E. Divakar, K. Hariprasad, C.S.P. Sastry, Spectrophotometric determination of some antioxidants in oils and fats, *Food Chem.* 25 (1987) 159–164, [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(87\)90065-3](https://doi.org/10.1016/0308-8146(87)90065-3).
- [39] M.D. Morales, M.C. González, A.J. Reviejo, J.M. Pingarrón, A composite amperometric tyrosinase biosensor for the determination of the additive propyl gallate in foodstuffs, *Microchem. J.* 80 (2005) 71–78, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.023>.
- [40] Q. Lan, Q. Li, X. Zhang, Z. Chen, A novel electrochemiluminescence system of CuS film and K₂S₂O₈ for determination of crystal violet, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 216–221, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.008>.
- [41] A.M. Kressin, V.V. Doan, J.D. Klein, M.J. Sailor, Synthesis of stoichiometric cadmium selenide films via sequential monolayer electrodeposition, *Chem. Mater.* 3 (1991) 1015–1020 <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm00018a014>.
- [42] Y. Wang, W. Chu, S. Wang, Z. Li, Y. Zeng, S. Yan, Y. Sun, Simple synthesis and photoelectrochemical characterizations of polythiophene/Pd/TiO₂ composite microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 20197–20204 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am505720a>.
- [43] F. Cardon, W.P. Gomes, On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 11 (1978) L63–L67 <http://iopscience.iop.org/ez14.periodicos.capes.gov.br/article/10.1088/0022-3727/11/4/003/pdf>.
- [44] Z. Han, M. Luo, L. Chen, J. Chen, C. Li, A photoelectrochemical immunosensor for detection of α -fetoprotein based on Au-ZnO flower-rod heterostructures, *Appl. Surf. Sci.* 402 (2017) 429–435, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.137>.
- [45] Z. Zhang, L. Zhang, M.N. Hedhili, H. Zhang, P. Wang, Plasmonic gold nanocrystals coupled with photonic crystal seamlessly on TiO₂ nanotube photoelectrodes for efficient visible light photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 13 (2012) 14–20 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl3029202>.
- [46] U. Shaislamov, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, W. Chun, H.-J. Lee, Facile fabrication and photoelectrochemical properties of a CuO nanorod photocathode with a ZnO nanobranched protective layer, *RSC Adv.* 6 (2016) 103049–103056, <https://doi.org/10.1039/C6RA18832J>.
- [47] L. Agui, M.A. Lopez-Huertás, P. Yanez-Sedeno, J.M. Pingarrón, Voltammetric behavior of poly(3-methylthiophen)-coated cylindrical carbon fibre microelectrodes: electrochemical oxidation of the antioxidant propyl gallate, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 141–148, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(96\)04685-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(96)04685-2).
- [48] K. Dwiecki, Ł. Tomczyk, M. Nogala-Kalucka, K. Polewski, Novel method of propyl gallate determination in rapeseed oil using CdSe/ZnS quantum dots, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118 (2016) 1788–1794, <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500453>.
- [49] M. Tomášková, J. Chýlková, R. Šelešovská, L. Janíková, Voltammetric method for rapid determination of propyl gallate and its application for monitoring of biofuels quality, *Monatsh. Chem.* 148 (2017) 457, <https://doi.org/10.1007/s00706-016-1860-1>.
- [50] M.A. Morosanova, E.I. Morosanova, A silica-titania sensor material prepared by cetylpyridinium chloride assisted sol-gel synthesis for solid phase spectrophotometric and visual test determination of propyl gallate in food samples, *Anal. Methods* 8 (2016) 8092–8098, <https://doi.org/10.1039/C6AY02473D>.
- [51] M.D. Morales, M.C. González, B. Serra, A.J. Reviejo, J.M. Pingarrón, Composite amperometric tyrosinase biosensors for the determination of the additive propyl gallate in a reversed micellar medium, *Sensors Actuators B Chem.* 106 (2005) 572–579, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.023>.
- [52] J. Kang, L. Han, Z. Chen, J. Shen, J. Nan, Y. Zhang, Sensitized chemiluminescence of 2-phenyl-4,5-di(2-furyl)-1H-imidazole/K₃Fe(CN)₆/propyl gallate system combining with solid-phase extraction for the determination of propyl gallate in edible oil, *Food Chem.* 159 (2014) 445–450, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.042>.
- [53] Y. He, S. Xu, M. Deng, D. Yang, F. Chen, Determination of propyl gallate in edible oil by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection, *J. Instr. Sci. Technol.* 45 (2017) 404–411, <https://doi.org/10.1080/10739149.2016.1263963>.