



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE  
E BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE**



**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS  
AUTOALIMENTADOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO**

**FERNANDA GABRIELLE SOARES DA SILVA**

**São Luís - MA**

**Junho/2021**

**FERNANDA GABRIELLE SOARES DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS  
AUTOALIMENTADOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na UFMA, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. FLÁVIO SANTOS DAMOS.

**São Luís - MA**

**Junho/2021**

**FERNANDA GABRIELLE SOARES DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS  
AUTOALIMENTADOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na UFMA, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. FLÁVIO SANTOS DAMOS.

**Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Flávio Santos Damos  
Departamento de Química - UFMA  
Presidente da Banca

---

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz  
Departamento de Química - UFU  
Examinador 1 – Externo

---

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley  
Departamento de Química - UEL  
Examinador 2 – Externo

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Quintino da Rocha  
Departamento de Química - UFMA  
Examinador 3 – Interno

---

Prof. Dr. Cícero Welligton Brito Bezerra  
Departamento de Química – UFMA  
Examinador 4 – Interno

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

Silva, Fernanda Gabrielle Soares da.

Desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos autoalimentados para determinação de ácido tânico /  
Fernanda Gabrielle Soares da Silva. - 2021.

116 f.

Orientador(a): Flávio Santos Damos.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede -  
Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia  
Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,  
2021.

1. Ácido Tânico. 2. Fotoeletroquímica. 3. Sensores.  
I. Damos, Flávio Santos. II. Título.

**Aos meus pais**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por seu amor imenso e misericórdioso.

Ao meu orientador Prof.<sup>o</sup> Flávio Santos Damos, pela dedicação, oportunidades, apoio e orientação durante a execução deste trabalho. Agradeço pela atenciosa e amigável forma de orientar.

À Prof.<sup>a</sup> Rita de Cássia Silva Luz, pelo acolhimento, ensinamentos e contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amados pais, por tudo o que sou, pelo amor e dedicação a mim fornecidos. Em especial àquela a quem tenho a honra de chamar de mãe.

Aos meus irmãos, em especial à Mariana, minha fonte de esperança e força.

Ao meu amado Jardel, por seu amor, cumplicidade, companheirismo e dedicação durante esses anos e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus colegas do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), que sempre me auxiliaram com todo o carinho e paciência, em especial a Andreia Rodrigues, Greicy Kelly e Sakae Yotsumoto, os quais contribuíram significativamente para a realização deste.

À Central Analítica de Química, ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância e à Central Analítica de Materiais, todos da UFMA, pelas análises realizadas.

À Universidade Federal do Maranhão por me capacitar.

À FAPEMA, pelo apoio financeiro durante o período de realização do Doutorado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Pra tudo tem um jeito, e se não teve jeito  
Ainda não chegou ao fim”  
(Leite, Rodrigo; Meriti, Serginho; Clareou, 2016)

SILVA, Fernanda Gabrielle Soares da. **Desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos autoalimentados para determinação de ácido tânico**. 2021. 116 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

## RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de dois sistemas fotoeletroquímicos para a determinação do ácido tânico (AT) uma vez que o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de detectar e quantificar essa substância torna-se imprescindível. As células autoalimentadas foram compostas por fotoânodo e fotocátodo separados em duas câmaras para gerar potência de saída de adequada incidência sob luz de lâmpada comercial LED com emissão no visível de forma a permitir o processo de detecção de AT. A construção dos sensores fotoeletroquímicos foi realizada mediante o preparo de materiais fotoativos à base de óxidos e calcogenetos (óxido de zinco, óxido de titânio, óxido de cobre, sulfeto de cobre e sulfeto de cádmio) através das técnicas de eletrodeposição, deposição química e o método de impressão de material sobre eletrodos de vidro cobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) conhecido como “*doctor blade*”. O primeiro trabalho trata-se de um sistema fotoeletroquímico autoalimentado baseado em um fotoânodo de CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e um fotocátodo de CuS/FTO para a determinação de AT. Sob condições otimizadas, o sistema fotoeletroquímico apresentou faixa de resposta linear para AT de 10 µmol L<sup>-1</sup> até 500 µmol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de 5 µmol L<sup>-1</sup>. Os resultados demonstraram também que o sistema construído é uma alternativa promissora para a determinação de AT em amostras de suco de laranja. O segundo trabalho descreve o desenvolvimento de um sistema fotoeletroquímico autoalimentado para a determinação de AT explorando simultaneamente o processo de sensibilização de um fotoânodo de TiO<sub>2</sub>/FTO pelo analito (AT) e um fotocátodo de Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO para redução de água. O princípio da célula fotoeletroquímica autoalimentada baseia-se na redução de água na câmara catódica sobre o fotocátodo Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO enquanto o AT é oxidado na câmara anódica de forma a gerar uma potência de saída na célula que depende da concentração de AT no compartimento anódico. Sob condições otimizadas, a célula apresentou ampla faixa de resposta linear para AT de 1 µmol L<sup>-1</sup> até 500 µmol L<sup>-1</sup>, demonstrando que a capacidade do sistema proposto de gerar energia pode ser modulada pela concentração de AT. Sendo assim, os sistemas desenvolvidos demonstraram serem metodologias de baixo custo, de fácil operação, sensíveis e seletivas para a determinação de AT sem a necessidade de uma fonte de alimentação externa para oxidar o analito.

**Palavras-Chave:** *Ácido Tânico, Fotoeletroquímica, Sensores.*



SILVA, Fernanda Gabrielle Soares da. **Desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos autoalimentados para determinação de ácido tânico**. 2021. 116 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

### ABSTRACT

The present work describes the development of two photoelectrochemical systems for the determination of tannic acid (TA) since the development of analytical methods capable of detecting and quantifying this substance becomes essential. The self-powered cells were composed of a photoanode and a photocathode separated in two chambers to generate output power with adequate incidence of visible light from a commercial LED lamp in order to allow the TA detection process. The construction of photoelectrochemical sensors was carried out by preparing photoactive materials based on oxides and chalcogenides (zinc oxide, titanium oxide, copper oxide, copper sulfide and cadmium sulfide) through the techniques of electrodeposition, chemical deposition and the method of printing material onto glass electrodes covered with fluorine-doped tin oxide (FTO) known as “doctor blade”. The first work is a self-powered photoelectrochemical system based on a CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and a CuS/FTO photocathode for the determination of TA. Under optimized conditions, the photoelectrochemical system showed a linear response range for TA from 10 µmol L<sup>-1</sup> to 500 µmol L<sup>-1</sup> and a detection limit of 5 µmol L<sup>-1</sup>. The results also showed that the constructed system is a promising alternative for the determination of TA in orange juice samples. The second work describes the development of a self-powered photoelectrochemical system for the determination of TA, exploring simultaneously the process of sensitization of a TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode by the analyte (TA) and a Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode for water reduction. The principle of the self-powered photoelectrochemical cell is based on the reduction of water in the cathode chamber over the Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode while the TA is oxidized in the anode chamber in order to generate an output power in the cell that depends on the concentration of TA in the compartment anodic. Under optimized conditions, the cell showed a wide range of linear response for TA from 1 µmol L<sup>-1</sup> to 500 µmol L<sup>-1</sup>, demonstrating that the capacity of the proposed system to generate energy can be modulated by the concentration of TA. Thus, the developed systems proved to be low cost, easy to operate, sensitive and selective methodologies for the determination of TA without the need for an external power source to oxidize the analyte.

**Keywords:** *Tannic Acid, Photoelectrochemistry, Sensors.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química do ácido tânico.....	20
<b>Figura 2.</b> Orbitais eletrônicos e formação do par $e^-/h^+$ em uma molécula após a absorção de luz.....	24
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de geração de fotocorrentes anódica (A) e catódica (B).....	25
<b>Figura 4.</b> Ilustração do funcionamento de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados baseado no emprego simultâneo de fotoânodo e fotocátodo.....	26
<b>Figura 5.</b> Esquema da obtenção do CdS/TiO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figura 6.</b> Esquema da modificação do FTO com CdS/TiO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figura 7.</b> Esquema de trabalho utilizando sistema fotoeletroquímico autoalimentado.....	40
<b>Figura 8.</b> Imagens do MEV e do EDS para CdS (A, C e E) e para CdS/TiO <sub>2</sub> (B, D e F).....	44
<b>Figura 9.</b> Difractogramas de Raios X obtidos para TiO <sub>2</sub> (A), CdS (B) e CdS/TiO <sub>2</sub> (C).....	46
<b>Figura 10.</b> Espectros Raman obtidos para CdS e CdS/TiO <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura 11.</b> (A) Espectros FTIR obtidos para CdS e CdS/TiO <sub>2</sub> . (B) Espectro FTIR para CdS na região de número de onda compreendido entre 1900 e 2300 cm <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 12.</b> Espectro FTIR para AT e AT-CdS/TiO <sub>2</sub> .....	50
<b>Figura 13.</b> (A) Diagrama de Nyquist para CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO em solução aquosa 0,005 mol L <sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio em 0, 1 mol L <sup>-1</sup> de KCl obtidos na ausência (círculos pretos) e na presença de luz (triângulos azuis). (B) Diagramas de Nyquist obtidos para TiO <sub>2</sub> /FTO, CdS/FTO e CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO em solução aquosa 0,005 mol L <sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KCl. Medidas obtidas sob à temperatura ambiente (25 °C).....	52
<b>Figura 14.</b> Gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$ vs $E$ ) para CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO e TiO <sub>2</sub> /FTO obtidos em solução aquosa de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 15.</b> Gráfico de Bode-fase para gráficos de CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO (preto) e TiO <sub>2</sub> /FTO (vermelho) obtidos em solução aquosa de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> na presença de luz.....	55
<b>Figura 16.</b> Respostas de fotocorrente do CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO para concentrações de TA de 0 a 1000 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> ( $E_{\text{aplicado}} = 0$ mV) em solução tampão de hepes 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 17.</b> Respostas de fotocorrente do CuS/FTO em solução tampão de hepes 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	57

<b>Figura 18.</b> Comparação da inibição produzida por 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido tânico, pirogalol, BHA, naringina, BHT, ácido úrico, ácido ascórbico, TBHQ e uréia frente ao Hepes.....	58
<b>Figura 19.</b> Estabilidade do fotoânodo CdSTiO <sub>2</sub> /FTO em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de Hepes (pH 6,0).....	58
<b>Figura 20.</b> Potencial de circuito aberto de CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO (A) e CuS/FTO (B) sob iluminação alternada de uma lâmpada LED.....	59
<b>Figura 21.</b> Dependência típica das densidades de potência (azul) e corrente (vermelho) na tensão de operação do sensor fotoeletroquímico autoalimentado em 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (A), 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (B) e 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (C).....	61
<b>Figura 22.</b> Representação esquemática da detecção fotoeletroquímica usando o sensor CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO.....	62
<b>Figura 23.</b> Curvas de densidade de potência versus curvas de densidade de corrente de sensor autoalimentado para diferentes concentrações de ácido tânico em solução tampão hepes 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Inserção: Relação linear entre P <sub>max</sub> e o logaritmo da concentração de ácido tânico.....	63
<b>Figura 24.</b> Dependência típica das densidades de corrente na tensão de operação do sensor fotoeletroquímico autoalimentado em 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ , 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AT em suco de laranja.....	65
<b>Figura 25.</b> Nyquist para AT-sensibilizado/TiO <sub>2</sub> /FTO (A) e Cu <sub>2</sub> O/ZnO/FTO (B) em solução aquosa 0,1 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à temperatura ambiente e circuito potencial aberto sob o escuro (vermelho) e luz (preto).....	67
<b>Figura 26.</b> (A) Gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$ vs $E$ ) para TiO <sub>2</sub> /FTO (vermelho) e gráfico de TiO <sub>2</sub> /FTO sensibilizado por AT (preto) e (B) gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$ vs $E$ ) para ZnO/FTO (preto) e Cu <sub>2</sub> O/ZnO/FTO (vermelho) obtidos em solução aquosa de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	69
<b>Figura 27.</b> (A) Gráficos de Bode-fase para gráficos de TiO <sub>2</sub> /FTO (vermelho) e TiO <sub>2</sub> /FTO sensibilizados para AT (preto) e (B) para ZnO/FTO (vermelho) e Cu <sub>2</sub> O/ZnO/FTO (preto) obtidos em solução aquosa de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 28.</b> Potencial de circuito aberto (A e B) e fotocorrente (C e D) de TiO <sub>2</sub> /FTO sensibilizados a AT (A e C) e Cu <sub>2</sub> O/ZnO/FTO (B e D) sob iluminação alternada de uma lâmpada LED.....	72
<b>Figura 29.</b> Dependência típica das densidades de potência (azul) e corrente (preto) na tensão de operação do sensor fotoeletroquímico autoalimentado em 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (A) e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (B).....	74
<b>Figura 30.</b> Representação esquemática da configuração do sensor fotoeletroquímico autoalimentado baseado no fotoânodo AT/TiO <sub>2</sub> /FTO e no fotocátodo Cu <sub>2</sub> O/ZnO/FTO.....	75

**Figura 31.** Curvas de densidade de potência versus curvas de densidade de corrente de sensor autoalimentado para diferentes concentrações de ácido tânico em solução tampão de fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserção: Relação linear entre P<sub>max</sub> e o logaritmo da concentração de ácido tânico.....76

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Informações estruturais obtidas a partir de difração de raios X em pó e refinamento de Rietveld.....	47
<b>Tabela 2.</b> Principais bandas nos espectros de FTIR de AT e AT-CdS/TiO <sub>2</sub> .....	51
<b>Tabela 3.</b> Comparação de alguns métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos para a determinação do ácido tânico.....	63
<b>Tabela 4.</b> Análise do ácido tânico em uma amostra de suco de laranja.....	64
<b>Tabela 5.</b> Comparação de alguns métodos para a determinação do ácido tânico.....	77
<b>Tabela 6.</b> Análise do ácido tânico em uma amostra de extrato de chá enriquecido.....	78

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	ácido ascórbico
AG	ácido gálico
Ag/AgCl	prata/cloreto de prata
AT	ácido tânico
Au	ouro
BHA	2 e 3-terc-butil-4-hidroxianisol (do inglês, <i>buthylated hydroxyanisole</i> )
BHT	di-terc-butil metil fenol (do inglês, <i>butylated hydroxytoluene</i> )
BR	britton-robinson
CB	banda de condução (do inglês, <i>conduction band</i> )
DP	desvio padrão
DRX	difração de raios x
$E_{fb}$	potencial de banda plana
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
$e^-/h^+$	elétron-lacuna
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
EPA-US	agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (do inglês, <i>environmental protection agency</i> )
FTIR	espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
Hepes	N-(2-hidroxietil)piperazina-N'-(2-ácido etanosulfônico)
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto (do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i> )
LD	limite de detecção
LED	diodo emissor de luz (do inglês, <i>light emitting diode</i> )
LMCT	transferência de carga de ligante para metal
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PBS	solução tampão fosfato
PEC	fotoeletroquímico (do inglês, <i>photoelectrochemical</i> )
Pt	platina
TBHQ	terc-butil-hidroquinona (do inglês, <i>terc butyl hydroquinone</i> )
UV	ultravioleta

VB            banda de valência (do inglês, *valence band*)

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	15
1. INTRODUÇÃO .....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1. Compostos Fenólicos .....	18
2.1.1. <i>Ácido Tânico</i> .....	19
2.1.2. <i>Determinação de Ácido Tânico</i> .....	21
2.1.3. Sensores Eletroquímicos aplicados para detecção de AT .....	22
2.2. Sensores Fotoeletroquímicos .....	23
2.2.1. <i>Sistemas Fotoeletroquímicos Autoalimentados</i> .....	25
CAPÍTULO 2 .....	31
3. OBJETIVOS .....	32
3.1. Objetivo Geral .....	32
3.2. Objetivos Específicos .....	32
CAPÍTULO 3 .....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
4.1. Reagentes e Soluções .....	34
4.1.1. <i>Solução Tampão</i> .....	34
4.2. Construção dos Fotoeletrodos .....	35
4.2.1. <i>Construção do Fotocátodo (CuS/FTO)</i> .....	35
4.2.2. <i>Construção do Fotoânodo (CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO)</i> .....	35
4.2.3. <i>Construção do Fotocátodo (Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO)</i> .....	37
4.2.4. <i>Construção do Fotoânodo (TiO<sub>2</sub>/FTO)</i> .....	37
4.3. Caracterização Eletroquímica dos Materiais .....	38
4.4. Caracterização Morfológica e Espectroscópica do material fotoeletroativo .....	38
4.5. Montagem dos Sistemas e Medidas Fotoeletroquímicas .....	39
4.5.1. <i>Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado</i> .....	39
4.5.2. <i>Preparo da Membrana de Quitosana</i> .....	40
4.6. Preparo das Amostras .....	41
CAPÍTULO 4 .....	42
5.1. Caracterização do Material Fotoeletroativo (CdS/TiO <sub>2</sub> ) .....	43
5.2. Desempenho do Fotoânodo CdS/TiO <sub>2</sub> /FTO .....	56
5.3. Avaliação do Potencial dos Fotoeletrodos no Desenvolvimento de um Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado .....	59
5.4. Desempenho Analítico do Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado .....	60
CAPÍTULO 5 .....	66
6.1. Caracterização dos fotoeletrodos AT/TiO <sub>2</sub> /FTO e Cu <sub>2</sub> O/ZnO/FTO .....	67
6.2. Avaliação do Potencial dos Fotoeletrodos no Desenvolvimento de um Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado .....	72
6.3. Desempenho Analítico do Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado .....	73
CAPÍTULO 6 .....	79
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	80
CAPÍTULO 8 .....	81
REFERÊNCIAS .....	82
ANEXOS .....	99



# **CAPÍTULO 1**

## **CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

## 1. INTRODUÇÃO

O ácido tânico é um polifenol hidrolisável de origem natural (BHALLA et al., 2020; WEBBER, 2017), encontrado em frutas e vegetais sendo altamente utilizado na área médica, veterinária, em fábricas de tingimento e como aditivo alimentar (BHALLA et al., 2020; LI et al., 2020; YILMAZ et al., 2016). Apesar de possuir propriedades antimicrobianas, antimutagênicas, atividades adstringentes, diuréticas, anti-inflamatórias e efeito antioxidante (ORLOWSKI et al., 2016; LI et al., 2020; PIOVESAN, 2020; YAN et al., 2019), o ácido tânico tem sido considerado um composto tóxico para os microrganismos aquáticos (BHALLA et al., 2020; LI et al., 2017; YILMAZ et al., 2016) e sua ingestão excessiva pode causar dor abdominal, diarreia, distúrbios e até levar a morte (LI et al., 2020; YANG, H et al., 2019). Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de detectar e quantificar essa substância torna-se imprescindível.

Entre os métodos mais utilizados para a determinação do ácido tânico, destacam-se colorimetria (DEWI; RATNAWATI; PURWASIH, 2014), fluorimetria (YANG, H et al., 2019; YANG, P et al., 2019), espalhamento de Rayleigh ressonante (SHI et al., 2017), quimiluminescência (LIU; HAN, 2017) e métodos cromatográficos (ZYWICKI; REEMTSMA; JEKEL, 2002). Embora estes métodos apresentem várias características analíticas interessantes e importantes também apresentam: alto custo instrumental e elevado tempo de análise (YANG, H et al., 2019).

Recentemente, os sensores fotoeletroquímicos têm emergido como alternativa promissora no desenvolvimento de métodos analíticos para a detecção dos mais diferentes analitos (TUTEJA et al., 2016; SHI et al., 2016; SUN et al., 2017; WANG et al., 2014; WANG et al., 2015; WANG et al., 2017). Os sensores fotoeletroquímicos podem ser aplicados para a detecção de inúmeras moléculas com baixo custo, sem laboriosa preparação prévia de amostras, necessidade de usuários com elevado nível de treinamento, além de serem miniaturizáveis requerendo instrumentação de baixo custo (LIMA et al., 2018; WANG et al., 2014; YIN et al., 2016). Nestes sistemas, a luz é usada como fonte de excitação para promover reações de oxidação e redução na interface eletrodo/eletrólito entre espécies eletroquimicamente ativas presentes na solução e os materiais fotoativos dos eletrodos (ZANG; LEI; JU, 2017). Os sensores fotoeletroquímicos apresentam algumas características únicas que os transformam em sistemas altamente atrativos, incluindo a alta sensibilidade devido à elevada razão sinal/ruído em decorrência da separação entre a fonte de excitação e o detector (LIMA et al., 2018; MONTEIRO et al., 2016; YAN et al., 2017). Para a construção de tais sistemas, faz-se necessário a utilização de materiais fotoativos capazes de gerar fotocorrente estável, como o

óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O), o óxido de zinco (ZnO), o sulfeto de cádmio (CdS), entre outros semicondutores (IBQAL et al., 2018; RAUT; LOKHANDE; KILLEDAR, 2017; SILVA et al., 2018; YOTSUMOTO NETO et al., 2017).

Dentre as principais vantagens introduzidas pelos sistemas fotoeletroquímicos no desenvolvimento de métodos analíticos, destaca-se o possível uso dos mesmos de forma autoalimentada (YAN et al., 2016). Neste sentido, os sensores fotoeletroquímicos autoalimentados tem atraído grande interesse dos pesquisadores devido à sua potencial aplicação na detecção biológica e ambiental já que podem gerar energia em proporção direta à concentração do analito na célula, sem a necessidade de uma fonte de energia elétrica externa (DONG et al., 2021, DU et al., 2020, SANTOS et al., 2019, YAN; YANG; ZHANG, 2018; YAN et al., 2016). Dentre os sensores autoalimentados já desenvolvidos, as células enzimáticas foram as mais estudadas por possuírem configuração simples e capacidade para gerar energia de forma sustentável (YAN; YANG; ZHANG, 2018; YAN et al., 2016).

Nos últimos anos, os mais diversos sistemas fotoeletroquímicos têm sido desenvolvidos para detecção dos mais variados compostos, como dopamina (PRADO et al., 2019; WANG et al., 2014), ácido ascórbico (LI et al., 2019; WANG et al., 2015), marcadores cardíacos (BAO et al., 2020; TUTEJA et al., 2016), marcadores tumorais (XU et al., 2021; WANG et al., 2017), entre outros (VELMURUGAN et al., 2021; YANG et al., 2021; YAN et al., 2019). Contudo, pouco ainda tem sido feito no que tange o desenvolvimento de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados.

Portanto, o presente trabalho aborda o desenvolvimento dos primeiros sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados explorando as propriedades do sulfeto de cádmio, óxido de zinco, óxido de cobre, sulfeto de cobre e dióxido de titânio na construção de fotoânodos e fotocátodos para a determinação do ácido tânico em amostras de suco de laranja e de chá.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos se caracterizam por serem substâncias constituídas de anel aromático ligado a uma ou mais hidroxilas, possuem inúmeras características únicas tanto no que diz respeito à sua estrutura química quanto à sua reatividade (ALBERTI, 2014; FURLAN; RODRIGUES, 2016). Tais compostos estão presentes na indústria química, como refinarias de carvão, produtos farmacêuticos, produção de resinas, tintas, têxteis e petroquímicos (RODRÍGUEZ-DELGADO et al., 2015; LU et al., 2014).

Os compostos fenólicos podem se originar de fontes naturais podendo ser encontrados em frutas e vegetais (ALBERTI, 2014). Do exposto, vários deles desempenham importantes funções uma vez que são responsáveis por propriedades organolépticas, cores e ação antioxidante de flores e frutos (FERREIRA, 2005).

Na área clínica, compostos fenólicos nitrogenados desempenham importante papel como o de neurotransmissores. As catecolaminas formam uma classe de mensageiros químicos especializados compostos por dopamina, noradrenalina e adrenalina (RIBEIRO et al., 2016). A dopamina, por exemplo, tem sido intensamente investigada uma vez que doenças como esquizofrenia e doença de Parkinson se originam da alteração desse neurotransmissor nos organismos (BRONDANI et al., 2012; KISS et al., 2016).

Na agricultura, alguns compostos fenólicos também são largamente utilizados como biocidas. Além disso, vários fenóis substituídos, com cloro e nitrofenóis, são os principais produtos de degradação de pesticidas organofosforados e fenoxi-ácidos-clorados (RODRÍGUEZ-DELGADO et al., 2015). Estes últimos possuem alta toxicidade, de forma que mesmo em pequenas concentrações afetam o gosto e o odor de águas potáveis, sendo também persistentes no meio ambiente (FERREIRA, 2005).

Adicionalmente, os compostos fenólicos atuam predominantemente sobre o sistema nervoso central e possuem capacidade de penetrar a pele rapidamente, especialmente quando líquido. O envenenamento por tais substâncias pode causar distúrbios gastrointestinais severos, falha no sistema circulatório, anemia hemolítica, edema pulmonar, convulsões e pode levar até a morte (SILVA, 2011). Sendo, portanto, um dos poluentes ambientais tóxicos mais comuns e por tal motivo vários deles encontram-se listados na Comunidade Europeia como substâncias perigosas ao meio aquático e na lista dos poluentes prioritários da EPA-US (RODRÍGUEZ-DELGADO et al., 2015; SILVA, 2011).

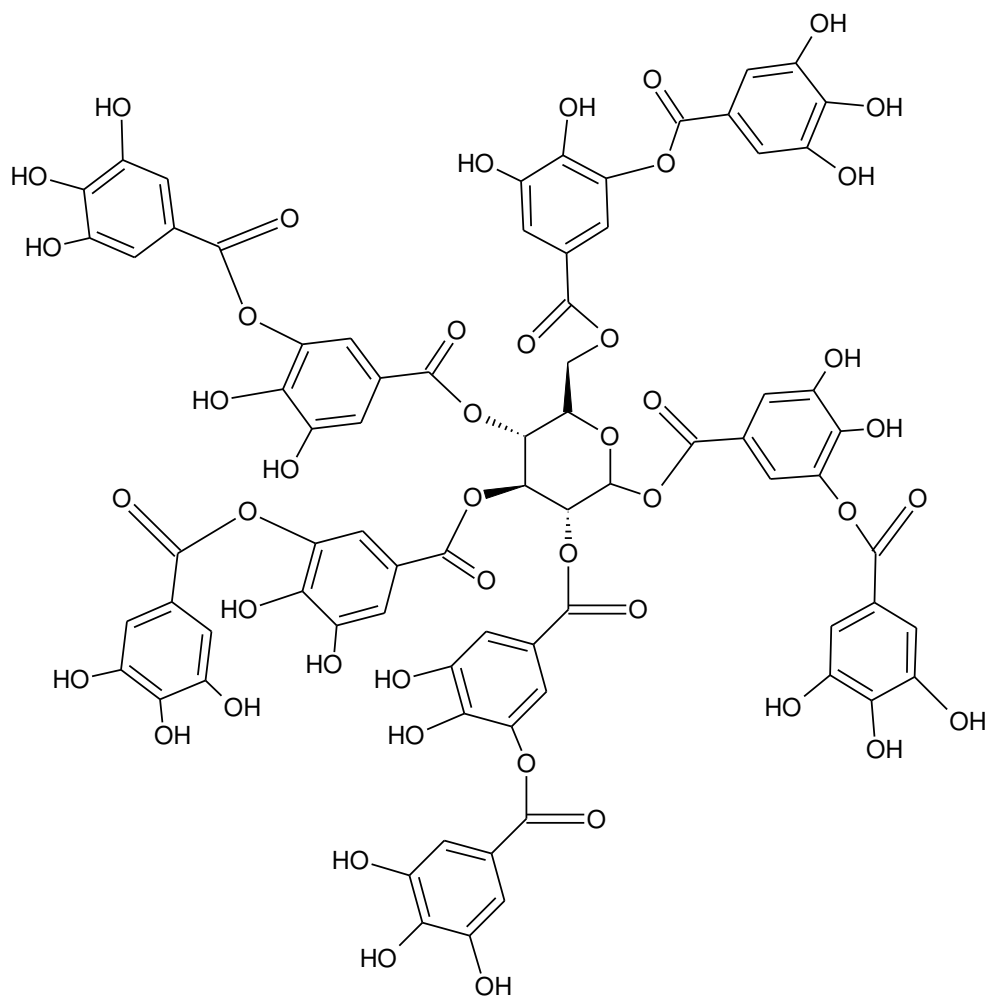
Uma das classes de compostos fenólicos que tem recebido grande atenção nos últimos anos são os polifenóis, compostos fenólicos caracterizados pela presença de dois ou mais grupos fenólicos (FURLAN; RODRIGUES, 2016). Estes são constituintes de vários alimentos e bebidas, sendo a fonte mais importante de antioxidantes da alimentação humana (TALARICO et al., 2015). Os polifenóis atuam contribuindo no mecanismo de defesa das plantas, protegendo-as contra diversos patógenos (LIMA, 2015). Além disso, a presença de um ou vários grupos fenólicos confere a estes compostos uma forte atividade antioxidante, pois atuam sequestrando radicais livres e protegendo as células contra danos oxidativos (LIMA, 2015; TALARICO et al., 2015). Por isso, os polifenóis são capazes de prevenir várias doenças associadas ao estresse oxidativo, incluindo diabetes Mellitus, doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e câncer (FALLER; FIALHO, 2009; LIMA, 2015; TALARICO et al., 2015).

Por outro lado, alguns polifenóis possuem efeitos antinutricionais, ou seja, interferem na absorção de nutrientes essenciais, especialmente ferro e outros metais, bem como interagem com proteínas e enzimas digestivas (MENNEN et al.; 2005). Além disso, alguns autores alertam que o consumo excessivo destes pode ocasionar efeitos prejudiciais, especialmente quando consumidos de maneira isolada (CORY et al., 2018; WILLIAMSON; HOLST, 2008).

Os compostos polifenólicos podem ser classificados em: ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, estilbenos e lignanas (LIU, J et al., 2017). Dentre estes compostos, os taninos têm recebido grande atenção por atuarem como substâncias de defesa contra pragas, pelo fato de se ligarem a proteínas digestivas de insetos e são responsáveis pela adstringência de alguns frutos (SANTOS, 2010). Os taninos são classicamente divididos em dois grupos principais: os taninos hidrolisáveis e os condensados. Entre os taninos hidrolisáveis mais conhecidos destaca-se o ácido tânico (CARDOSO, 2010; WEBBER, 2017).

### *2.1.1. Ácido Tânico*

O ácido tânico (AT),  $C_{76}H_{52}O_{46}$  (Figura 1), é um polifenol hidrolisável composto por uma molécula central de glicose ligada a cinco cadeias, cada uma composta por duas moléculas de ácido gálico ligadas por esterificação (AHMED et al., 2015; LI et al., 2017; MATTOS, 2009; PIOVESAN, 2020). Sua ocorrência se dá de forma natural, pois é produzido através do metabolismo secundário das plantas. Além disso, o AT pode ser encontrado como resíduo em águas superficiais e subterrâneas (BHALLA et al., 2020; WEBBER, 2017).

**Figura 1.** Estrutura química do ácido tânico.

Fonte: Próprio Autor.

Este composto apresenta massa molar de  $1700 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade específica de  $1,61 \text{ g cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  (BHALLA et al., 2020; WEBBER, 2017), sua solubilidade em água a  $25^\circ\text{C}$  é cerca de  $2850 \text{ g L}^{-1}$  (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2019; THE MERCK INDEX, 1976) e sua ionização depende do pH (WEBBER, 2017). Segundo An e Dultz (2007), acima do pH 4,0 o ácido tânico encontra-se predominantemente protonado e em pH maiores que 8,0 a molécula está ionizada. Oćwieja, Adamczyk e Morga (2015) relata que soluções aquosas de ácido tânico permanecem estáveis apenas na faixa de pH de 3,5 a 6.

O AT possui propriedades antimicrobianas, antimutagênicas, atividades adstringentes, diuréticas e anti-inflamatórias e efeito antioxidante (LI et al., 2020; ORLOWSKI et al., 2016; YAN et al., 2019), por isso tem sido altamente utilizado na área médica, veterinária, em fábricas de tingimento e impressão e também como aditivo alimentar (AHMED et al., 2015; LI et al., 2020; PIOVESAN, 2020; YILMAZ et al., 2016). Devido às suas atividades fisiológicas e farmacológicas especiais, o AT é um componente que atua no tratamento de

queimaduras, hemorroidas e é recomendado como antídoto para intoxicação por metais pesados (COROMINAS et al., 2002; YANG, P et al., 2019). Além de seus efeitos farmacológicos, também tem sido usado como agente clarificador na indústria cervejeira e vinícola (BHALLA et al., 2020; LI et al., 2020; PIOVESAN, 2020). Adicionalmente, o AT também atua como aditivo alimentar de forma que seu teor é, também, o padrão usado para avaliar a qualidade de frutas, chá, cerveja e água (COROMINAS et al., 2002; LI et al., 2020; PIOVESAN, 2020; YANG, P et al., 2019; YILMAZ et al., 2016). Contudo, o AT é um dos principais poluentes orgânicos de origem fenólica persistentes no esgoto industrial proveniente da indústria de curtume tal que pode causar sérios problemas ao meio ambiente (BHALLA et al., 2020; LI et al., 2020; YANG, P et al., 2019).

Além disso, o AT é um composto tóxico para os microrganismos aquáticos, pois pode formar complexos metálicos que podem alterar o ecossistema aquático (CAI et al., 2019; LI et al., 2017). Alguns estudos mostraram ainda que a ingestão excessiva deste composto pode causar vômito, dor abdominal, diarreia, distúrbios e até levar a morte (CAI et al., 2019; YANG, H et al., 2019). Do exposto, considerando a vasta aplicação do AT e os possíveis efeitos nocivos decorrentes de seu uso, a determinação deste torna-se de suma importância.

### *2.1.2. Determinação de Ácido Tânico*

A detecção de compostos fenólicos é comumente realizada por meio de métodos colorimétricos, que possuem baixos limites de detecção, mas não apresentam seletividade (TALARICO et al., 2015). Além destes métodos, utiliza-se também métodos espectrofotométricos, cromatográficos e fluorimétricos, os quais em geral demandam alto custo e elevado tempo de análise (YAN et al., 2017; LI et al., 2017). Os métodos eletroanalíticos também têm sido usados, pois os compostos fenólicos, em sua maioria, são facilmente oxidados na superfície de eletrodos sob potenciais de oxidação que variam de acordo com a estrutura do composto fenólico, possibilitando seletividade (FERREIRA, 2016).

Com relação ao ácido tânico, são muitas as tentativas para determinar tal composto nas mais variadas matrizes (CARDOSO, 2010; COROMINAS et al., 2002; PIOVESAN, 2018; ORLOWSKI et al., 2016; YAN et al., 2019). Os métodos atualmente mais utilizados na determinação deste composto são colorimetria, fluorimetria, espalhamento de Rayleigh ressonante, quimiluminescência (XIE e CUI, 2003), espectrofotometria (QU et al., 2000; GUPTA e GRAG, 2014) e cromatografia (ACHILLI et al., 1993; ZYWICKI; REEMTSMA;

JEKEL, 2002). Embora os métodos aplicados apresentarem boa sensibilidade e seletividade, demandam de alto custo instrumental e elevado tempo de análise (YANG, H et al., 2019).

Os métodos eletroquímicos são uma interessante alternativa de baixo custo e elevada sensibilidade, além de exigirem equipamentos de menor custo (SIMÕES e XAVIER, 2017) sendo também uma promissora alternativa para detecção de diversas substâncias mediante o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

### 2.1.3. Sensores Eletroquímicos aplicados para detecção de AT

Os sensores eletroquímicos além de exibirem as vantagens dos métodos eletroquímicos apresentam a capacidade de detecção e quantificação de substâncias de maneira simples (LIU et al., 2019). Desse modo, são descritos a seguir alguns trabalhos demonstram o emprego dos sensores eletroquímicos para a determinação do AT.

Palisoc et al. (2020) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em eletrodos de grafite de bateria residual extraídos de diferentes marcas de baterias de zinco-carbono residuais que foram pré-tratados por voltametria cíclica. O estudo apresentou uma faixa linear de  $1,17 \times 10^{-9}$  a  $35,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção  $1,84 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  para AT, obtendo quantificação satisfatória de AT em vinhos Merlot.

Zou et al. (2018) projetaram um biossensor de quimiluminescência usando AuNPs montados por íons (TA-Fe) (AuNPs @ TA-Fe) como nanossondas. O biossensor demonstrou uma faixa linear de  $0,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  a  $100 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $0,074 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .

Li et al. (2017) construíram um sensor a partir de um eletrodo de carbono vítreo modificado com ZnO-Pt que exibiu boa condutividade e deu origem a um aumento significativo na densidade da fotocorrente sob iluminação de luz UV. O desempenho do sensor para a detecção de AT foi avaliado por voltametria de pulso diferencial onde foi obtida uma ampla faixa linear de 0,04 a  $72,34 \text{ mol L}^{-1}$  com um limite de detecção de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ .

Yilmaz et al. (2016) relataram o desenvolvimento de um sensor constituído de um eletrodo de carbono vítreo modificado com 1-benzoil-3-(pirrolidina) tioureia (PrTu) que demonstrou ter um satisfatório efeito eletrocatalítico na oxidação de AT através da voltametria de pulso diferencial em tampão Britton Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 2. O sensor mostrou uma faixa linear de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $42 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $0,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e foi aplicado para a determinação de AT em amostras de chá e suco de laranja.



Vu et al. (2013) aplicaram um eletrodo de grafite pré-tratado (Pré-PGE) preparado por uma técnica de cronoamperometria para determinação de ácido tânico usando voltametria de pulso diferencial de redissolução anódica. O sensor desenvolvido apresentou faixa linear de  $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  a  $500 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $1,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . O método proposto foi aplicado para determinação de AT em infusão de chá preto, vinho branco e amostras de suco de fruta.

Raj et al. (2013) descrevem a síntese de nanopartículas de ouro revestidas com 4-amino-6-hidroxi-2-mercaptopirimidina (AHMP-AuNPs) em meio aquoso e sua imobilização em eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) modificado com sol-gel de (3 - mercaptopropil) trimetoxissilano (MPTS) para a determinação de AT. O estudo apresentou faixa linear de  $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , limite de detecção de  $1,26 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  e foi aplicado com sucesso para determinação de AT em amostras de cerveja comercial.

Wan et al. (2007) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede simples para avaliarem o comportamento voltamétrico do AT. Nesse estudo o AT exibiu um pico anódico bem definido em 0,42 V (vs. ECS) em solução tampão fosfato de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 4. Após a otimização, a corrente de pico apresentou variação linear de  $5,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , após um tempo de acumulação de 180 s. O sensor foi aplicado satisfatoriamente na detecção de AT em amostras de chá e cerveja.

Conforme pode ser observado, os sensores eletroquímicos proporcionam elevada sensibilidade para a detecção de ácido tânico, contudo exigem uma fonte externa para a modulação de potencial elétrico aplicado ao eletrodo de trabalho (SILVA et al., 2018). Portanto, a detecção de AT de maneira sensível, seletiva e rápida ainda é um desafio (LI et al., 2017).

Neste contexto, os sensores fotoeletroquímicos apresentam-se como interessante alternativa de baixo custo sem a necessária preparação prévia de amostras, necessidade de usuários com elevado nível de treinamento, além de serem miniaturizáveis e requererem instrumentação de baixo custo para a detecção de inúmeras moléculas (LIMA et al., 2018; YIN et al., 2016).

## **2.2.Sensores Fotoeletroquímicos**

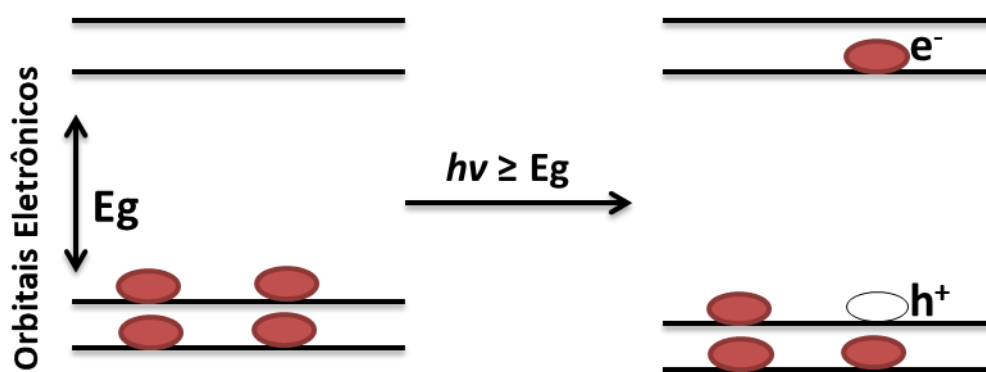
O avanço científico tem proporcionado o desenvolvimento de novas tecnologias e, dentre estas, os sensores vêm sendo amplamente estudados devido a sua vasta aplicabilidade, simplicidade, portabilidade e baixo custo. Os sensores são dispositivos autossuficientes capazes de fornecer informações analíticas específicas quantitativas ou qualitativas sobre um

determinado analito explorando um elemento de reconhecimento que está em contato direto ao sistema de transdução de sinal (DAMOS, 2004).

Um sensor químico é um dispositivo que transforma informações químicas ou físicas, variando da concentração de um componente específico da amostra para análise da composição total, em um sinal analiticamente mensurável. Os sensores químicos podem ser classificados através do mecanismo de transdução do sinal resultante da interação entre o elemento de reconhecimento e o analito de interesse bem como também podem ser classificados de acordo com o tipo de elemento de reconhecimento (THÉVENOT et al., 2001). Dentre os princípios de transdução explorados atualmente no desenvolvimento de sensores, os sistemas fotoeletroquímicos têm recebido grande atenção da comunidade científica mundial devido à alta sensibilidade, baixos limites de detecção, fácil miniaturização, baixo custo, facilidade de automação e manuseio (LIMA et al., 2018; YAN et al., 2017).

Nos sensores fotoeletroquímicos a luz é utilizada para fotoexcitar os materiais fotoativos e a fotocorrente ou fotovoltagem geradas podem ser monitoradas. A absorção de fótons provenientes da radiação eletromagnética culmina na transferência de elétrons de orbitais de menor energia para orbitais de maior energia formando pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ) (Figura 2) (AHMED; XU; ZANGARI, 2018; LIMA et al., 2018).

**Figura 2.** Orbitais eletrônicos e formação do par  $e^-/h^+$  em uma molécula após a absorção de luz.

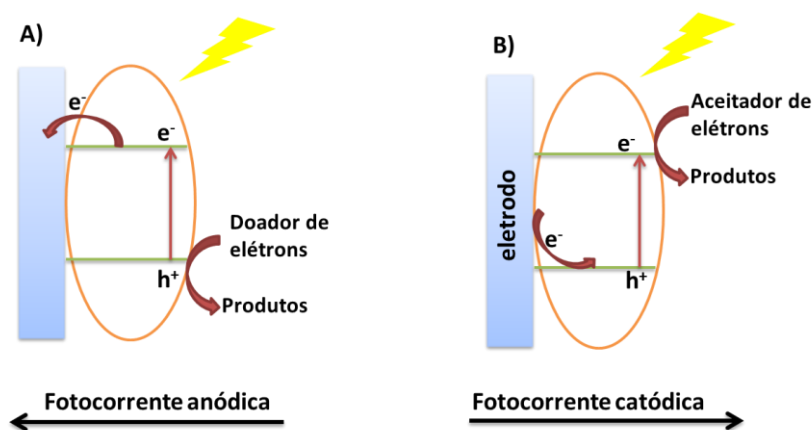


Fonte: Bard, 1980 (adaptado).

Os pares de elétrons-lacunas ( $e^-/h^+$ ) gerados se movimentam no semicondutor de forma que ao chegarem na superfície do eletrodo podem promover a oxidação ou a redução de espécies em solução, resultando em uma fotocorrente anódica ou catódica (PASSALACQUA; PERATHONER; CENTI, 2017). Assim sendo, se houver uma espécie doadora de elétrons em solução, quando o elétron do material fotoativo é excitado e promovido para a banda de condução (*conduction band* - CB) a lacuna gerada na banda de valência (*valence band* - VB) do semicondutor promove a oxidação da espécie em solução. Desta forma, a espécie doadora

atua como agente redutor doando elétrons para a VB do semiconductor, suprimindo a recombinação de carga e promovendo a fotocorrente anódica (Figura 3 (A)). Por outro lado, quando há uma espécie aceitadora de elétrons em solução, o elétron da CB do semiconductor é transferido para esta espécie e a lacuna deixada na VB é suprimida por um elétron do eletrodo de trabalho, o que resulta em uma fotocorrente catódica (Figura 3 (B)).

**Figura 3.** Mecanismo de geração de fotocorrentes anódica (A) e catódica (B).



Fonte: WANG; XU; CHEN, 2009 (adaptado).

Além disso, os sistemas fotoeletroquímicos podem ser baseados em processos que envolvam uma espécie redox e uma molécula que cause inibição, o que ocorre, por exemplo, em interações antígeno e anticorpo. Nestes casos, a transferência de carga no processo fotoeletroquímico é “inibida” pelo evento de reconhecimento de forma a dificultar a doação de elétrons de uma espécie de sacrifício ao semiconductor, o que ocasiona redução da corrente fotoeletroquímica. Outra vertente de sistemas eletroquímicos que tem se mostrado promissora é a de sensores autoalimentados, os quais tem atraído grande interesse dos pesquisadores para detecção biológica e ambiental devido à sua aplicação potencial em dispositivos sem baterias ou fontes externas de tensão ou corrente elétrica (YAN et al., 2016).

### 2.2.1. Sistemas Fotoeletroquímicos Autoalimentados

Nos últimos anos, sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados capazes de converter a luz em eletricidade durante o processo de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos têm emergido como sistemas atraentes para determinação de espécies. Essas células podem ser fabricadas usando um fotoânodo para oxidação de um analito e/ou um cátodo para redução de um aceitador de elétrons (LIU, X et al., 2017; YAN et al., 2016). Neste sentido, os

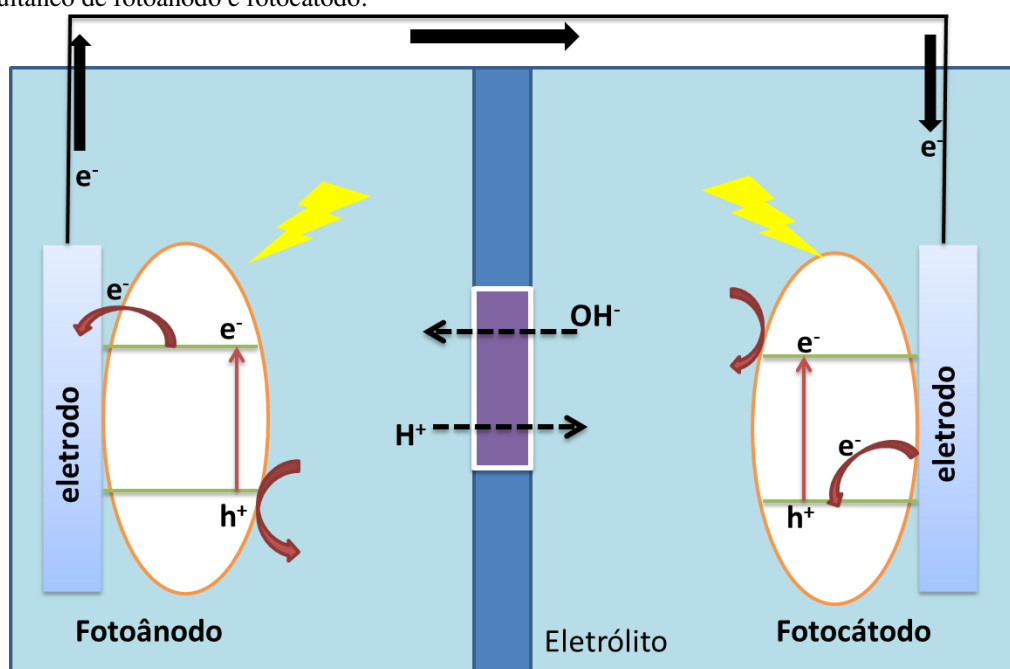
processos concomitantes de oxidação no fotoânodo e redução no cátodo podem gerar energia elétrica (YAN et al., 2016).

Diversos processos físicos podem ser explorados para a construção de sistemas autoalimentados, incluindo sistemas excitados por vibração, ondas de rádio, temperatura, energia química e luminosa (ZHOU; WANG, 2012). Os sensores fotoeletroquímicos (PEC) são candidatos promissores para a construção de fotocátodos e fotoânodos de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados, uma vez que podem captar a luz do ambiente para promover reações químicas fotocatalizadas (YOTSUMOTO NETO et al., 2016).

Em sistemas autoalimentados o analito de interesse auxilia na produção de energia da célula alimentando o sistema, sendo assim a detecção pode ser feita utilizando-se apenas a energia do ambiente ao qual o sistema está inserido e do analito a ser analisado (ARECHEDERRA; MINTEER, 2011; NG; LIAO, 2005; WANG, 2008).

Os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados operam mediante o emprego de dois eletrodos acoplados para que seja desenvolvida a fotocorrente e a fotovoltagem necessárias ao seu funcionamento (Figura 4). Em geral, é comum estes sistemas serem utilizados na forma de semi-célula fotoeletroquímica e semi-célula eletroquímica. No entanto, o uso de um fotocátodo acoplado a um fotoânodo permite uma maior exploração da fotovoltagem produzida no sistema do que a utilização de uma célula na forma de semi-célula fotoeletroquímica, explorando assim toda a potencialidade dos sistemas fotoeletroquímicos (GRATTIERI; MINTEER, 2017; SILVA et al., 2018).

**Figura 4.** Ilustração do funcionamento de sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados baseado no emprego simultâneo de fotoânodo e fotocátodo.



Fonte: Cen et al., 2017 (adaptado).

Nesses sistemas, as membranas são uma das partes essenciais pois possibilitam a transferência de elétrons entre os fotoeletrodos necessária para uma operação eficaz da célula (BAHAR, 2019; MUKOMA et al., 2004). Embora o náfion apresente inúmeras propriedades necessárias para um bom desempenho da membrana, exibe desvantagens como custo relativamente alto, dependência da água para condução e instabilidade em temperaturas acima de 100 °C (KIM et al., 2016). Neste sentido, a quitosana é um dos promissores polímeros para a preparação de membranas e tem sido amplamente estudado (BAHAR, 2019; MUKOMA et al., 2004).

Portanto, os sistemas fotoeletroquímicos operando por meio da combinação de dois fotoeletrodos são promissores, pois o fotocátodo pode ser explorado para a redução de água ou de oxigênio no compartimento catódico enquanto o fotoânodo pode atuar na oxidação do analito, por exemplo. Desta forma, os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados surgem como alternativa para quantificar espécies de interesse a partir da fotocorrente ou fotovoltagem produzida durante as reações fotoeletroquímicas explorando os mais diversos materiais fotoativos baseados em semicondutores (FAN et al., 2016; YANG et al., 2016).

### **2.3.Semicondutores**

Os semicondutores podem ser classificados em tipo-n e tipo-p, dependendo do tipo de espécie introduzida em sua rede cristalina. Quando um semicondutor é dopado com átomos doadores, as espécies dopantes contribuem com elétrons para a CB, resultando em materiais que apresentam os elétrons como transportadores de carga majoritários, sendo classificado então como um semicondutor tipo-n. Por outro lado, se a dopagem é realizada com átomos elétron-deficientes, os mesmos podem operar como aceitadores de elétrons mediante a remoção de cargas da VB de forma a induzir transporte de carga majoritário por lacunas ( $h^+$ ), sendo classificado como um semicondutor tipo-p (BACCARO; GUTZ, 2018).

O desempenho dos sensores fotoeletroquímicos tem como fator crucial a atividade fotoeletroquímica dos materiais fotoativos (WANG et al., 2014). Atualmente, os óxidos semicondutores e calcogenetos estão entre os materiais fotoativos mais utilizados no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos (VELMURUGAN et al., 2021; PRADO et al., 2019; LI et al., 2019; YAN et al., 2019; YOTSUMOTO NETO et al., 2016; ZHANG et al., 2013).

O óxido semicondutor mais utilizado atualmente em fotoeletroquímica é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devido as suas boas propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas. O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor tipo-n que apresenta alta eficiência catalítica, excelente estabilidade fotoquímica e biocompatibilidade e tem grande disponibilidade comercial (MOYA, 2016; YOTSUMOTO NETO et al., 2016). O  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado na natureza em três formas alotrópicas: anatase, rutila e brookita. No entanto, por apresentar maior capacidade de converter energia solar em energia elétrica, a forma anatase tem sido mais explorada no desenvolvimento de fotocatalisadores (SILVA et al., 2018).

A forma anatase apresenta *band gap* próximo a 3,0 eV, o que requer a absorção da radiação ultravioleta (UV) para a geração do par elétron/lacuna limitando seu uso no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos para inúmeras moléculas que apresentam instabilidade à radiação UV (DEVADOSS et al., 2015). Por isso, para melhorar a atividade fotocatalítica deste semicondutor na região do visível diferentes estratégias têm sido investigadas com esse propósito, tais como, adsorção de metais nobres, dopagem com íons metálicos e/ou com elementos não metálicos, sensibilização com corante, acoplamento com semicondutores de *band gap* estreito, e sensibilização com quantum dots (AHMED; XU; ZANGARI, 2018; ASAHY et al., 2001; KHAN; AL-SHAHRY; INGLER, 2002; MOYA, 2016; UMEBAYASHI et al., 2002).

Outro óxido semicondutor que tem sido amplamente utilizado em fotoeletroquímica é o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). O  $\text{ZnO}$  é um semicondutor do tipo-n com *band gap* em torno de 3,31 eV que apresenta uma boa mobilidade eletrônica em comparação ao  $\text{TiO}_2$  e outros óxidos metálicos, facilidade de cristalização, baixo custo, natureza não tóxica, eficiência na coleta de fótons e no aprimoramento de sua adesão a substratos. Por consequência, o  $\text{ZnO}$  é utilizado como um material fotoanódico alternativo ao  $\text{TiO}_2$  para a célula PEC, fotocatalise e detecção de gás, entre outros (ALI et al., 2017; CHEN; CHANG; HSU, 2017; WANG, et al., 2018).

No entanto, o  $\text{ZnO}$  apresenta como desvantagens principais seu largo *band gap*, que dificulta a absorção da radiação na luz visível e menor estabilidade química comparado ao  $\text{TiO}_2$  (WANG, et al., 2018). Apesar de o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  apresentarem limitações, ainda são bastante usados por apresentarem lenta recombinação de pares elétron-lacuna, favorecendo a eficiência fotocatalítica (FELTRIN et al., 2013).

Entre as alternativas mais promissoras para explorar algumas propriedades únicas do  $\text{ZnO}$  está a utilização de sensibilizadores que absorvem luz na região visível (LI et al., 2014). Dentre os sensibilizadores inorgânicos usados na sensibilização de  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ , o sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ) é um dos mais empregados na literatura. O  $\text{CdS}$  também é um dos materiais mais estudados no desenvolvimento de dispositivos de alta tecnologia, como sensores e eletrodos,

por suas vantagens como seu *band gap* (~2,4 eV), bom coeficiente de absorção e alta mobilidade eletrônica, o que permite a absorção mais eficiente da luz visível (KOLODIN; BULAVCHENKO, 2019; LIN et al., 2015; ZHANG et al., 2018). No entanto, o CdS tem sua atividade fotocatalítica estritamente suprimida pela alta recombinação de pares de elétrons-lacunas e pela fotocorrosão durante a irradiação de luz (TU et al., 2013; ZHAO; YANG, 2016). Uma alternativa para superar tais limitações tem sido a utilização do CdS integrado a metais nobres, materiais de carbono ou outros semicondutores de banda larga para construir heteroestruturas (WU et al., 2018). Existe na literatura diversos trabalhos, tais como o de Jang et al (2008) que investigaram as propriedades físico-químicas dos fotocatalisadores de compósitos CdS / TiO<sub>2</sub> para a produção de hidrogênio fotocatalítico de água sob irradiação de luz visível. Em 2014, Cheng e colaboradores empregam filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com CdS para aprimorar o desempenho fotoeletroquímico. Foram desenvolvidos muitos métodos para preparar compósitos CdS / TiO<sub>2</sub>, tais como deposição de vapor químico (LUO et al, 2012), deposição de banho químico (GAO et al, 2012), fotodeposição (FUJII et al, 2009), eletrodeposição (SHAO et al, 2012), adsorção de camada iônica sucessiva e método de reação (SMITH e SUBRAMANIAN, 2011), co-precipitação (JANG et al, 2007), método sonoquímico (XIE et al, 2010) e hidrotermal (HE et al, 2012). No entanto, a maioria desses métodos requer longos tempos de reação (pelo menos 20–24 h), calcinações em alta temperatura (200–400 ° C) e a presença de diferentes surfactantes (LI et al, 2014).

Outra estratégia utilizada para explorar algumas propriedades únicas do ZnO está em seu uso combinado ao óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) tipo-p para produzir heterojunções (LI et al., 2014). O Cu<sub>2</sub>O mostra um *band gap* em torno de 2,1 eV e um grande coeficiente de absorção óptica. Além disso, o Cu<sub>2</sub>O apresenta como vantagens: a natureza não toxica, a abundância e o baixo custo, bem como a estabilidade a longo prazo associada aos óxidos, o que permite a viabilidade de construir dispositivos fotoeletroquímicos (KANG et al., 2015). Esse óxido tem sido amplamente utilizado para redução da água, uma vez que semicondutores do tipo p apresentam bordas da banda de condução localizadas em potenciais mais negativos que o potencial de redução da água (STAVALE e SIMMCHEN, 2018; BICER, CHEHADE e DINCER, 2017; YANG et al., 2016), entretanto sua elevada taxa de recombinação acaba impedindo sua eficiência (LUO et al., 2016; ORAL et al., 2004). Uma alternativa para reduzir a recombinação e, portanto, melhorar a separação de cargas está na exploração de heterojunções com outros semicondutores de banda larga, como o ZnO. Neste sentido, os materiais baseados em Cu<sub>2</sub>O e ZnO exibem grande capacidade de absorção de luz pois a heterojunção formada entre o Cu<sub>2</sub>O e o ZnO dificulta a recombinação de cargas e melhora as reações fotocatalíticas (JIANG et al., 2014; LUO et al., 2016).

Outro semicondutor cujas propriedades ópticas e elétricas tem se mostrado apropriadas ao desenvolvimento de células solares, fotocatalisadores e sensores é o sulfeto de cobre (CuS). Trata-se de um semicondutor do tipo-p com *bandgap* entre o 1,2 a 2 eV o que o torna interessante para conversão de energia e fotocatalise sob luz visível (HEIDARI, RABANIA e RAMEZANZADEH, 2017). Em 2009, Thanikaikarasan e colaboradores mostraram as características do filme de CuS eletrodepositado sobre o substrato ITO. Al-khayatt e Jaafer (2013) estudaram o efeito do recozimento nas propriedades estruturais e ópticas do filme fino CuS preparado por deposição em banho químico (CBD). Assim como o CdS, o CuS também é altamente suscetível à fotocorrosão sendo por isso o motivo de a maioria dos estudos reportarem seu uso combinado à semicondutores de banda larga como o TiO<sub>2</sub> (ANDRONIC et al., 2011).

Portanto, a combinação de materiais semicondutores a base de CdS, CuS, Cu<sub>2</sub>O, ZnO e TiO<sub>2</sub> abre uma perspectiva interessante no desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos bem como seu uso na construção de sistemas autoalimentados.



## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Desenvolver sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados explorando as propriedades do sulfeto de cádmio, óxido de zinco, óxido de cobre, dióxido de titânio e sulfeto de cobre na construção de fotoânodos e fotocátodos para a determinação de ácido tânico em amostras de suco de laranja e de chá.

Para atingir o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

#### 3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Modificar eletrodos de FTO visando a construção dos fotoânodos de FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS e FTO/TiO<sub>2</sub>/AT e dos fotocátodos de FTO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O e FTO/CuS;
- ✓ Caracterizar o material TiO<sub>2</sub>/CdS empregando a Microscopia Eletrônica de Varredura, a Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva, a Difração de Raios X, a Espectroscopia Raman e a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier;
- ✓ Caracterizar os fotoeletrodos utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- ✓ Avaliar o comportamento da fotocorrente e do potencial de circuito aberto dos fotoânodos FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS e FTO/TiO<sub>2</sub>/AT e dos fotocátodos de FTO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O e FTO/CuS;
- ✓ Obter curvas analíticas referentes à espécie de interesse e comparar os resultados obtidos com outros métodos da literatura;
- ✓ Aplicar os sensores fotoeletroquímicos autoalimentados em amostras de suco de laranja e de chá;
- ✓ Realizar estudos de possíveis interferentes encontrados em amostras que contém a espécie de interesse, bem como avaliar a exatidão dos sensores.

# **CAPÍTULO 3**

**PARTE EXPERIMENTAL**

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e Soluções

As soluções empregadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas com reagentes de alta pureza utilizados sem procedimentos adicionais de purificação. Ácido tânico (AT), óxido de titânio na forma anatase ( $\text{TiO}_2$  99,8%), as lâminas de vidro revestidas com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), *N*-(2-hidroxiethyl)piperazina-*N'*-(2-ácido etanosulfônico) (Hepes), ácido gálico (AG), pirogalol, epinefrina, catecol, BHA, TBHQ, BHT, naringina, ácido úrico, uréia, galato de propila (GP), ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), sulfato de cádmio ( $\text{CdSO}_4$ ) e citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) foram adquiridas da Sigma-Aldrich. Cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ), ácido ascórbico (AA), nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ácido sulfúrico, ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), cloreto de potássio (KCl), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), ácido tartárico, tioureia, hidróxido de sódio (NaOH), fosfato de sódio dibásico ( $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ), fosfato de sódio monobásico ( $\text{NaHPO}_4$ ) e ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos da Isofar. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente com água purificada em um sistema OS100LXE da GEHAKA Company.

#### 4.1.1. Solução Tampão

Foram preparadas as seguintes soluções: Tampão Fosfato (PBS), Hepes, McIlvaine e Britton-Robinson todas em concentração molar  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH igual a 7.

A solução de Tampão Fosfato (do Inglês, *phosphate buffered solution*-PBS) foi preparada a partir de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e o pH ajustado com solução de NaOH 10%. A solução tampão Britton-Robinson foi preparada pela mistura de ácido bórico, ácido fosfórico e ácido acético todos na concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo ajustada com NaOH 10%. Já a solução tampão McIlvaine foi preparada a partir de hidrogenofosfato dissódico e ajustada com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ácido cítrico. E por fim, a solução tampão Hepes foi preparada a partir de  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  99,5% e o pH ajustado com solução de NaOH 10%. Para o preparo de todas as soluções tampões, utilizou-se um pHmetro KASVI modelo K39214B.

## 4.2. Construção dos Fotoeletrodos

### 4.2.1. Construção do Fotocátodo (CuS/FTO)

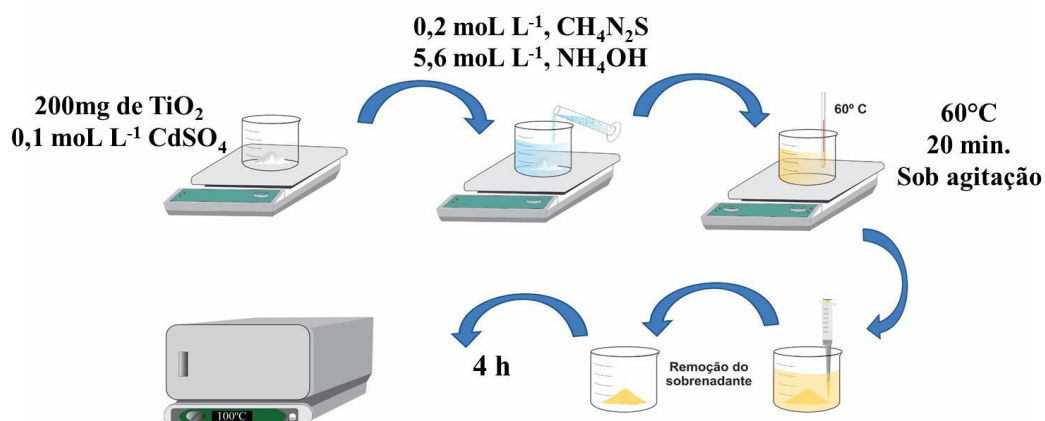
A obtenção do filme de sulfeto de cobre foi realizada por meio de eletrodeposição sobre um eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e mediante adaptação da metodologia descrita por LAN et al. (2018). Foi preparada uma solução aquosa contendo  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuCl}_2$ ,  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  e  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Em seguida foi aplicado o potencial de  $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$  ao FTO por 300 segundos.

### 4.2.2. Construção do Fotoânodo (CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO)

A construção da plataforma CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO foi realizada em duas etapas. A primeira etapa consistiu na obtenção de óxido de titânio modificado com sulfeto de cádmio (CdS/TiO<sub>2</sub>) e a segunda etapa consistiu na modificação do FTO. A obtenção do CdS/TiO<sub>2</sub> foi realizada por meio da deposição química do sulfeto de cádmio em óxido de titânio adaptando-se o procedimento descrito por Haider, Mousa e Al-Jawad (2008). Neste sentido, 200 mg de TiO<sub>2</sub> foram dispersos em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CdSO}_4$  (Solução 1). Em seguida, a solução 1 foi misturada, sob agitação magnética, a uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de tioureia (Solução 2) e uma solução  $5,6 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Solução 3) a uma proporção volumétrica de 1:1:1. Por fim, a mistura foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  e a temperatura mantida constante por 20 min sob agitação magnética (Figura 5).

Após esta etapa, a solução foi deixada sob ação gravitacional e em condição de quiescência para que houvesse a decantação e resfriamento à temperatura ambiente do material obtido. Em seguida, o sobrenadante foi removido com uma micropipeta e o precipitado amarelo seco em estufa a  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Partículas de CdS foram obtidas utilizando o mesmo procedimento na ausência de TiO<sub>2</sub>, obtendo-se um precipitado laranja.

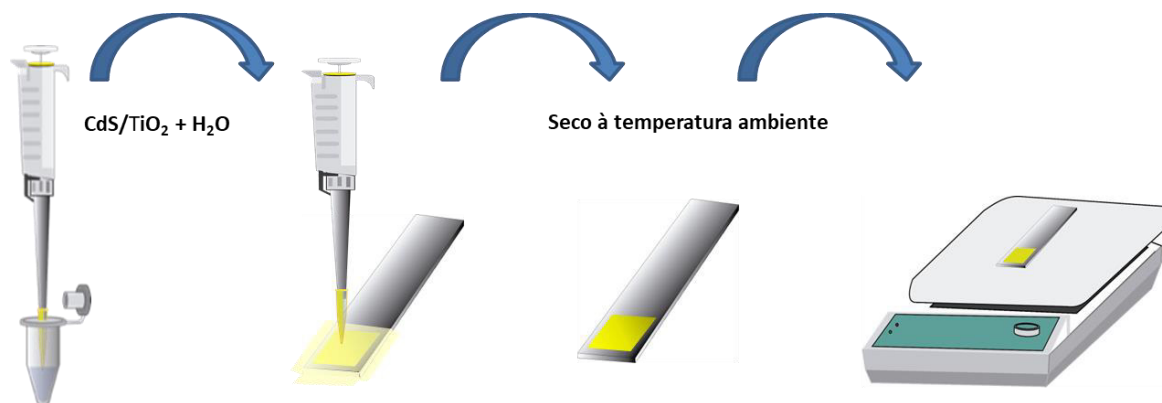
**Figura 5.** Esquema da obtenção do CdS/TiO<sub>2</sub>.



A modificação do FTO com o CdS/TiO<sub>2</sub> obtido foi realizada mediante a adição do modificador à superfície do eletrodo de FTO. A área geométrica do eletrodo (aproximadamente 0,7 cm<sup>2</sup>) foi definida com o auxílio de fitas adesivas modelo *Scotch Magic Tape*<sup>®</sup>. Após delimitação da área geométrica do eletrodo de trabalho, 50 μL da dispersão aquosa de CdS/TiO<sub>2</sub> contendo 25 mg de CdS/TiO<sub>2</sub> em 100 μL de H<sub>2</sub>O foi adicionada e espalhada sobre a superfície do eletrodo com auxílio de uma micropipeta (Figura 6).

Após a modificação do FTO com o CdS/TiO<sub>2</sub>, o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO foi deixado em repouso por 30 minutos para secagem do solvente, seguindo-se pela remoção da fita adesiva e aquecimento a cerca de 350 °C por 30 minutos em chapa de aquecimento.

**Figura 6.** Esquema da modificação do FTO com CdS/TiO<sub>2</sub>.



#### 4.2.3. Construção do Fotocátodo ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$ )

A obtenção do filme de óxido de zinco foi realizada por meio de eletrodeposição mediante o emprego de um eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e adaptando-se as metodologias descritas por Yotsumoto Neto et al. (2017), Fahoume et al. (2006) e Hichou et al. (2010). Neste sentido, foi preparada uma solução aquosa de eletrodeposição contendo  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl cujo pH ajustado para 5,0. Posteriormente, foram adicionados  $10 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) à solução de eletrodeposição com o objetivo de manter elevada a quantidade de oxigênio em solução de forma a resultar em uma concentração final de peróxido de hidrogênio de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ . A solução final foi então aquecida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura foi mantida constante enquanto o potencial de  $-1,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$  foi aplicado ao FTO por 10 minutos.

Em seguida, o óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) foi eletrodepositado sobre a plataforma previamente modificada com ZnO. Para a deposição do  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi realizada mediante adaptação do procedimento proposto por Nishikawa et al. (2016). Para isso, preparou-se uma solução aquosa contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido tartárico, cujo pH foi ajustado com NaOH (10 %) para 10,2. Em seguida, a solução de eletrodeposição foi aquecida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura foi mantida constante enquanto um potencial de  $-400 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  foi aplicado ao sistema por 60 segundos.

#### 4.2.4. Construção do Fotoânodo ( $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ )

A modificação do FTO com o óxido de titânio foi realizada mediante o emprego da técnica doctor blade. De forma breve, utilizaram-se quatro tiras de fitas adesivas do tipo Scotch Magic tape<sup>®</sup> de acerca de 50 mm para delimitar a área geométrica de aproximadamente  $0,7 \text{ cm}^2$  do eletrodo. Após a delimitação da área, foi depositada em uma das extremidades do eletrodo uma pasta contendo 50 mg de  $\text{TiO}_2$  dispersos em  $50 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  previamente preparada em frasco flaconete microtubo capsula do tipo eppendorf. Em seguida, a suspensão foi espalhada sobre o eletrodo com o auxílio de um bastão de vidro.

Após o processo, aguardou-se 30 minutos para secagem do solvente, seguindo-se de remoção da fita adesiva. Por fim, o eletrodo de FTO modificado com o filme de  $\text{TiO}_2$  foi submetido a uma temperatura de cerca de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos em chapa de aquecimento.

### 4.3. Caracterização Eletroquímica dos Materiais

As propriedades eletrônicas dos fotoeletrodos CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO, Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO e AT/TiO<sub>2</sub>/FTO foram avaliadas por impedância eletroquímica utilizando-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab equipado com módulo FRA2 de análise de resposta no domínio da frequência. As medidas foram conduzidas em soluções aquosas 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl contendo 5 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Com o propósito de operar as medidas eletroquímicas em estado estacionário, foram empregadas pequenas amplitudes no sinal elétrico (10 mV) e faixa de frequência no intervalo compreendido entre 10<sup>-1</sup> e 10<sup>4</sup> Hz. As curvas de fotocorrente e corrente-tensão foram obtidas com um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab assistido por uma luz LED de 36W.

### 4.4. Caracterização Morfológica e Espectroscópica do material fotoeletroativo

A caracterização dos materiais (CdS e CdS/TiO<sub>2</sub>) foi realizada por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

As imagens MEV foram obtidas usando um Quanta 3D FEG-FEI operado com um potencial de aceleração de 5,00kV. A análise EDS foi realizada com um detector EDS XFLASH da Bruker. As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas usando um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, equipado com um tubo de radiação Cu-K $\alpha$  no intervalo de 21<sup>o</sup>-100<sup>o</sup> (0,03<sup>o</sup>/passo). Os padrões DRX foram analisados pelo refinamento de Rietveld usando o software TOPAS. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório da Central Analítica de Materiais (CEMAT) da UFMA.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro triplo Horiba-Jobin-Yvon (modelo T64000) operando em modo único, que está nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI) da UFMA. O instrumento foi equipado com um detector de dispositivo de carga (CCD) e resfriado a N<sub>2</sub> líquido. As amostras foram excitadas por um laser (LAS-532-100 HREV) de comprimento de onda de 532,0 nm. A resolução espectral foi de 2 cm<sup>-1</sup>. A luz foi focada na amostra usando um microscópio Olympus com uma lente objetiva MPLN 100x e um filtro de densidade óptica ND0.3 (50 % de transmitância) foi usado para reduzir a intensidade do laser na superfície da amostra. Os espectros obtidos resultaram de 5 acumulações de 30 segundos cada. Os espectros de



infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras (CdS e CdS/TiO<sub>2</sub>) foram obtidos com um espectrômetro FTIR Shimadzu, modelo FT-IR Prestige-21, o qual está instalado na Central Analítica da Pós-Graduação de Química da UFMA. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em pastilhas KBr ~1 %, resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente.

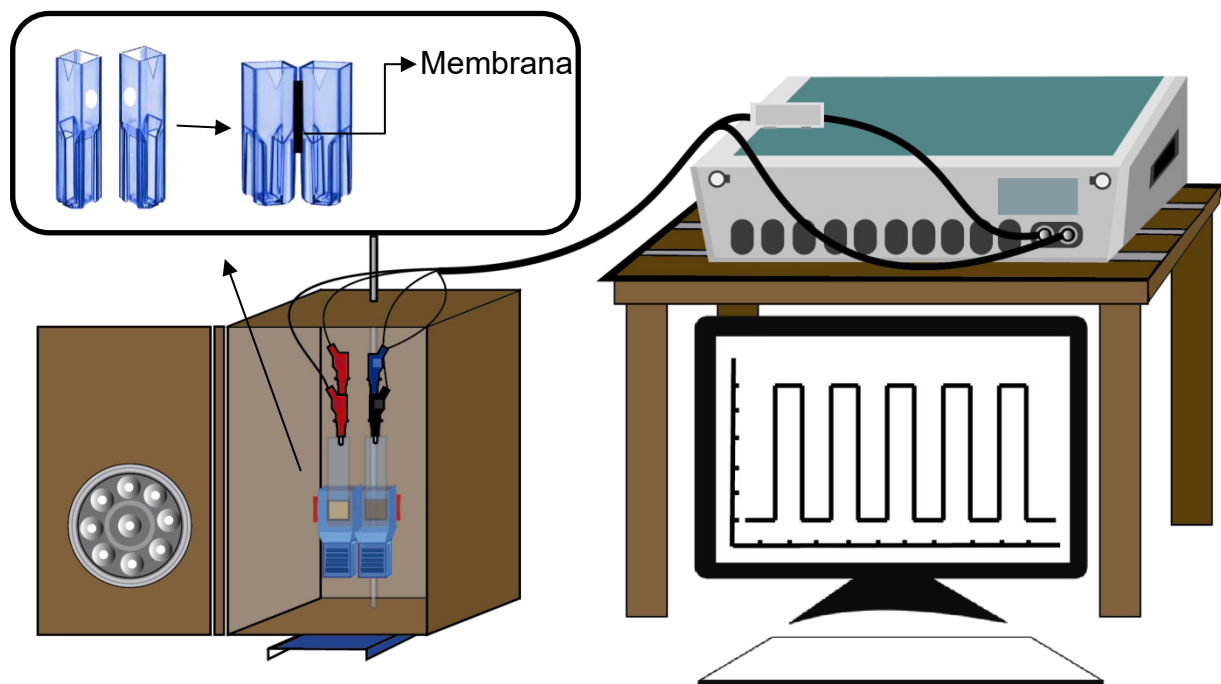
#### **4.5. Montagem dos Sistemas e Medidas Fotoeletroquímicas**

Todas as fotocorrentes foram medidas com um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab controlado pelo software GPES, utilizando-se uma caixa para o controle de incidência de luz nas células fotoeletroquímicas. A fonte de energia de radiação foi uma lâmpada LED comercial de 35 W.

##### *4.5.1. Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado*

O sistema fotoeletroquímico autolimentado foi desenvolvido para operar explorando dois fotoeletrodos. Os quatro fotoeletrodos foram preparados conforme descritos nos itens 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4 e colocados em uma célula de dois compartimentos constituídos de cubetas de plástico para espectrofotometria com furos de cerca de 0,5 cm de diâmetro separadas por uma membrana. Para a célula CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e CuS/FTO foi utilizada uma membrana de quitosana preparada conforme descrito em 4.52 e para o sistema TiO<sub>2</sub>/FTO e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO a membrana usada foi constituída por um tecido de poliéster. A capacidade volumétrica dos compartimentos do fotoeletrodo de trabalho foi de 2 mL. Os plugs do tipo “jacaré” do contra-eletrodo e do eletrodo de referência foram conectados juntos ao fotocátodo enquanto os plugs do tipo “jacaré” do eletrodo de trabalho e do eletrodo de trabalho auxiliar foram conectados juntos ao fotoânodo. Assim, a corrente é medida entre os conectores do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho e a diferença de potencial é medida entre os conectores do eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho auxiliar (Figura 7).

**Figura 7.** Esquema de trabalho utilizando sistema fotoeletroquímico autoalimentado.



Neste sentido, a primeira célula autoalimentada proposta explora a redução de água no fotocátodo CuS/FTO e o fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO explora a capacidade do ácido tânico de inibir a oxidação da água, enquanto a segunda célula autoalimentada proposta explora a redução de água no fotocátodo Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO e o ácido tânico como molécula doadora de elétrons no fotoânodo TiO<sub>2</sub>/FTO.

#### 4.5.2. *Preparo da Membrana de Quitosana*

A membrana de quitosana foi preparada utilizando-se as metodologias descritas por Mukoma et al. (2004) e por Bahar (2019). Inicialmente foi preparada uma solução 5% (m/v) de quitosana em ácido acético 1% (v/v) e esta foi espalhada em uma placa de vidro onde foi deixada para secar por evaporação por 24 h. A membrana seca foi embebida com solução de hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> por 5 minutos para neutralização de qualquer restante do ácido acético antes de lavar completamente com água deionizada. Em seguida, foi submetida à reticulação iônica com solução de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup> por 1 hora. Posteriormente, a membrana foi tratada com glutaraldeído a 0,5 % durante 30 minutos e em seguida lavada com água deionizada.

#### 4.6. Preparo das Amostras

O desempenho do primeiro sistema fotoeletroquímico autoalimentado (CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e CuS/ FTO) foi avaliado em amostra de suco preparado a partir da laranja. Laranjas forma compradas no mercado local, espremidas e filtradas. Após a obtenção do suco, a amostra foi filtrada e injetada 20 µL diretamente no compartimento anódico da célula fotoeletroquímica célula fotoeletroquímica contendo 2000 µL de tampão Hepes. A quantificação de AT foi realizada pelo método de interpolação da curva usando diferentes alíquotas de soluções estoque de AT.

Para avaliar o desempenho do segundo sistema fotoeletroquímico autoalimentado (TiO<sub>2</sub>/FTO e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO) utilizou-se amostra de chá verde adquirida 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 de 0,1 mg e, posteriormente, a amostra sólida foi transferida para um frasco de 50 mL e foram adicionados 20 mL de água fervente. Após o processo de extração, a dispersão foi submetida a um processo de filtração e o resíduo em pó foi lavado três vezes com alíquotas de água fervente. O filtrado obtido foi posto para esfriar à 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 AT (SILVA et al., 2018). Foi injetada 20 µL do extrato diretamente na célula fotoeletroquímica contendo 2000 µL de tampão PBS.

## **CAPÍTULO 4**

**Sistema Fotoeletroquímico que explora um fotoânodo baseado em  
CdS/TiO<sub>2</sub> para detecção de ácido tânico**

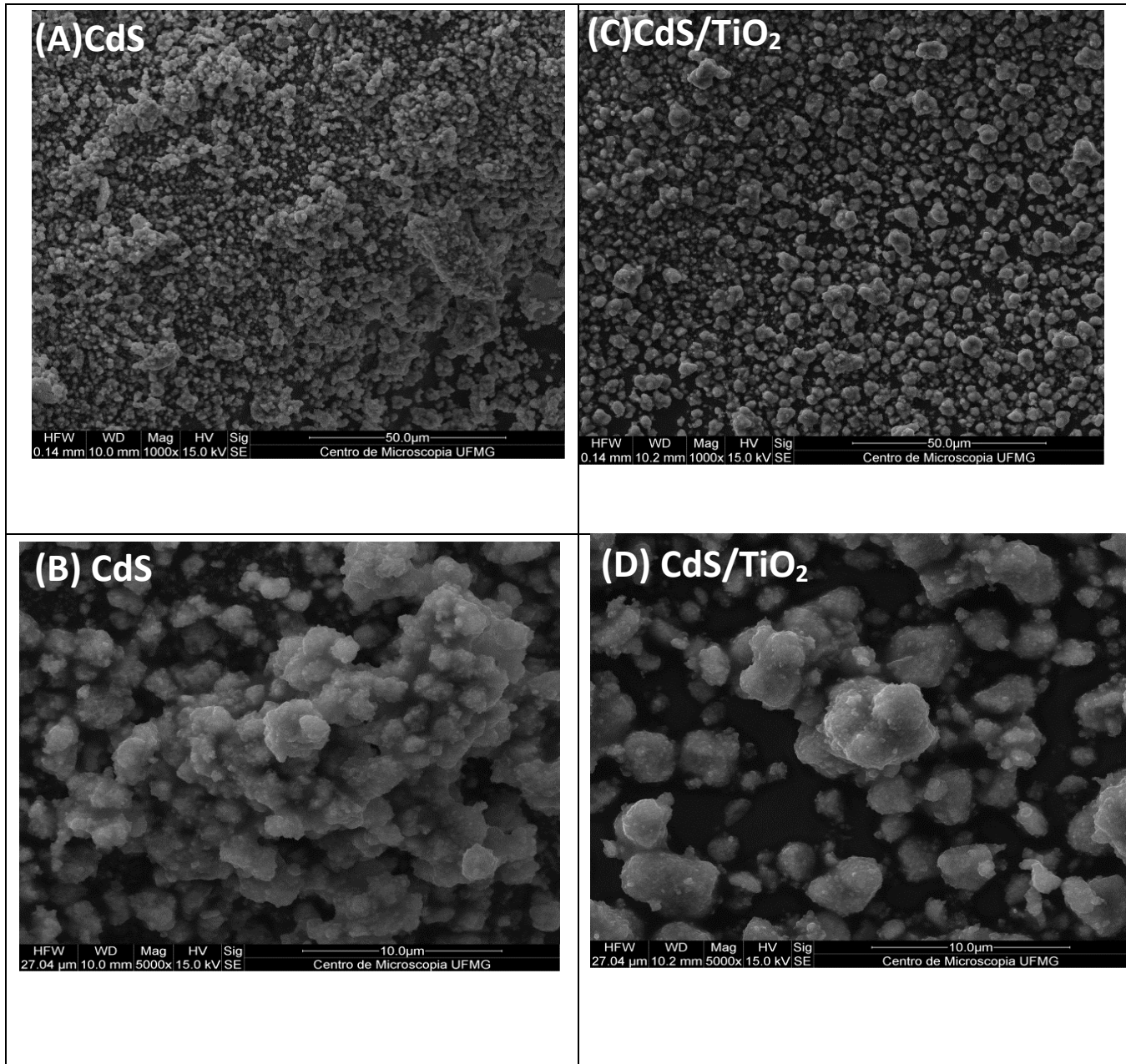
### 5.1. Caracterização do Material Fotoeletroativo (CdS/TiO<sub>2</sub>)

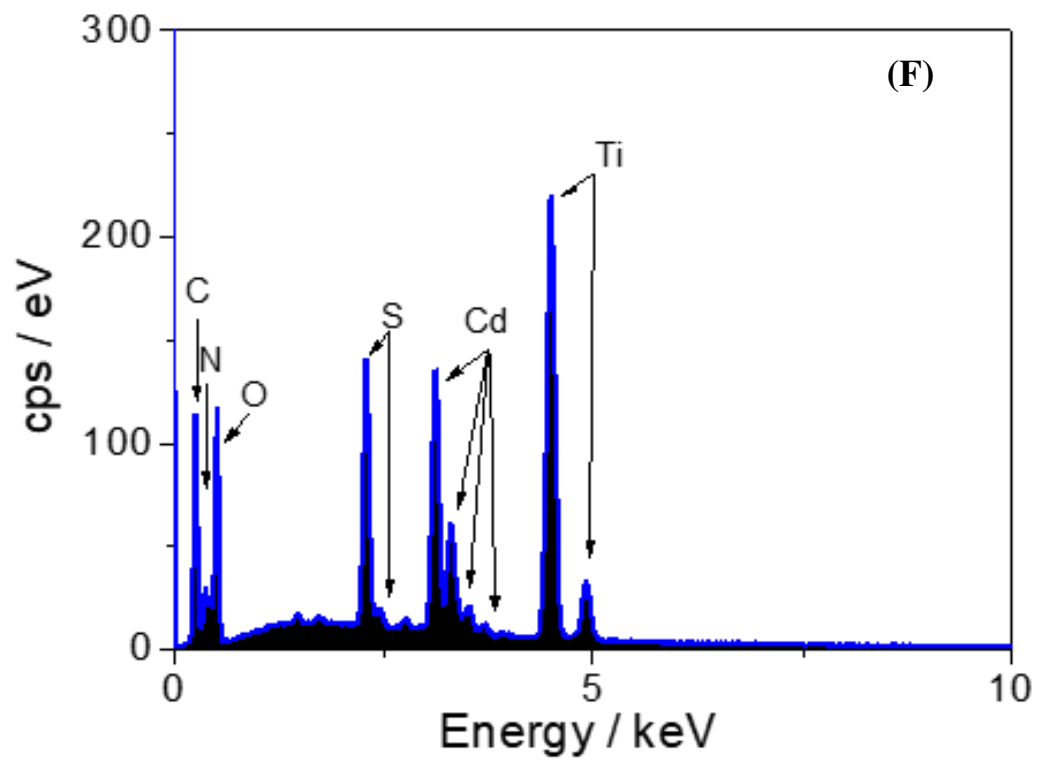
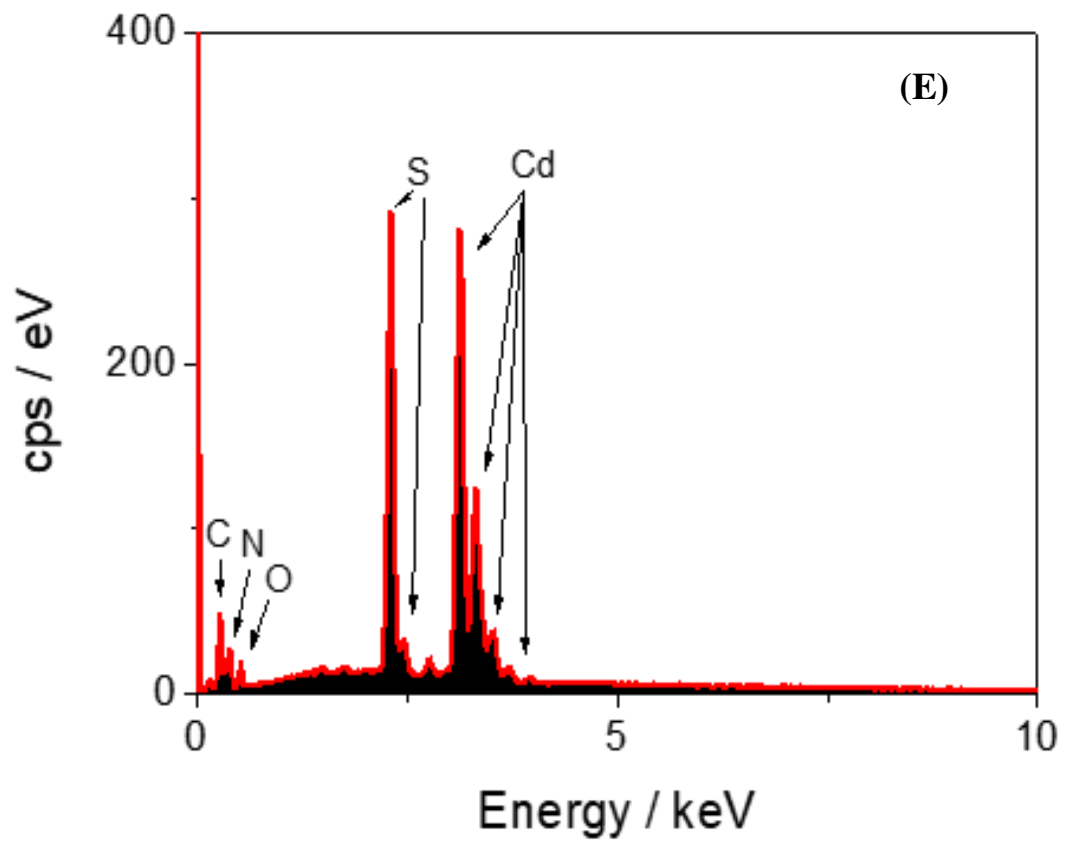
Para a caracterização dos materiais fotoeletroativos (CdS e CdS/TiO<sub>2</sub>) foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CdS e do CdS/TiO<sub>2</sub> foi realizada para avaliar as características morfológicas dos materiais e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificar os elementos químicos encontrados na composição destes. A Figura 8 apresenta as imagens obtidas por MEV e o espectro EDS para CdS e CdS/TiO<sub>2</sub>. Como pode ser observado (Figura 8 (A) e (B)), as imagens de superfície dos depósitos de CdS apresentam superfície rugosa constituída de nódulos micrométricos decorrentes da agregação de partículas nanométricas e o espectro EDS (Figura 8 (E)) exhibe principalmente sinais de Cd, S, O, C, N. A proporção Cd / S para o CdS foi de cerca de 1 e os sinais de O, C e N podem ser justificados pela presença de moléculas remanescentes dos reagentes (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, CdSO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>OH) utilizados na obtenção do CdS.

A morfologia superficial do material compósito CdS/TiO<sub>2</sub> (Figura 8 (C) e (D)) demonstra uma distribuição não compacta de grãos micrométricos, o que pode ser devido à presença de partículas de CdS e TiO<sub>2</sub>. Além disso, o tamanho dos grãos observado nas Figuras 8 (A) e (B) é maior que ao observado nas Figuras 8 (C) e (D) e o espectro de EDS (Figura 8 (F)) exhibe sinais de Ti, Cd, S, O, C, N que podem ser atribuídos a CdS e TiO<sub>2</sub>.

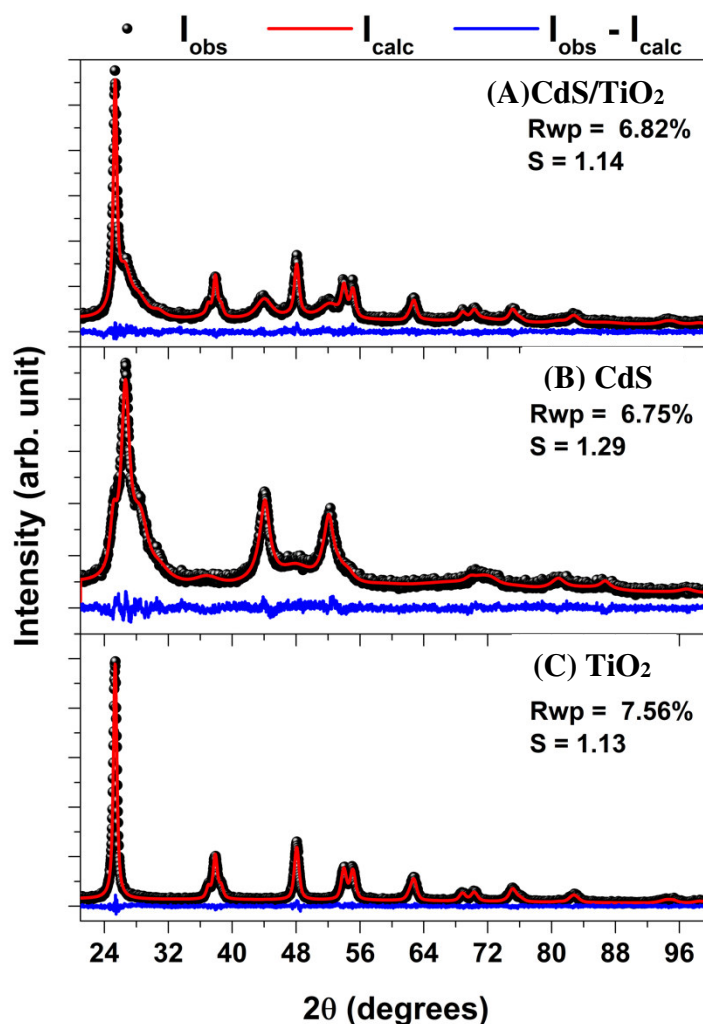
**Figura 8.** Imagens do MEV e do EDS para CdS (A, B e E) e para CdS/TiO<sub>2</sub> (C, D e F).





A Figura 9 mostra os difratogramas referentes aos materiais CdS/TiO<sub>2</sub> (A), CdS (B) e TiO<sub>2</sub> (C). O difratograma da amostra de TiO<sub>2</sub> (Figura 9 (C)) apresentou uma fase tetragonal característico de TiO<sub>2</sub> puro (PDF: 01-071-1166). O difratograma da amostra de CdS (Figura 9 (B)) mostra duas fases, uma cúbica (PDF: 01-080-0019) e uma fase hexagonal (PDF: 01-080-0006). A Figura 9 (A) demonstra que para o material CdS/TiO<sub>2</sub> há a presença da fase tetragonal do TiO<sub>2</sub> e as fases cúbica e hexagonal do CdS. A partir do refinamento de Rietveld foi possível obter as concentrações de fase, parâmetros de rede e tamanho de cristalito das fases apresentadas nas amostras e esses valores são mostrados na Tabela 1. Como se pode observar, o TiO<sub>2</sub> é a fase majoritária na amostra de CdS/TiO<sub>2</sub> e a fase cúbica do CdS tem maior concentração do que a fase hexagonal. Também é possível verificar que as fases de CdS quando depositadas na superfície de TiO<sub>2</sub> possuem tamanho de cristalito menor do que a amostra de CdS.

**Figura 9.** Difratogramas de Raios X obtidos para TiO<sub>2</sub> (A), CdS (B) e CdS/TiO<sub>2</sub> (C).





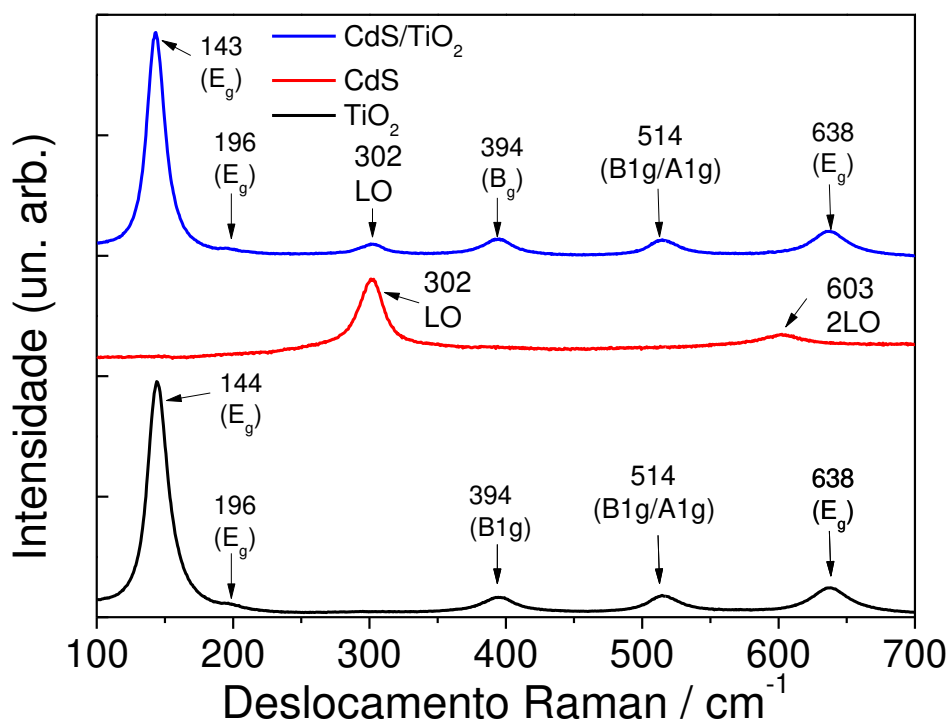
**Tabela 1.** Informações estruturais obtidas a partir de difração de raios X em pó e refinamento de Rietveld

Amostras	Análise quantitativa de fase (%)			Parâmetros de Latência (Å)			Tamanho do Cristalito (nm)		
	TiO <sub>2</sub> Tetrag.	CdS Cubic	CdS Hexag.	TiO <sub>2</sub> Tetrag.	CdS Cubic	CdS Hexag.	TiO <sub>2</sub> Tetrag.	CdS Cubic	CdS Hexag.
CdS/TiO <sub>2</sub>	74(1)	16,3(9)	9,7(7)	$a=3,7883(4)$ $c=9,508(1)$	$a=5,821(2)$	$a=4,132(4)$ $c=6,750(9)$	19,0(4)	5,5(4)	5,0(6)
CdS	-	60,4(9)	39,6(9)	-	$a=5,843(2)$	$a=4,124(1)$ $c=6,751(9)$	-	9,1(9)	8,3(4)
TiO <sub>2</sub>	100	-	-	$a=3,7884(3)$ $c=9,5115(7)$	-	-	19,4(2)	-	-

Os espectros Raman e FTIR obtidos para CdS e CdS/TiO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 10. Como pode ser visto na Figura 10, o CdS apresentou dois picos largos em torno de 302 e 603 cm<sup>-1</sup>, correspondendo aos modos vibracionais associados ao fônon óptico longitudinal de primeira (LO) e seu sobretom (2LO), que são polarizados na face xz do cristal e acoplam fortemente ao exciton ao longo do eixo c (ARGUELLO et al., 1969; KAVIL et al., 2018; PAN et al., 2005). O espectro Raman obtido para o CdS é semelhante ao encontrado em estudos de filmes finos de CdS e em cristais de CdS (TRAJIC et al., 2015; KARIPER et al., 2012; NEVES, 2013). Alguns autores afirmam que em filmes finos de CdS e em cristais de CdS, de dimensões nanométricas, há predominância de fônons ópticos longitudinais nos espectros Raman (GOBBO, 2008; TRAJIC et al., 2015; NEVES, 2013).

O espectro Raman do CdS/TiO<sub>2</sub> apresentou picos Raman em 143, 196, 302, 394, 514 e 638 cm<sup>-1</sup>. Os picos em 144, 196, 394, 514 e 638 cm<sup>-1</sup> correspondem à estrutura tetragonal do TiO<sub>2</sub> anatase que pertence ao grupo espacial D<sub>4h</sub><sup>19</sup> (I41/amd) e têm modos de vibração de rede normal dado por  $\Gamma=A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$  (KITSIOU et al., 2014; MALI et al., 2011; HONG, et al., 2009). Assim sendo, o espectro Raman do composto mostra que a amostra de CdS/TiO<sub>2</sub> é uma fase anatase simples contendo fase CdS cristalina dispersa nas partículas de titânia.

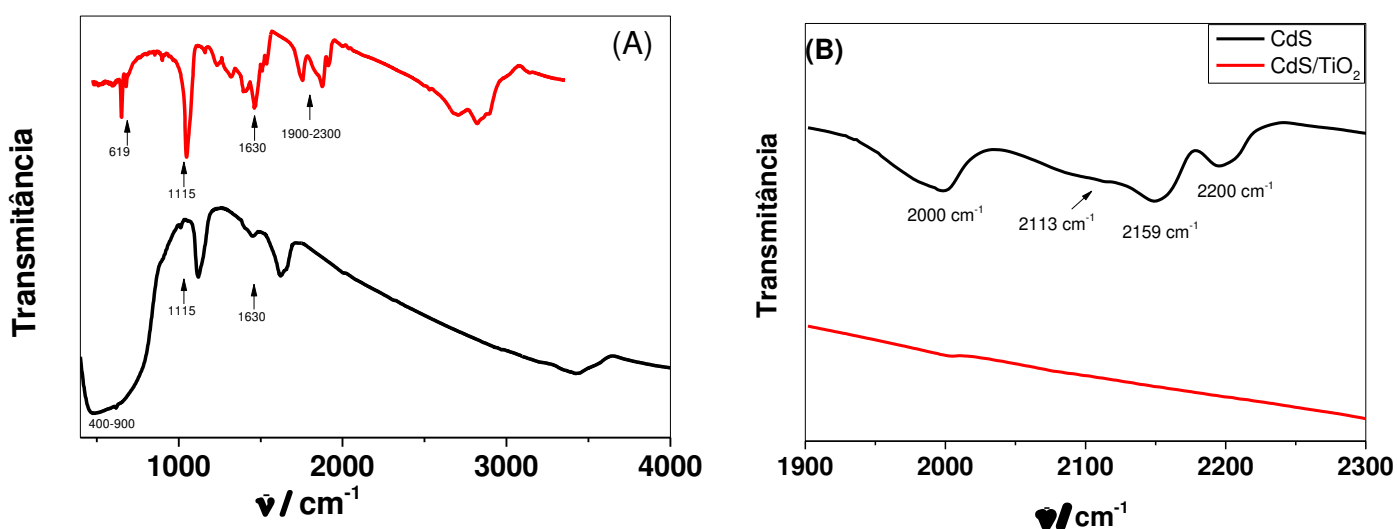
**Figura 10.** Espectros Raman obtidos para CdS e CdS/TiO<sub>2</sub>.



A Figura 11 mostra os espectros obtidos por FTIR das amostras de CdS e CdS/TiO<sub>2</sub> na faixa de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. O espectro FTIR do CdS apresentou uma banda de absorção em torno de 619 cm<sup>-1</sup> que tem sido atribuída à ligação S-S no cristal de CdS (QUTUB et al., 2016). A banda acentuada em cerca de 1115 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação S-O dos grupos sulfato (QUTUB et al., 2016). A banda de absorção em cerca de 1630 cm<sup>-1</sup> pode ser devido ao grupo O-H da H<sub>2</sub>O ou ao CO<sub>2</sub> adsorvido na amostra de CdS (MALI et al., 2011; SHABAN, MUSTAFA; SAYED, 2016; WANG, WANG; ZHU, 2017). O espectro FTIR do CdS também apresentou modos entre 1900 e 2300 cm<sup>-1</sup> que podem estar associados às ligações triplas CN (Figura 11 (B)). De acordo com a literatura, os modos CN presentes no espectro FTIR do CdS podem ser devido à presença íons pseudo-halogênicos decorrentes da cianamida (NCN<sup>-</sup>), isocianamida (NNC<sup>-</sup>), cianato (OCN<sup>-</sup>) e tiocianato (SCN<sup>-</sup>) que podem ser formados a partir da decomposição de tioureia em soluções básicas (MORENO-REGINO et al., 2019; SATHISHKUMAR et al., 2016; SHABAN; MUSTAFA; SAYED, 2016).

A cianamida de cádmio ( $\text{CdCN}_2$ ) está dentre os possíveis compostos passíveis de formação em decorrência da interação do cádmio com os produtos da decomposição da tiourea em meio básico e devido à baixa solubilidade do  $\text{CdCN}_2$  em meio aquoso este composto pode precipitar sobre o CdS formado. Contudo, o espectro FTIR obtido para o CdS apresentou uma banda com máximo em  $2113\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao grupo CN da  $\text{CdCN}_2$  (BALDINOZZI et al., 2001), de pequena magnitude. Considerando que a literatura mostra que o espectro FTIR referente ao modo vibracional do  $\text{CdCN}_2$  deve apresentar uma forte banda de absorção (BALDINOZZI et al., 2001), é provável que pouco deste composto tenha depositado sobre o CdS.

**Figura 11.** (A) Espectros FTIR obtidos para CdS (vermelho) e CdS/TiO<sub>2</sub> (preto). (B) Espectro FTIR para CdS e CdS/TiO<sub>2</sub> na região de número de onda compreendido entre 1900 e 2300  $\text{cm}^{-1}$ .

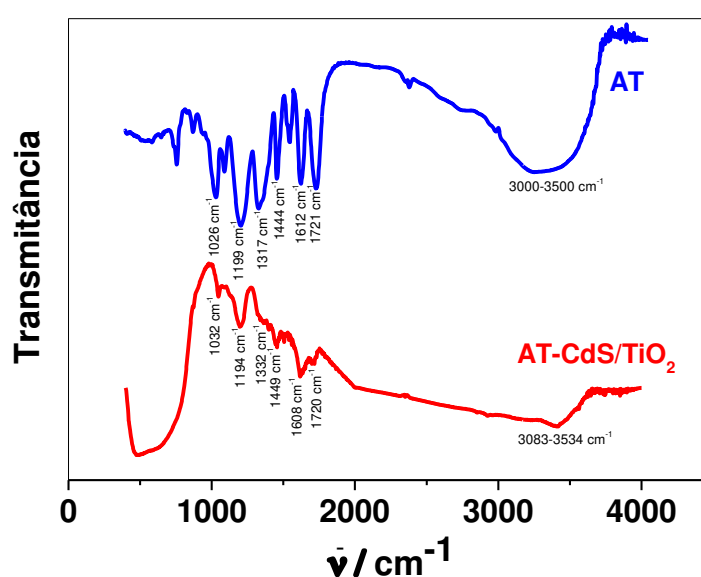


A região compreendida entre 1900-2300  $\text{cm}^{-1}$  do espectro FTIR apresentado na Figura 11 (B) mostrou também bandas em 2000  $\text{cm}^{-1}$ , 2159  $\text{cm}^{-1}$  e 2200  $\text{cm}^{-1}$  as quais podem ser atribuídos à tripla ligação CN dos íons decorrentes da cianamida (BALDINOZZI et al., 2001), isocianamida (ICHIKAWA et al., 1982) e à  $\text{H}_2\text{CN}_2$  (BALDINOZZI et al., 2001).

Por outro lado, o CdS/TiO<sub>2</sub> (Figura 11 (A)) apresentou absorção em uma faixa ampla de 400-900  $\text{cm}^{-1}$  devido aos modos vibracionais associados às ligações Ti-O na fase anatase (MALI et al., 2011). Adicionalmente, pode-se observar que o espectro de FTIR do CdS/TiO<sub>2</sub> não apresentou bandas de produtos da decomposição de tiourea adsorvidos sobre o composto (Figura 11 (B)).

A Figura 12 mostra os espectros FTIR obtidos para o CdS/TiO<sub>2</sub> após ensaio de adsorção de ácido tânico (AT-CdS/TiO<sub>2</sub>) a partir da solução de AT bem como o espectro FTIR obtido para o ácido tânico puro (99,99 %). Para este ensaio, agitou-se 25 mg de compósito em solução aquosa de ácido tânico a 20 mmol L<sup>-1</sup> de AT e após 2h, o sólido foi recuperado e foi seco a cerca de 50 ° C. Conforme pode ser observado, o espectro apresentado na Figura 12 para a amostra de AT-CdS/TiO<sub>2</sub> apresentou modos vibracionais comuns ao AT indicando sua adsorção sobre o CdS/TiO<sub>2</sub>.

**Figura 12.** Espectro FTIR para AT e AT-CdS/TiO<sub>2</sub>.



O espectro da amostra de AT apresentou absorção em uma faixa ampla de 3000-3500 cm<sup>-1</sup> os quais podem ser atribuídos aos modos associados ao estiramento dos grupos –OH (LYU et al., 2019; GAO et al., 2019). Essa absorção máxima centrada em torno de 3420 cm<sup>-1</sup> para o AT e derivados de AT, indicam a presença de polifenóis (SANTOS et al., 2015). A banda em aproximadamente 1721 cm<sup>-1</sup> está associada às vibrações C = O do AT (SANTOS et al., 2015; TANG et al, 2018). As bandas em 1612, 1526, 1459 e 1444 cm<sup>-1</sup> estão associadas ao estiramento vibracional C-C do anel aromático (SANTOS et al., 2015; TANG et al, 2018). A absorção em 1317 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à flexão de CH (TANG et al, 2018) e a absorção em 1199 cm<sup>-1</sup> pode ser associada alongamento fenólico de C – O (SANTOS et al., 2015). As bandas em 1083 e 1026 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas às vibrações νC-OH (SANTOS et al., 2015; TANG et al, 2018).

No espectro FTIR obtido para o AT-CdS/TiO<sub>2</sub> observa-se absorções comuns ao espectro para o AT indicando que o compósito CdS/TiO<sub>2</sub> pode atuar como um adsorvente para

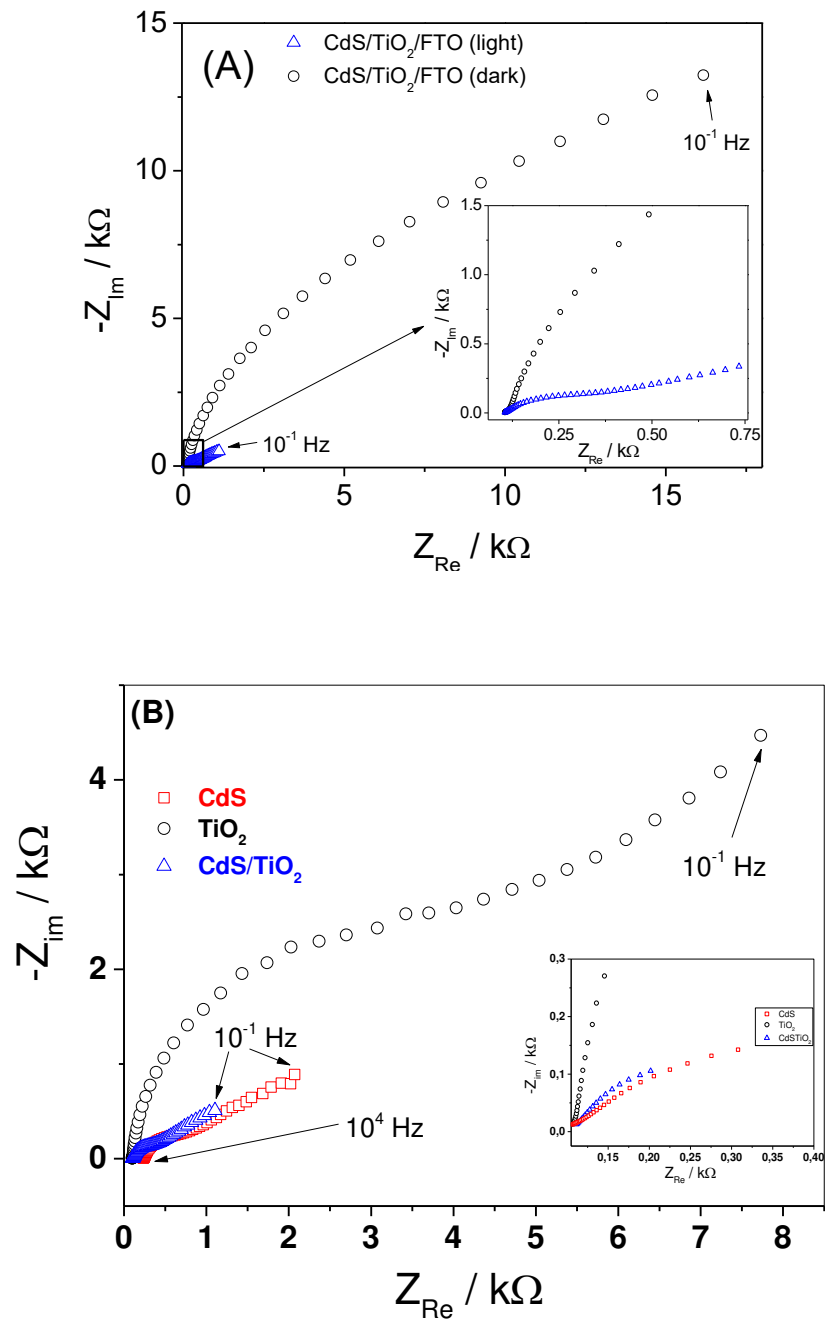
o ácido tânico. A Tabela 2 mostra as principais bandas presentes nos espectros de AT e AT-CdS/TiO<sub>2</sub>, onde é possível compará-los. Observa-se que houve deslocamentos de algumas bandas (O-H, C-H e νC-OH), pode-se visualizar ainda a retração de outras, como por exemplo a da banda decorrente da flexão CH. Esse resultado mostra que os modos vibracionais dos grupos OH de AT são os mais afetados do que os outros modos vibracionais sugerindo que os grupos hidroxila no AT interagem com o compósito CdS/TiO<sub>2</sub> (SANTOS et al., 2015). Segundo Shi et al. (2017) o CdS interage com os múltiplos grupos hidroxila na superfície do AT. Çakar e Özacar (2016) relatam em seu estudo que grupos hidroxila do AT reagem com íons Fe<sup>3+</sup> para formar complexos metálicos.

**Tabela 2.** Principais bandas nos espectros de FTIR de AT e AT-CdS/TiO<sub>2</sub>

<b>Atribuição de banda</b>	<b>AT (ν/cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>AT-CdS/TiO<sub>2</sub> (ν/cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>O—H</b>	3000-3500	3083-3534
<b>C=O</b>	1721	1720
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	1612, 1526, 1459, 1444	1608,1536,1449
<b>C—O—C</b>	1199	1194
<b>C—H</b>	1317	1332
<b>νC-OH</b>	1083, 1026	1077,1032

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas com o propósito de avaliar algumas das propriedades eletrônicas associadas à capacidade de transferência de carga da plataforma fotoeletroquímica proposta (CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO). Inicialmente, o efeito da luz proveniente de uma lâmpada LED sobre a resposta eletroquímica do fotoeletrodo foi verificado através da varredura de frequência do sinal elétrico empregado na plataforma. A Figura 13 apresenta diagramas de Nyquist obtidos para o fotoeletrodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO em uma solução 0,005 mol L<sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl na ausência e na presença da luz para frequências do potencial elétrico aplicado à plataforma que variaram de 10 kHz a 0,1 Hz.

**Figura 13.** (A) Diagrama de Nyquist para CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO em solução aquosa 0,005 mol L<sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl obtidos na ausência (círculos pretos) e na presença de luz (triângulos azuis). (B) Diagramas de Nyquist obtidos para TiO<sub>2</sub>/FTO, CdS/FTO e CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO em solução aquosa 0,005 mol L<sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio em 0, 1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Medidas obtidas à temperatura ambiente (25 °C).



Como pode ser visto na Figura 13 (A), o perfil do diagrama de Nyquist obtido para a plataforma CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO na presença de luz foi significativamente diferente do perfil obtido na ausência de luz. O diagrama de Nyquist para o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO na presença de luz apresentou duas regiões distintas, a primeira na forma de um semicírculo na região de frequência compreendida aproximadamente entre 10<sup>4</sup> Hz e 10 Hz. Ao comparar as regiões de frequência compreendidas entre 10<sup>4</sup> Hz e 10 Hz dos diagramas apresentados na Figura 13 (A) para o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO na presença e ausência de luz, observa-se que a região semicircular do diagrama apresenta raio de curvatura menor na presença de luz indicando que o material fotoeletroativo proposto apresentou menor resistência da transferência de carga na interface fotoeletrodo/eletrólito. A redução da resistência à transferência de carga em decorrência da simples incidência de luz sobre o material fotoeletroativo indica que o mesmo apresenta capacidade de produzir pares de elétron-lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) (MONTEIRO et al, 2017; CEN et al, 2017). A Figura 13 (B) apresenta os diagramas de Nyquist para TiO<sub>2</sub>/FTO, CdS/FTO e CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO em solução aquosa 5 mmol L<sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Conforme pode ser observado, sob a incidência de luz, o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO apresentou menor raio de curvatura na região de compreendida entre 10<sup>4</sup> e 10 Hz quando comparado aos diagramas de Nyquist obtidos para TiO<sub>2</sub>/FTO e CdS/FTO indicando que a combinação entre o CdS e o TiO<sub>2</sub> favorece as propriedades eletrônicas do compósito.

Com o propósito de avaliar a densidade da carga de transportadores de carga (N), conhecer o tipo de semicondutor (tipo-n ou tipo-p) e o potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) foram obtidos gráficos de Mott-Schottky (Figura 14). Neste sentido, a capacitância da interface fotoeletrodo/eletrólito foi medida em ausência de luz a uma frequência fixa de 10 kHz em função do potencial elétrico aplicado ao eletrodo. A capacitância total na interface fotoeletrodo/eletrólito foi tratada de acordo com a equação de Mott-Schottky (SAHAI et. al, 2016).

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

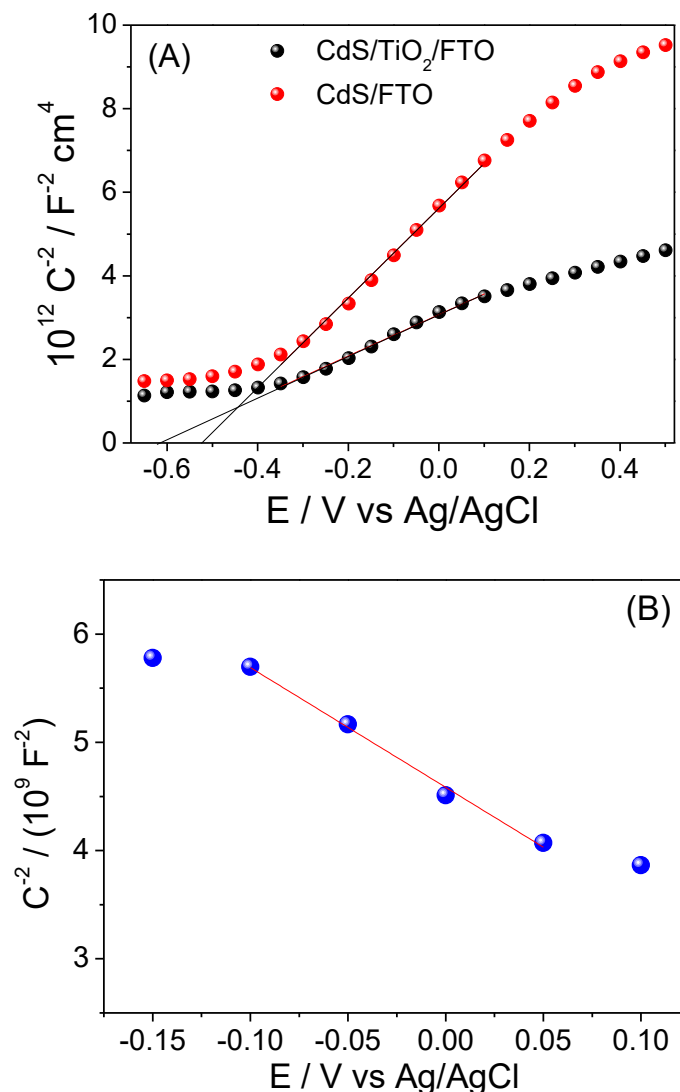
Onde, N é a Densidade de doador ou aceitador, A<sup>2</sup> é área de depilação, e representa a carga do elétron,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon$  é a permissividade relativa do semicondutor, k a constante de Boltzmann e T é a Temperatura absoluta.

Os coeficientes angulares dos gráficos de Mott-Schottky para CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e CdS/FTO foram positivos indicando que são semicondutores do tipo-n. A partir da extrapolação da variável C<sup>-2</sup> para 0, obteve-se valores de potenciais de banda plana ( $E_{fb}$ ) de -0,61 V para CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e -0,51 V para CdS/FTO, sugerindo que o CdS pode atuar como uma camada sensibilizadora melhorando a injeção de elétrons para TiO<sub>2</sub> e a fotovoltagem de circuito aberto

do material proposto. Adicionalmente, o coeficiente angular do gráfico de Mott-Schottky obtido para o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO foi cerca de duas vezes superior ao observado para o CdS/FTO sugerindo que a combinação do CdS ao TiO<sub>2</sub> produziu um compósito portando maior número de portadores de carga.

Da mesma forma, o gráfico Mott-Schottky de FTO modificado com sulfeto de cobre (CuS) resultou em um coeficiente angular negativo indicando que o CuS/FTO é um semiconductor do tipo p (Figura 14 (B)) e foi obtido potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) em torno de +0,4 vs Ag / AgCl.

**Figura 14.** (A) Gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) para CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e CdS/FTO e (B) gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) para CuS/FTO obtidos em solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Os coeficientes angulares dos gráficos de Mott-Schottky (SMS) apresentados na Figura 14 (A) foram utilizados para estimar o aumento da densidade de portadores de cargas do fotoânodo de acordo com a seguinte equação (VERMA, et al., 2016):



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

Assim, a densidade de portadores de cargas dos fotoeletrodos de CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e CdS/FTO foram estimados em 8,07x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> e 2,82x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Logo, a densidade de portadores de CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO foi aproximadamente 2,8 vezes maior que para CdS/FTO. Portanto, a análise indica que o fotosensor CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO ao apresentar maior densidade de portadores pode resultar em um sistema fotoeletroquímico de melhor desempenho, com menor resistência a transferência de carga e mais rápida transferência eletrônica.

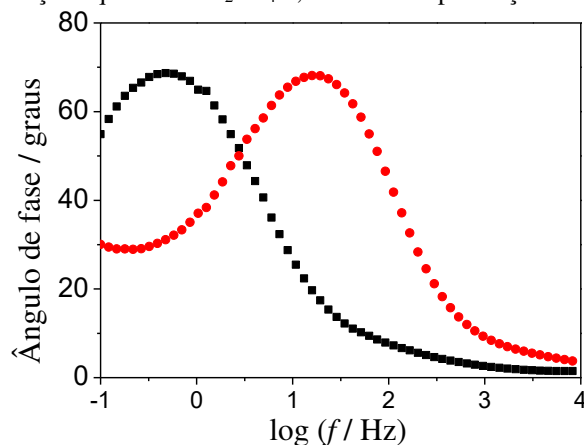
Com o propósito de avaliar o tempo de permanência do elétron ( $\tau_e$ ) na banda de condução foram medidos os ângulos de fase *versus* diferentes frequências do potencial aplicado (diagrama de Bode-fase) ao eletrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO e CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO (Figura 15). Os valores de frequência nos quais os diagramas de Bode-fase atingem um máximo para TiO<sub>2</sub>/FTO e CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO foram 15,9 e 0,725 Hz, respectivamente. Os tempos de permanência dos elétrons da banda de condução ( $\tau_{el}$ ) foram estimados a partir da seguinte equação (HU et. al, 2015):

$$\tau_{el} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (3),$$

onde  $f_{max}$  representa a frequência correspondente ao máximo angulo de fase.

Sob incidência de luz, o TiO<sub>2</sub>/FTO apresentou tempo de permanência do elétron na banda de condução da ordem de 10 ms enquanto o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO apresentou  $\tau_{el}$  de 220 ms. Logo, o aumento no tempo de permanência do elétron favorece cineticamente as reações fotoeletroquímicas, pois está relacionado a uma menor taxa de recombinação e, consequentemente, a uma maior separação de portadores de carga.

**Figura 15.** Gráfico de Bode-fase para gráficos de CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO (preto) e TiO<sub>2</sub>/FTO (vermelho) obtidos em solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença de luz.



## 5.2. Desempenho do Fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO

A fotocorrente do fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e do fotocátodo foram investigadas a fim de avaliar a natureza da fotocorrente do fotoânodo e do fotocátodo. As medições de fotocorrentes do fotoânodo foram realizadas em tampão HEPES 0,1 mol L<sup>-1</sup> em uma célula eletroquímica de três eletrodos usando o CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO como eletrodo de trabalho, uma placa de Pt como o contra-eletrodo e Ag/AgCl (em KCl saturado) como eletrodo de referência. Como pode ser visto, o fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO (Fig. 16) apresentou uma fotocorrente anódica com polarização em zero volts versus o eletrodo de referência, o que pode ser atribuída à oxidação da água. O efeito das adições de TA na foto-corrente anódica do fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO também é apresentado na Fig. 16. Conforme pode ser observado, as adições sucessivas de TA diminuem a fotocorrente, indicando a sensibilidade do fotoânodo à presença de TA. Por sua vez, o fotocátodo apresentou fotocorrente catódica conforme pode ser observado na Figura 17.

**Figura 16.** Respostas de fotocorrente do CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO para concentrações de TA de 0 a 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $E_{\text{aplicado}} = 0 \text{ mV}$ ) em solução tampão de hepes 0,1 mol L<sup>-1</sup>

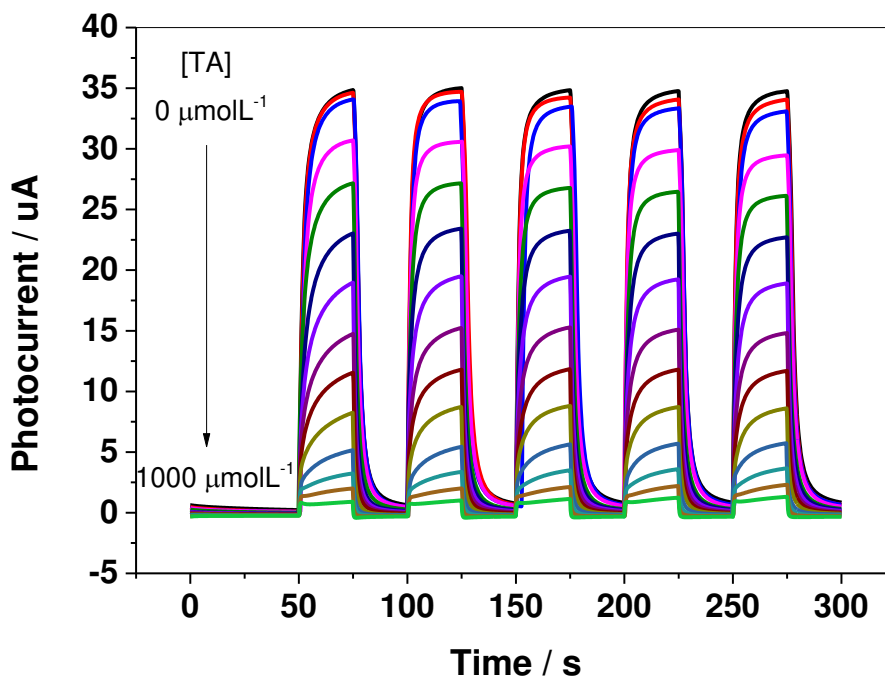
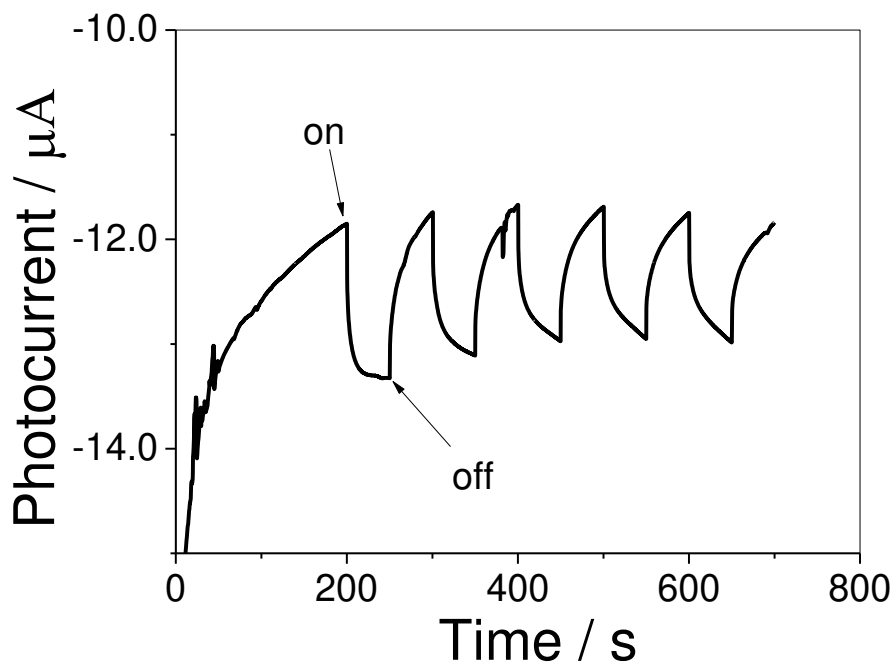
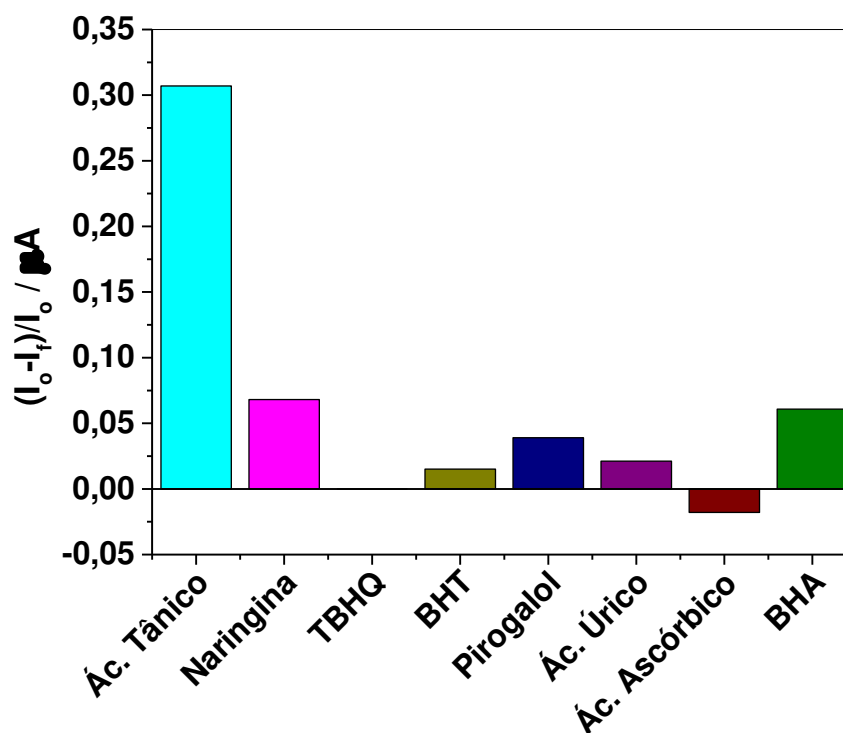


Figura 17. Respostas de fotocorrente do CuS/FTO em solução tampão de hepes 0,1 mol L<sup>-1</sup>



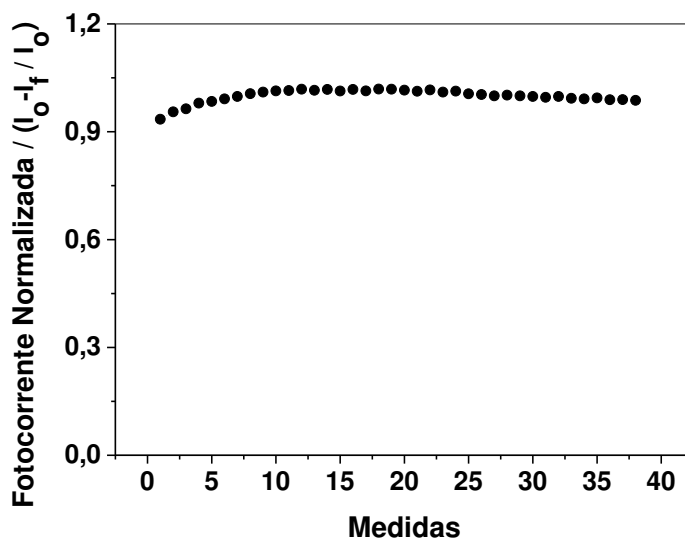
Diante dos resultados obtidos e como propósito de expandir o estudo referente a capacidade de resposta do fotocátodo, buscou-se verificar qual ou quais analitos que mais produziria ou produziriam efeito de inibição sobre a plataforma nas condições otimizadas. Para isso, foram obtidas respostas de fotocorrente frente a ácido tânico, pirogallol, BHA, naringina, BHT, ácido úrico, ácido ascórbico, TBHQ e uréia (Figura 18). Através da Figura 18 é possível observar que o ácido tânico foi o composto que produziu uma maior redução na fotocorrente possivelmente por ter em sua estrutura muitas hidroxilas, sendo, portanto, utilizado nas análises posteriores.

**Figura 18.** Comparação da inibição produzida por  $60 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ácido tânico, pirogalol, BHA, naringina, BHT, ácido úrico, ácido ascórbico, TBHQ e uréia frente ao Hepes.



A estabilidade do fotoânodo  $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  foi verificada através de 38 medições sucessivas em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de Hepes (pH 6,0) (Figura 19). Para avaliar a estabilidade da plataforma foi utilizado como parâmetro o desvio padrão relativo (DPR). O DPR foi calculado considerando-se todas as fotocorrentes no tempo de 2000 s e um valor de 1,82% foi obtido, demonstrando que o fotoânodo proposto apresenta boa estabilidade.

**Figura 19.** Estabilidade do fotoânodo  $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de Hepes (pH 6,0).

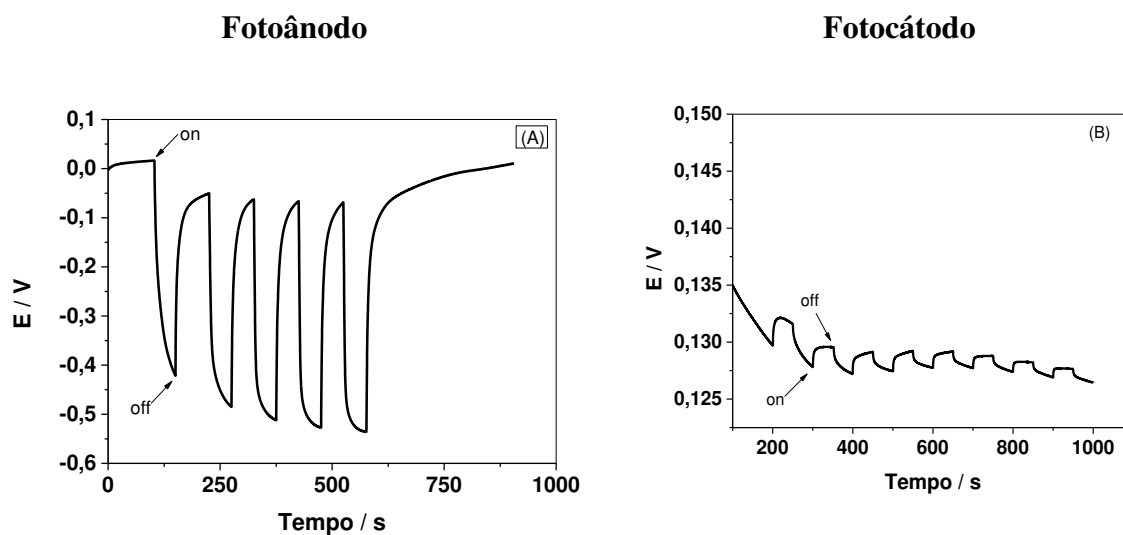


### 5.3. Avaliação do Potencial dos Fotoeletrodos no Desenvolvimento de um Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado

Com o propósito de investigar o desempenho fotoeletroquímico individual dos fotoeletrodos, medidas dos potenciais de circuito aberto (OCP) (Figuras 20 (A) e 20 (B)) de CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e CuS/FTO foram obtidos em uma célula de três eletrodos mediante o emprego dos fotoeletrodos como eletrodo de trabalho, uma placa Pt como contra-eletrodo e um eletrodo Ag/AgCl (em KCl saturado) como referência.

Como pode ser observado, o potencial de circuito aberto do fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO apresentou valores mais negativos sob a incidência de luz (Figuras 20 (A)), enquanto a fotovoltagem do fotocátodo CuS/FTO aumentou quando ele foi submetido à iluminação (Figuras 20 (B)). O valor do potencial de circuito aberto observado durante os ciclos “on-off” da luz foi altamente repetitivo. Além disso, o fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO apresenta um potencial de circuito aberto de cerca de -500 mV na presença de ácido tânico sob a luz LED enquanto o potencial de circuito aberto do fotocátodo CuS/FTO muda para 126 mV sob luz LED.

**Figura 20.** Potencial de circuito aberto de CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO (A) e CuS/FTO (B) sob iluminação alternada de uma lâmpada LED.



A diferença de potencial ( $\Delta E_{ph}$ ) produzida na célula foi calculada através da equação:

$$\Delta E_{ph} = E_{Cat} - E_{Anod} \quad (3)$$

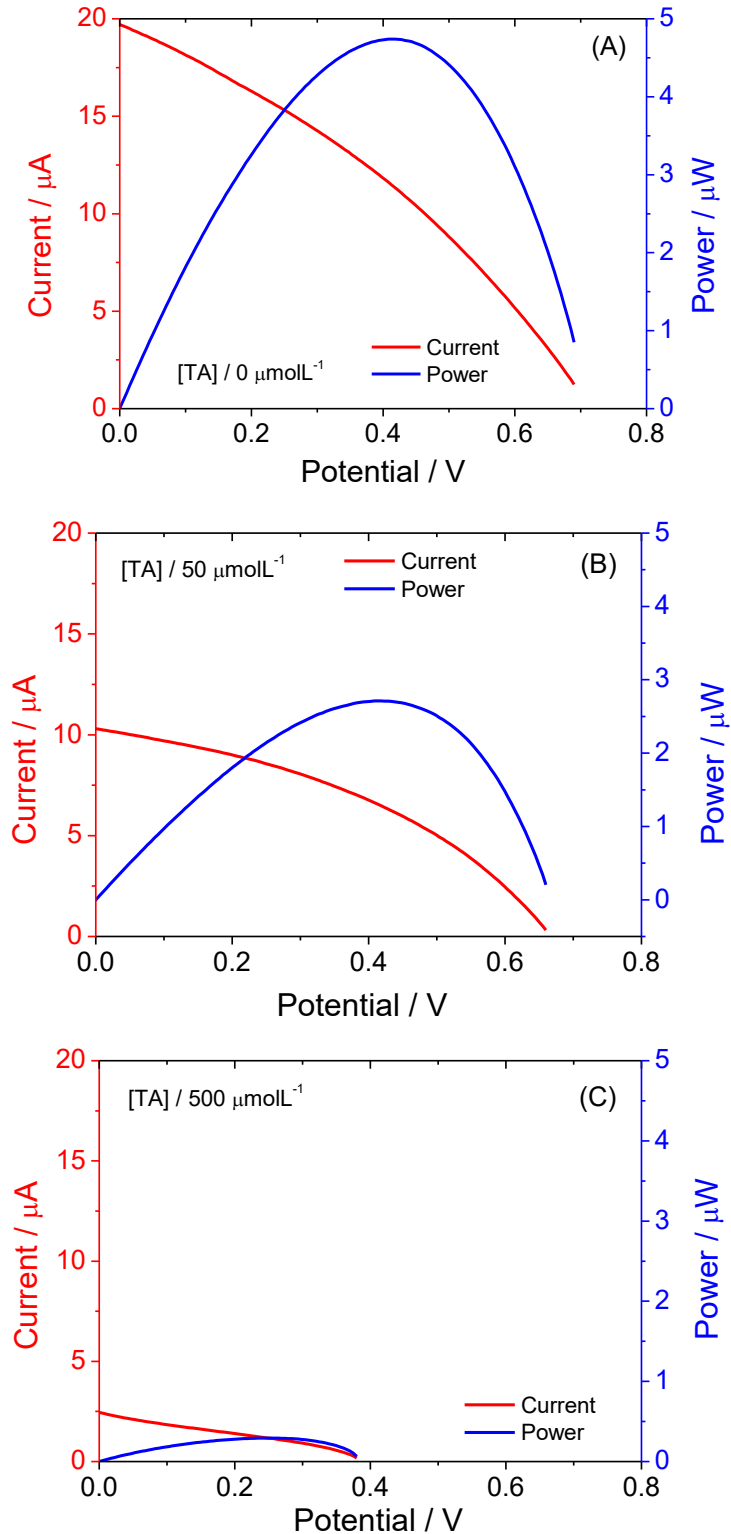
Onde,  $E_{Cat}$  é o potencial produzido no cátodo e  $E_{Anod}$  é o potencial produzido no ânodo.

Foi verificado que a  $\Delta E_{ph}$  produzida no sistema fotoeletroquímico na presença de luz aumentou significativamente de 175 mV para 626 mV. Logo, é possível notar que a presença da luz aumenta o potencial desenvolvido na célula, o que permite uma maior potencialidade do sistema.

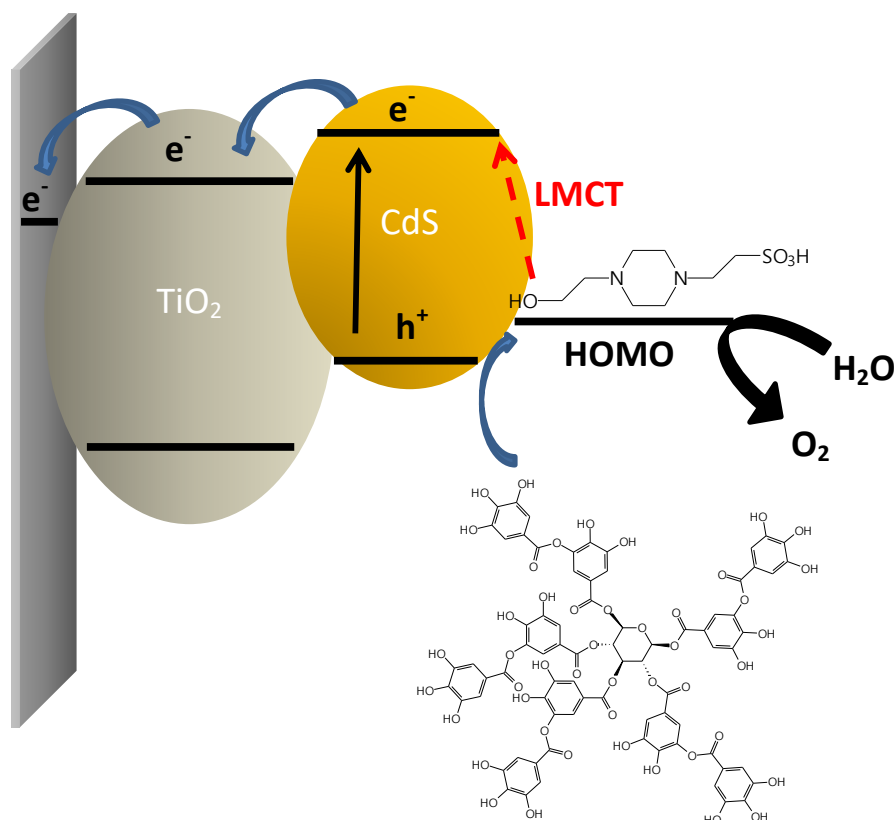
#### **5.4. Desempenho Analítico do Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado**

A fim de avaliar a capacidade do fotoânodo de determinar AT, explorando a capacidade do fotocátodo de fotocatalisar a redução de água, foi construída uma célula fotoeletroquímica autoalimentada de dois compartimentos a partir de cubetas de plástico de espectrofotometria com furos de diâmetro de 0,5 cm. As cubetas foram exploradas como câmaras anódicas e catódicas e foram separadas por uma membrana à base de quitosana. A Figura 21 (A), a Figura 21 (B) e a Figura 21 (C) mostram curvas de corrente vs tensão de saída da célula (curvas V-I) vs a densidade de corrente de potência da célula (curvas P-I) do sistema fotoeletroquímico autoalimentado para AT em três concentrações diferentes. Como pode ser observado, o potencial de circuito aberto e a potência de saída da célula fotoeletroquímica autoalimentada proposta foram altamente sensíveis à quantidade de ácido tânico na célula. A Figura 22 apresenta um mecanismo proposto para a resposta fotoeletroquímica da célula fotoeletroquímica autoalimentada com dois fotoeletrodos, considerando as reações fotoeletroquímicas envolvidas no fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO. De acordo com essa figura a reação fotoeletroquímica no fotoânodo é suprimida pela adsorção de AT no material compósito CdS/TiO<sub>2</sub> contido na superfície do FTO enquanto o fotocátodo CuS/FTO reduz o próton para gerar hidrogênio.

**Figura 21.** Dependência típica das densidades de potência (azul) e corrente (vermelho) na tensão de operação do sensor fotoeletroquímico autoalimentado em  $0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (A),  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  (B) e  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  (C).



**Figura 22.** Representação esquemática da configuração do sistema fotoeletroquímico autoalimentado baseado no fotoânodo CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO e no fotocátodo CuS/FTO.



A Figura 23 mostra que a máxima densidade de potência de saída ( $P_{\max}$  ( $(P_{\max,0} - P_{\max})/P_{\max,0}$ )) do sensor fotoelétrico autoalimentado diminuiu linearmente com o aumento da concentração de ácido tânico de 10 para 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . A equação de regressão linear foi expressa em:

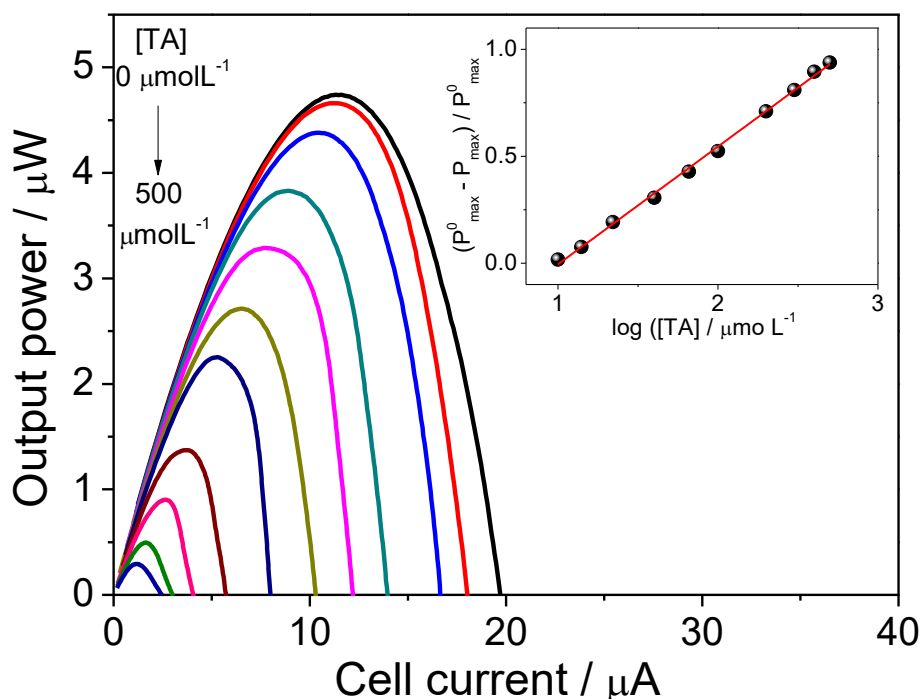
$P_{\max}/\mu\text{Wcm}^{-2} = 0,55 \log C / \mu\text{mol L}^{-1} - 0,54$ , cujo coeficiente de regressão ( $R^2$ ) foi de 0,993.

O limite de detecção (LD) do sensor fotoeletroquímico autoalimentado foi calculado por 3 sinal/ruído, encontrando-se o valor de 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

O desempenho analítico do sensor proposto (LD e faixa linear) foi comparado a outros trabalhos reportados na literatura utilizando alguns métodos eletroquímicos (Tabela 3). Como pode ser observado, o sistema exibiu faixa de resposta linear tão boa quanto os valores observados para trabalhos publicados anteriormente para a determinação do AT.



**Figura 23.** Curvas de densidade de potência versus curvas de densidade de corrente de sensor autoalimentado para diferentes concentrações de ácido tânico em solução tampão Hepes 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserção: Relação linear entre P<sub>max</sub> e o logaritmo da concentração de ácido tânico.



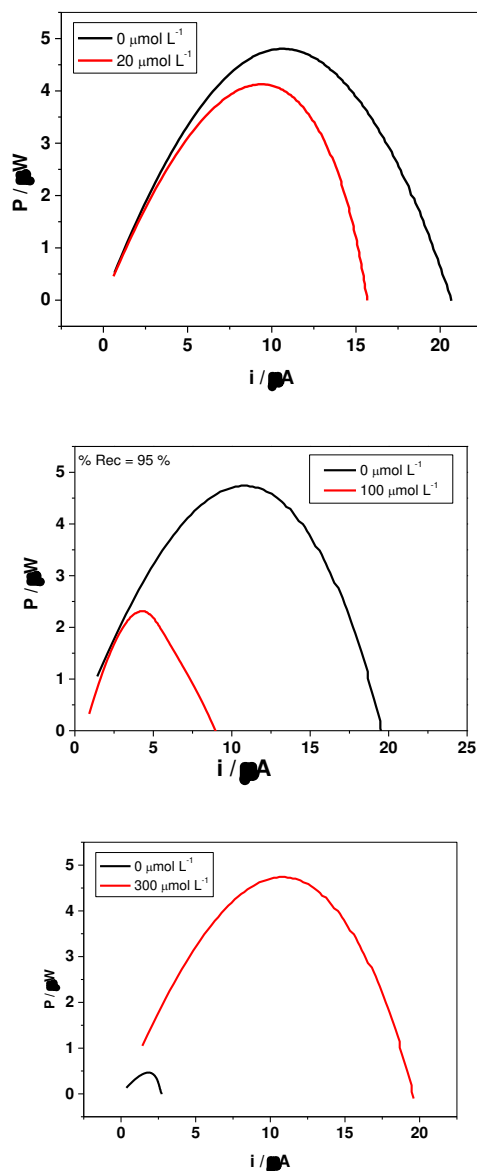
**Tabela 3.** Comparação de alguns métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos para a determinação do ácido tânico

Método	Plataforma / Princípio	Faixa Linear	Potencial Aplicado	Limite de Detecção	Referência
<b>Voltametria de Pulso Diferencial</b>	Eletrodo de carbono vítreo (GC) modificado com 1-benzoil-3-(pirrolidina) tiourea (PrTu)	2,0 - 42,0 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	0-1,5V vs Ag/AgCl	0,6 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	YILMAZ et. al, 2016
<b>Voltametria de Pulso Diferencial com luz ultravioleta</b>	Eletrodo de carbono vítreo modificado com ZnO-Pt	0,04-72,34 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,16 -0,26 V vs Ag/AgCl	0,02 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	LI et. al, 2017
<b>Voltametria de Pulso Diferencial</b>	Diferentes marcas de baterias de zinco-carbono residuais foram usadas como eletrodo de trabalho	2-60 ppb	-0,9 V vs SCE	3.13 ppb	PALISOC et. al, 2020
<b>Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado</b>	TiO <sub>2</sub> sensibilizado com ácido tânico como fotoanodo	1-500 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	0 V vs Ag/AgCl	0,1 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	SILVA et. al, 2018
<b>Biossensor de Quimiluminescência</b>	AuNPs montados por íons (TA-Fe) (AuNPs @ TA-Fe) como nanossondas	0,1-100 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	-	0,074 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	ZOU et. al, 2018
<b>Sensor Fotoeletroquímico</b>	Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) co-sensibilizadas com 5-metilfenínio metossulfato (PMS) e pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe QDs)	0,2-200 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	+0,4 V vs Ag/AgCl	60 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	LIMA et. al, 2018
<b>Voltametria</b>	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede única (SWNTs)	0,05-1,0 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	+0,42 V vs SCE	8 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	WAN et. al, 2007
<b>Amperometria</b>	Eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) modificado com (3-mercaptopropil) trimetoxissilano (MPTS)	0,02-25 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	+0,45 V vs Ag/AgCl	0,126 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	RAJ et. al, 2013
<b>Voltametria de Pulso Diferencial de Remoção Anódica</b>	Eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica gel (Si-gel / CPE)	1-1000 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	-0,3 V vs Ag/AgCl	0,3 x 10 <sup>-9</sup> mol L <sup>-1</sup>	VU et. al, 2013
<b>Sistema Fotoeletroquímico</b>	TiO <sub>2</sub> sensibilizado com CdS	10-500 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	OCP	5 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	Este trabalho

Em relação ao limite de detecção, o sistema apresentou valor um pouco maior do que os trabalhos citados. No entanto, cabe ressaltar que o sistema proposto não necessita de aplicação de potencial elétrico ou varredura de potencial para ocorra a detecção de AT. Vale ressaltar que o sistema possui um simples preparo, sem etapas de extração, co-reagentes, métodos de eluição ou etapas de pré-concentração, o que permite a utilização de um baixo volume de amostras e uma luz LED visível de baixo custo como fonte de excitação.

De modo a avaliar a aplicabilidade do sensor fotoeletroquímico em aplicações analíticas práticas, foi obtida uma quantidade de AT misturada em suco natural de laranja utilizando-se o método de interpolação da curva. A determinação de AT para a amostra foi realizada em 2 mL de tampão hepes ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0) contendo 20  $\mu\text{L}$  de suco. Dessa forma foram realizadas adições sucessivas da solução de AT. A exatidão do método foi examinada pelo experimento de recuperação conforme é apresentado a partir de Figura 24 e na Tabela 4. Com base na Figura 24, observa-se que a percentagem de recuperação do AT obtido foi valor de 105,0 %, resultado similar foi reportado por Yilmaz et al. (2016) utilizando um sensor de carbono vítreo onde determinaram ácido tânico em suco de laranja cujos valores de recuperação foram 86,3 e 101,8 %. Portanto, o resultado demonstra que este sistema pode ser aplicado em amostras reais.

**Figura 24.** Dependência típica das densidades de corrente na tensão de operação do sensor fotoeletroquímico autoalimentado em  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  de AT em suco de laranja.



**Tabela 4.** Análise do ácido tânico em uma amostra de suco de laranja

Amostra	Adicionado	Encontrado	Recuperação (%)
Suco de Laranja	$0 \mu\text{mol L}^{-1}$	-	-
	$20 \mu\text{mol L}^{-1}$	$19 \mu\text{mol L}^{-1}$	95
	$100 \mu\text{mol L}^{-1}$	$98 \mu\text{mol L}^{-1}$	98
	$400 \mu\text{mol L}^{-1}$	$420 \mu\text{mol L}^{-1}$	105

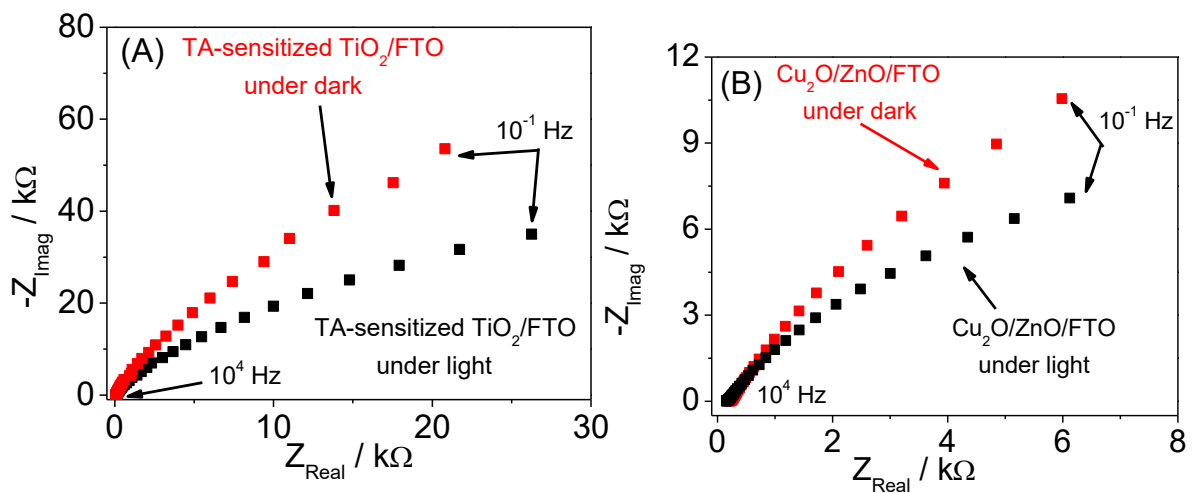
## **CAPÍTULO 5**

**Sistema Autoalimentado para Determinação de Ácido Tânico  
Explorando Luz LED Visível como Fonte de Excitação**

### 6.1. Caracterização dos fotoeletrodos AT/TiO<sub>2</sub>/FTO e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO

Com o propósito de avaliar as propriedades eletrônicas do fotoânodo TiO<sub>2</sub>/FTO sensibilizado com ácido tânico (AT) e do fotocátodo Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Inicialmente, o efeito da luz LED visível sobre a resposta eletroquímica de cada fotoeletrodo foi verificado através da varredura da frequência do sinal elétrico aplicado a cada fotoeletrodo. As Figuras 25 (A) e 25 (B) apresentam gráficos de Nyquist na ausência e na presença da luz LED visível para os fotoeletrodos TiO<sub>2</sub>/FTO sensibilizado com ácido tânico (AT) e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz.

**Figura 25.** Nyquist para AT-sensibilizado/TiO<sub>2</sub>/FTO (A) e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO (B) em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à temperatura ambiente e circuito potencial aberto sob o escuro (vermelho) e luz (preto).



Através das Figuras 25 (A) e 25 (B) percebe-se que os gráficos de Nyquist obtidos para ambos os fotoeletrodos foram afetados pela incidência de luz na célula fotoeletroquímica indicando que a luz LED visível gera pares de elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ) reduzindo a resistência de transferência de carga na interface fotoeletrodo/eletrólito (SUN et. al, 2017; YOTSUMOTO NETO et. al, 2018).

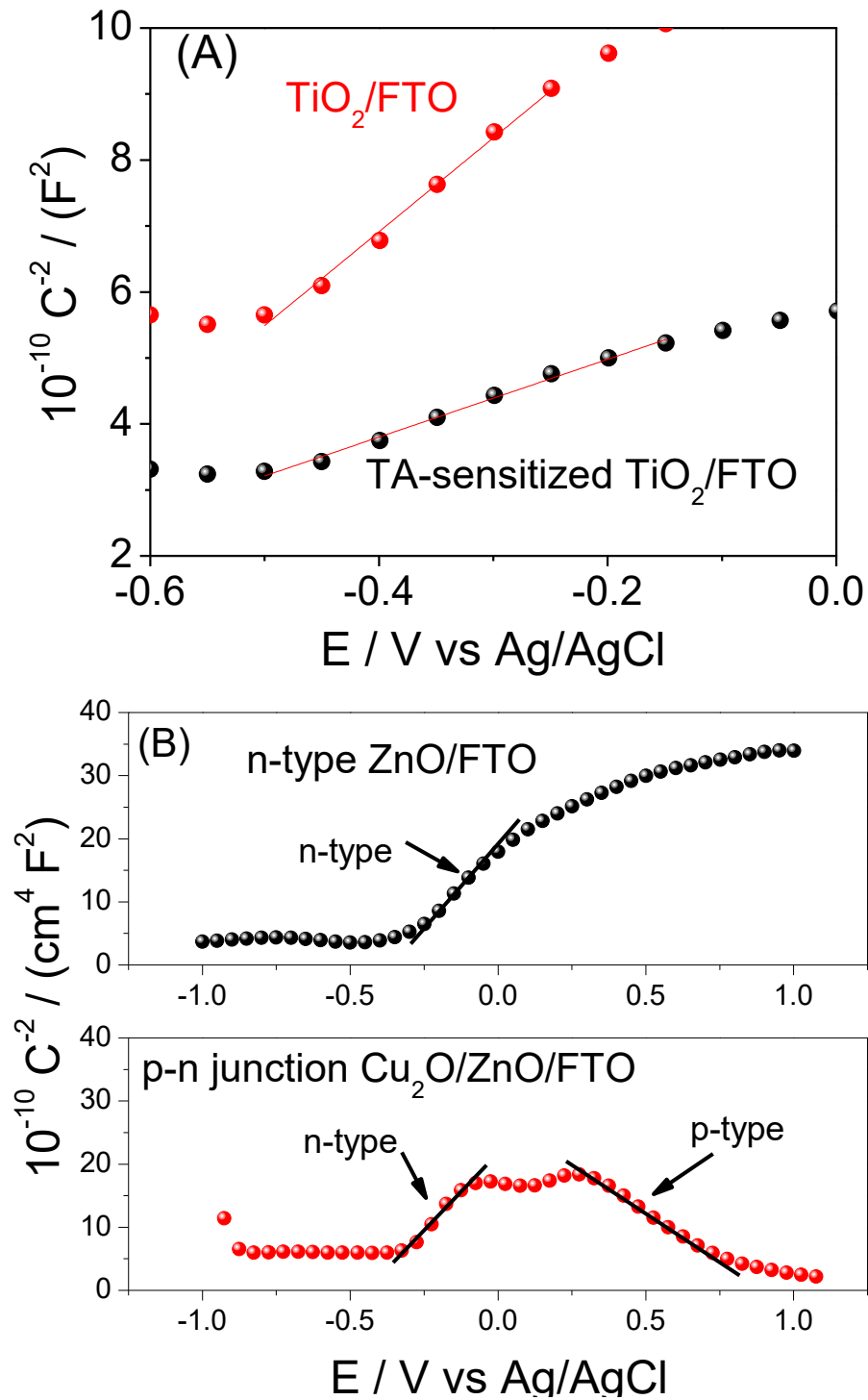
As características eletrônicas do fotoânodo e do fotocátodo foram analisadas de forma mais detalhada mediante a obtenção de gráficos de Mott-Schottky com o propósito de avaliar o tipo de semicondutor (tipo-n ou tipo-p), o potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) e a densidade da carga de transportadores de doadores ou aceitantes (N).

Para tanto, a capacitância do fotocátodo/eletrólito ou fotoânodo/eletrólito em função do potencial elétrico foi medida em condições escuras com a ajuda de um

potenciostato/galvanostato equipado com analisador de frequência em uma frequência fixa de 10 kHz (Figura 26 (A) e 26 (B)). A capacitância total na interface fotoeletrodo/eletrolito foi plotada em função do potencial aplicado de acordo com a equação 1 descrita no capítulo 4.

Como pode ser visto na Figura 26 (A), os coeficientes angulares dos gráficos de Mott-Schottky para  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  e  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sensibilizado por AT ( $\text{AT}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ) foram ambos positivos como esperado para os semicondutores do tipo n, no entanto o  $\text{AT}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  apresentou uma inclinação menor que a observada para o  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , sugerindo que a interação entre o AT e o  $\text{TiO}_2$  melhora a densidade de portadores e as propriedades fotoeletroquímicas do fotoânodo. Os gráficos de Mott-Schottky ( $C^{-2}$  vs E) para  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  sensibilizado para AT foram ajustados e o potencial de banda plana foi determinado a partir do intercepto do gráfico linear em  $C^{-2} = 0$ . Como pode ser visto na Figura 26 (A), o valor do potencial da banda plana foi mais negativo para  $\text{AT}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  ( $E_{fb} = -1,04$  V) do que o observado para o  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  ( $E_{fb} = -0,91$  V) indicando redução da recombinação de excitons, maior tempo de permanência de fotoelétrons na banda de condução e taxas de transferência de elétrons fotoinduzidos (LIU et. al, 2016).

**Figura 26.** (A) Gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) para  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  (vermelho) e gráfico de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sensibilizado por AT (preto) e (B) gráfico de Mott-Schottky ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) para  $\text{ZnO}/\text{FTO}$  (preto) e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$  (vermelho) obtidos em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Os coeficientes angulares dos gráficos de Mott-Schottky apresentados na Figura 26 (A) também foram empregadas para estimar o aumento da densidade de portadores de fotoânodos de acordo a equação 2 descrita no capítulo 4 na página 52.

A densidade de portadores de AT/TiO<sub>2</sub>/FTO estimado foi 2,4 vezes maior que a observada para TiO<sub>2</sub>/FTO. Portanto, a análise do gráfico de Mott-Schottky indica que o fotoânodo AT/TiO<sub>2</sub>/FTO apresenta maior densidade de portadores, o que pode melhorar o desempenho do sensor fotoeletroquímico.

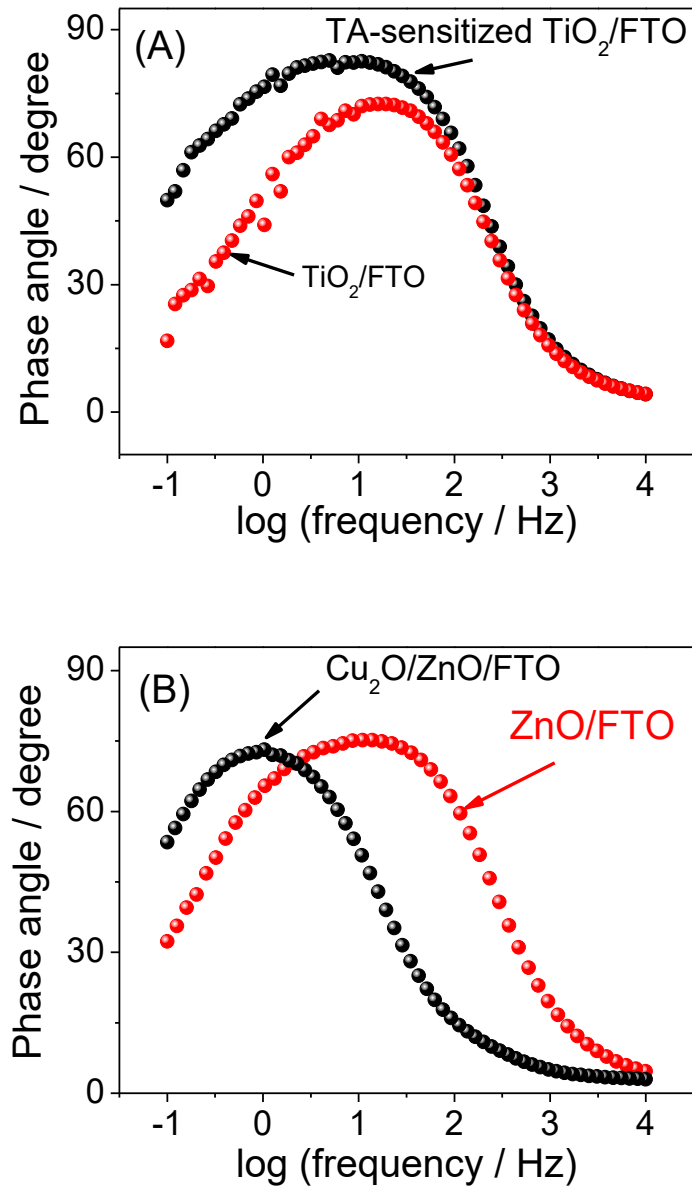
Da mesma forma, o gráfico Mott-Schottky de FTO modificado com óxido de zinco (ZnO) resultou em um coeficiente angular positivo indicando que o ZnO/FTO é um semicondutor do tipo n (Figura 26 (B)). Por outro lado, o Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO apresentou declives positivos e negativos indicando que o material compósito apresenta dois comportamentos eletrônicos diferentes (tipo n e p) típicos de uma formação de junção p-n que podem melhorar a separação do elétron-lacuna sob incidência de luz.

O tempo de permanência do elétron na banda de condução ( $\tau_e$ ) foi avaliada a partir do gráfico do ângulo de fase *versus* frequência para ZnO/FTO e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO, de acordo com a equação 3 descrita no capítulo 4.

Na Figura 27 (A) observa-se que o valor observado para  $f_{max}$  no diagrama de Bode-fase diminui após a sensibilização do filme de TiO<sub>2</sub> com ácido tânico indicando que o tempo de permanência do elétron na banda de condução aumenta de 8 ms para 32 ms. Da mesma forma, o compósito p-n Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO apresentou maior tempo de permanência do elétron (153 ms) em comparação ao tempo de vida do elétron no ZnO/FTO (15 ms), sugerindo que a junção p-n pode efetivamente reduzir a recombinação de carga no fotocátodo (Figura 27 (B)).



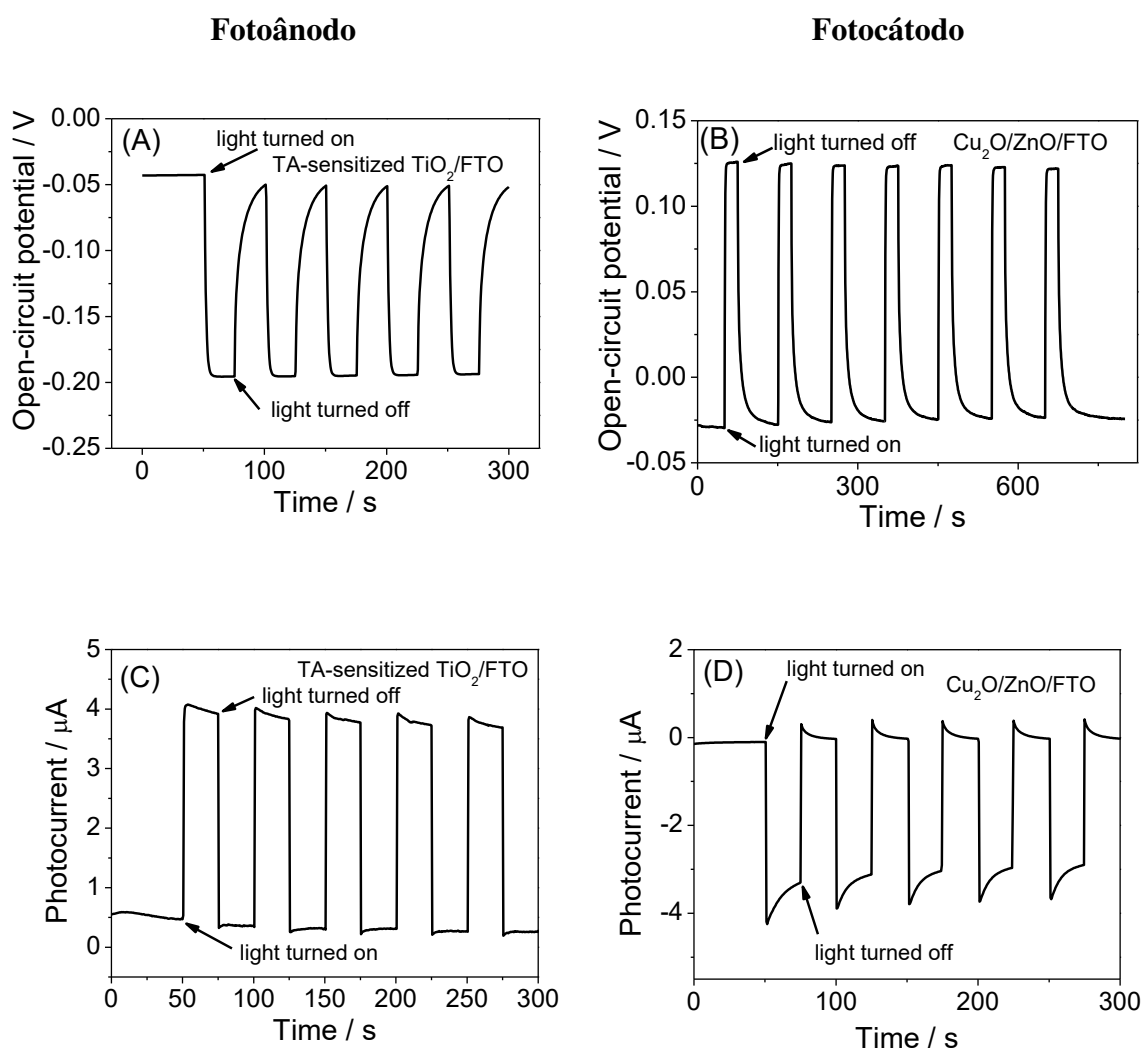
**Figura 27.** (A) Gráficos de Bode-fase para gráficos de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  (vermelho) e  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sensibilizados para AT (preto) e (B) para  $\text{ZnO}/\text{FTO}$  (vermelho) e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$  (preto) obtidos em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



## 6.2. Avaliação do Potencial dos Foeletrodos no Desenvolvimento de um Sistema Foeletrouímico Autoalimentado

Inicialmente, o potencial de circuito aberto (Figuras 28 (A) e 28 (B)) e as fotocorrentes sob 0 V vs Ag/AgCl<sub>sat</sub> (Figuras 28 (C) e 28 (D)) de AT/TiO<sub>2</sub>/FTO e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO foram obtidos em uma célula de três eletrodos mediante o emprego dos foeletrodos como eletrodo de trabalho, uma placa Pt como contra-eletrodo e um eletrodo Ag/AgCl (em KCl saturado) como referência.

**Figura 28.** Potencial de circuito aberto (A e B) e fotocorrente (C e D) de TiO<sub>2</sub>/FTO sensibilizados a AT (A e C) e Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO (B e D) sob iluminação alternada de uma lâmpada LED.



Como pode ser visto, o potencial de circuito aberto do fotoânodo AT/TiO<sub>2</sub>/FTO muda para valores mais negativos em presença de luz, enquanto a fotovoltagem do fotocátodo Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO aumenta quando é iluminado (Figuras 28 (A) e 28 (B)). O valor do potencial de circuito aberto observado durante os ciclos “on-off” da luz foi altamente repetitivo. Além

disso, o fotoânodo AT/TiO<sub>2</sub>/FTO apresenta um potencial de circuito aberto de cerca de -200 mV na presença de ácido tânico sob a luz LED enquanto o potencial de circuito aberto do fotocátodo Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO muda para 126 mV sob luz LED.

A diferença de potencial ( $\Delta E_{ph}$ ) produzida na célula foi calculada através da equação:

$$\Delta E_{ph} = E_{Cat} - E_{Anod} \quad (3)$$

Onde,  $E_{Cat}$  é o potencial produzido no cátodo e  $E_{Anod}$  é o potencial produzido no ânodo.

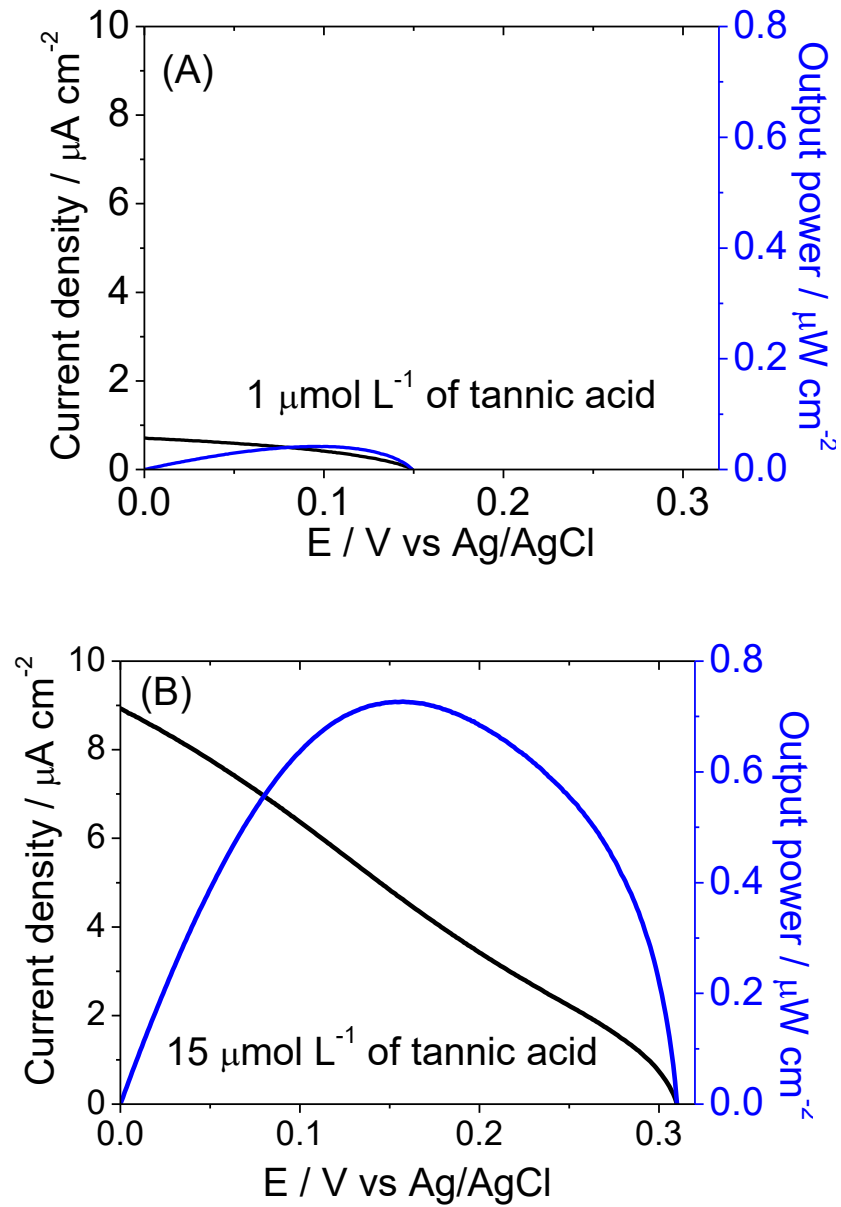
Foi observado que a  $\Delta E_{ph}$  produzida no sistema fotoeletroquímico na presença de luz aumentou significativamente de 0,025 mV para 326 mV. Logo, é possível observar que a presença da luz aumenta o potencial desenvolvido na célula, o que permite uma maior potencialidade do sistema.

Da mesma forma, a fotocorrente com polarização zero observada no fotoânodo (Figura 28 (C)) e no fotocátodo (Figura 28 (D)) foi altamente reprodutiva, mostrando que o fotoânodo AT/TiO<sub>2</sub>/FTO estava hábil para realizar a oxidação do ácido tânico no eletrólito enquanto o Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO atua como fotocátodo.

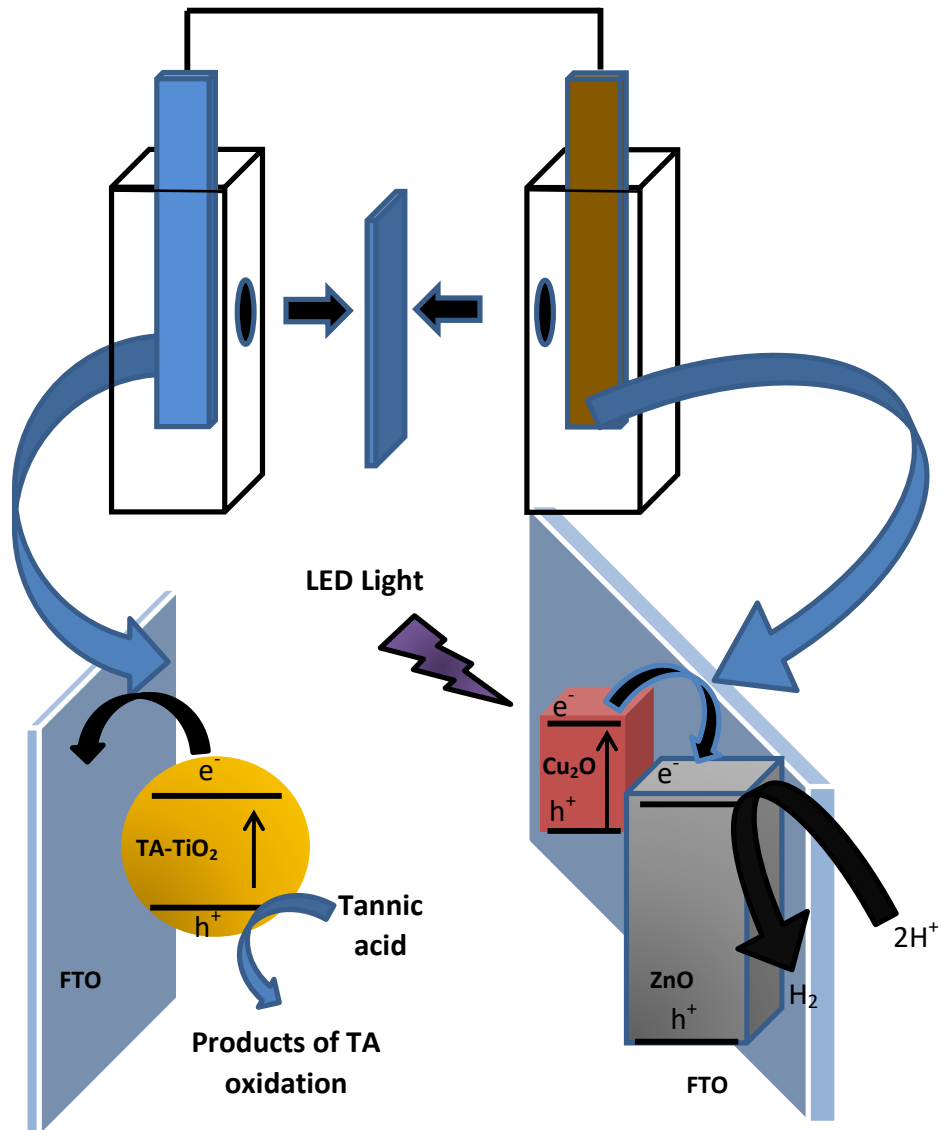
### 6.3. Desempenho Analítico do Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado

A fim de avaliar a capacidade do fotoânodo de oxidar AT, explorando a capacidade do fotocátodo de fotocatálisar a redução de água, foi construída uma célula fotoeletroquímica autoalimentada de dois compartimentos a partir de cubetas de plástico de espectrofotometria com furos de diâmetro de 0,5 cm. As cubetas foram exploradas como câmaras anódicas e catódicas e foram separadas por uma membrana à base de tecido de poliéster. A Figura 29 (A) e a Figura 29 (B) mostram curvas de corrente vs tensão de saída da célula (curvas V-I) vs a densidade de corrente de potência da célula (curvas P-I) do sistema fotoeletroquímico autoalimentado para AT em duas concentrações diferentes. Como pode ser visto, o potencial de circuito aberto e a potência de saída da célula fotoeletroquímica autoalimentada proposta foram altamente sensíveis à quantidade de ácido tânico na célula. A Figura 30 mostra um esquema do sistema proposto para as reações fotoeletroquímicas envolvidas no fotoânodo e no fotocátodo. Como pode ser visto, o fotocátodo de Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO reduz prótons para gerar hidrogênio enquanto o fotoânodo oxida o ácido tânico.

**Figura 29.** Dependência típica das densidades de potência (azul) e corrente (preto) na tensão de operação do sensor fotoeletroquímico autoalimentado em  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (A) e  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  (B).



**Figura 30.** Representação esquemática da configuração do sensor fotoeletroquímico autoalimentado baseado no fotoânodo AT/TiO<sub>2</sub>/FTO e no fotocátodo Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO.

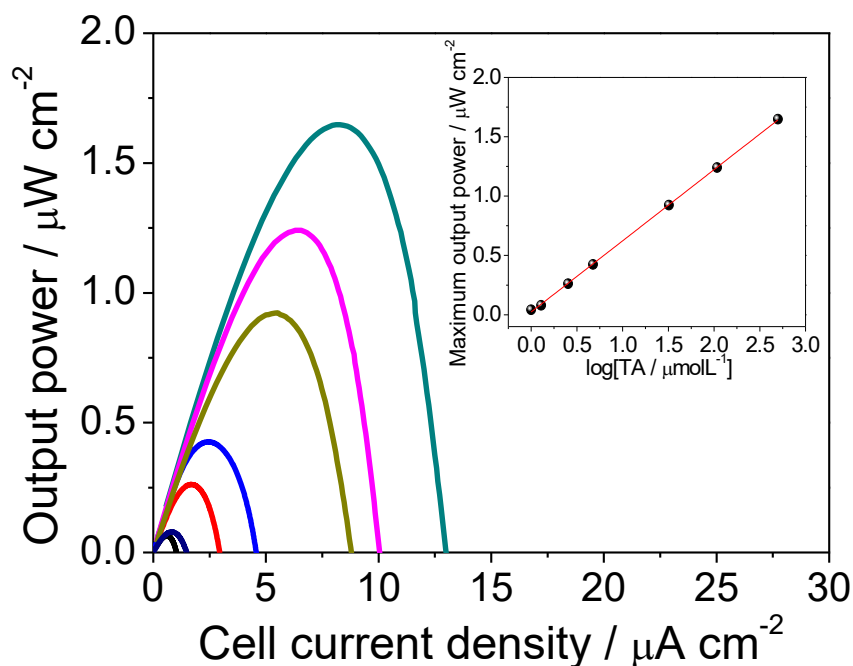


A Figura 31 mostra que a máxima densidade de potência de saída ( $P_{\max}$ ) do sensor fotoelétrico autoalimentado aumentou linearmente com o aumento da concentração de ácido tânico de 1 para 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . A equação de regressão linear foi expressa em:

$P_{\max}/\mu\text{Wcm}^{-2} = 0,600 \log C / \mu\text{mol L}^{-1} + 0,023$ , cujo coeficiente de regressão ( $R^2$ ) foi de 0,999.

O limite de detecção (LD) do sensor fotoeletroquímico autoalimentado foi calculado por 3 sinal/ruído, encontrando-se o valor de 0,01  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

**Figura 31.** Curvas de densidade de potência versus curvas de densidade de corrente de sensor autoalimentado para diferentes concentrações de ácido tânico em solução tampão de fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Inserção: Relação linear entre P<sub>max</sub> e o logaritmo da concentração de ácido tânico.



O desempenho analítico do sensor proposto para o ácido tânico foi comparado com alguns métodos analíticos publicados anteriormente (Tabela 5). Como pode ser visto, a faixa de resposta linear e o limite de detecção do sensor proposto para o ácido tânico foram tão bons quanto os valores observados para trabalhos publicados anteriormente. Além disso, a metodologia apresentada é o primeiro sensor autoalimentado para o ácido tânico.

Os efeitos de K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> na resposta do sensor autoalimentado ao AT foram avaliados para verificar os efeitos de alguns íons comuns presentes em amostras de alimentos/bebidas contendo AT. Estas espécies não produziram mudanças significativas na densidade de potência máxima da célula para AT na presença de um excesso de 10 vezes destas. A influência de alguns interferentes do ácido tânico, como ácido gálico, pirogalol, glicose, dopamina, epinefrina, catecol e L-dopa também foram investigados. Estes compostos produziram um aumento inferior a 10% da potência do sensor fotoelétrico autoalimentado para o ácido tânico a uma razão de 1/1 de espécies estranhas/ácido tânico. Portanto, estas espécies não interferem na percepção do AT, mostrando que o sensor fotoeletroquímico autoalimentado possui boa seletividade.

**Tabela 5.** Comparação de alguns métodos para a determinação do ácido tânico

Técnica	Plataforma/Princípio	Faixa Linear	Limite de Detecção	Referências
<b>Sensor Eletroquímico</b>	Biossensor microbiano a partir de fungos <i>Aspergillus ustus</i> imobilizados em álcool polivinílico baseado em um eletrodo de oxigênio	0,0250 -1,025 mM	-	ZHAO et. al, 1998
<b>Quimiluminescência</b>	Determinação quimiluminescente direta e ácido tânico explorando um conjunto de análise de injeção em fluxo	0,5 -20 mg L <sup>-1</sup>	0,1 mg L <sup>-1</sup>	COROMINA S et. al, 2002
<b>Quimiluminescência</b>	Análise de injeção de fluxo para determinação de ácido tânico baseado na quimiluminescência do sistema luminol-K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> -OH <sup>-</sup>	3,0×10 <sup>-10</sup> -1,0×10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>	1×10 <sup>-10</sup> mol L <sup>-1</sup>	XIE; CUI, 2003
<b>Voltametria de redissolução anódica</b>	Sensor eletroquímico baseado eletrodo de pasta de pseudo-carbono poroso (PPCPE) para detecção de ácido tânico	0,02-1 μM	0,01 μM	XU et. al, 2008
<b>Espectroscopia de Fluorescência</b>	Um sistema analítico de injeção de fluxo fluorométrico baseado na fluorescência de 3-aminofalato	50-250 μg mL <sup>-1</sup>	-	HUNG et. al, 2010
<b>Sensor Amperométrico</b>	Eletrodo de óxido de estanho índio (ITO) modificado com (3-mercaptopropil) trimetoxissilano (MPTS) e nanopartículas de ouro cobertas com 4-amino-6-hidroxi-2-mercaptopirimidina	0,02 - 25 μmol L <sup>-1</sup>	1,26 × 10 <sup>-10</sup> mol L <sup>-1</sup>	RAJ; REVIN; JOHN, 2013
<b>Colorimetria</b>	Método colorimétrico utilizando o reagente 1,10 fenantrolina baseado na redução de ferro (III) em ferro (II) por tanino	1-6 μg mL <sup>-1</sup>	0,34 μg mL <sup>-1</sup>	DEWI; RATNAWATI; PURWASIH, 2014
<b>Método Espectrofluorimetria</b>	Fluorescência de detecção de ácido tânico com base na extinção de fluorescência por pontos de carbono	0,1 - 10 mg L <sup>-1</sup>	0,018 mg L <sup>-1</sup>	AHMED et. al, 2015
<b>Voltametria de Pulso Diferencial</b>	Eletrodo de carbono vítreo modificado com 1-benzoil-3-(pirrolidina) tiourea	2-42 μmol L <sup>-1</sup>	0,6 μmol L <sup>-1</sup>	YILMAZ et. al, 2016
<b>Voltametria de Pulso Diferencial com luz ultravioleta</b>	Eletrodo de carbono vítreo modificado ZnO-Pt	0,04-72.34 μM	0,02 μM	LI et. al, 2017
<b>Sistema Fotoeletroquímico Autoalimentado</b>	TiO <sub>2</sub> sensibilizado por ácido tânico como fotoânodo	1-500 μM (1,7-850 mg L <sup>-1</sup> ) (1,7-850 μg mL <sup>-1</sup> )	0,1 μmol L <sup>-1</sup> 0,17 mg L <sup>-1</sup>	Este trabalho

De modo a avaliar o desempenho do sensor fotoeletroquímico autoalimentado, em aplicações analíticas práticas, foram obtidas quantidades de ácido tânico misturadas em extratos de chá. As medidas foram realizadas com o método de adição padrão e a exatidão do método foi examinada por experimentos de recuperação. Os resultados são apresentados na tabela 6. Piccin (2004) utilizou de análises por injeção em fluxo para determinar ácido tânico em amostra de chá comercial, onde utilizando da reação de oxidação do composto fenólico com o ânion metavanadato obteve valores de recuperação de 87,3 e 94,2 %. Yilmaz et. al (2016)

obteve valores de recuperação de 102 % para determinação de AT em chá. Como pode ser visto além do sistema fotoeletroquímico autoalimentado proposto ter apresentado bons valores de recuperação, os resultados corroboram com a literatura. Cabe ressaltar que o sistema possui um simples preparo, permite a utilização de um baixo volume de amostras e uma luz LED visível de baixo custo como fonte de excitação.

**Tabela 6.** Análise do ácido tânico em uma amostra de extrato de chá enriquecido.

<b>Amostra</b>	<b>Adicionado</b>	<b>Encontrado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>Extrato de chá</b>	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	-	-
	25 $\mu\text{mol L}^{-1}$	26 $\mu\text{mol L}^{-1}$	104
	100 $\mu\text{mol L}^{-1}$	102 $\mu\text{mol L}^{-1}$	102
	250 $\mu\text{mol L}^{-1}$	245 $\mu\text{mol L}^{-1}$	98



# **CAPÍTULO 6**

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram construídos sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados baseados em uma célula de dois compartimentos para a determinação de ácido tânico a partir da luz, onde em um sistema o fotoânodo  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  proposto foi capaz de realizar a oxidação do ácido tânico explorando a redução de água no fotocátodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$  e em outro, o ácido tânico é adsorvido no fotoânodo  $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$  sendo este capaz de determinar o analito por meio da redução da resposta analítica explorando a redução de água no fotocátodo  $\text{CuS}/\text{FTO}$ .

As técnicas de modificação (eletrodeposição, deposição por banho químico e *doctor blade*) dos eletrodos FTO foram realizadas de forma simples e eficaz. As análises do MEV, EDS e DRX para o material  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  confirmaram a presença de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CdS}$  no compósito. As análises de FTIR e Raman confirmaram a existência da forma do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CdS}$  de modo a comprovar a formação bem sucedida da heteroestrutura do  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , assim como confirmaram a presença do ácido tânico adsorvido no fotoeletrodo  $\text{FTO}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ . Além disso, através do estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível verificar a eficiência do processo de conversão fotocorrente, bem como a maior eficiência na separação das cargas fotogeradas, o que sustenta o processo fotoeletroquímico.

Este trabalho apresenta a viabilidade de dois sistemas fotoeletroquímicos que apresentaram faixas de resposta linear ( $1\text{-}500 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $10\text{-}500 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e baixos limites de detecção ( $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para a determinação do ácido tânico, sendo que os resultados foram próximos ou até mesmo melhores que os descritos na literatura. Os sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados ( $\text{FTO}/\text{TiO}_2$  e  $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ) e ( $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$  e  $\text{FTO}/\text{CuS}$ ), foram aplicados em amostras de chá verde e suco de laranja, respectivamente. Além disso, os métodos propostos apresentaram boa exatidão, levando-se em conta as porcentagens de recuperação alcançadas. Portanto, os sistemas propostos mostram novas perspectivas em comparação com métodos publicados anteriormente para a determinação de ácido tânico, pois são metodologias de baixo custo, de fácil operação, sensíveis e seletivas para a determinação deste composto sem a necessidade de uma fonte de alimentação externa para oxidar o analito.

Um aspecto técnico importante que necessita ser destacado na presente pesquisa é que os sistemas fotoeletroquímicos apresentaram, como caráter inovador, a utilização de dois fotoeletrodos de forma conjunta o que conferiu ao protótipo um excelente desempenho, no que tange à fotovoltagem e à fotocorrente desenvolvida. Ademais, esse arranjo confere aos sistemas menor custo se comparado a sistemas de meia célula. Cabe ressaltar que este trabalho abre a possibilidade da utilização destes sistemas em estudos para controle e monitoramento de AT em matrizes ambientais.

# **CAPÍTULO 8**

**REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

ACHILLI, G.; CELLERIN, G.P.; GAMACHE, P.H. Identification and determination of phenolic constituents in natural beverages and plant extracts by means of a coulometric electrode array system. **J. CHROMATOGR.** v. 632, p. 111–117, 1993.

AHMED, G. H. G.; LAÍÑO, R. B; CALZÓN, J. A. G.; GARCÍA, M. E. D. Fluorescent carbon nanodots for sensitive and selective detection of tannic acid in wines. **Talanta**, [s.l.], v. 132, p.252-257, jan. 2015.

AHMED, Rasin; XU, Yin; ZANGARI, Giovanni. Water splitting vs. sulfite oxidation: An assessment of photoelectrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes modified by CdS/CdSe nanoparticles. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 259, p.1095-1103, jan. 2018.

ALBERTI, Aline. **Compostos fenólicos da maçã: extração, perfil e classes fenólicas, atividade antioxidante, processamento e avaliação termoanalítica.** 2014. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ALI, Asad et al. Nature-Mimic ZnO Nanoflowers Architecture: Chalcogenide Quantum Dots Coupling with ZnO/ZnTiO<sub>3</sub> Nanoheterostructures for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 121, n. 39, p.21096-21104, 26 set. 2017.

AL-KHAYATT, A. H. O.; JAAFER, M. D. Annealing Effect on The Structural and Optical Properties of CuS Thin Film Prepared By Chemical Bath Deposition (CBD). **Journal of Kufa – Physics**, v. 5, n.1, 2013, 79-90.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Tannic acid. Disponível em:  
<<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/t/tannic-acid.html>>  
Acesso em 12 de Julho de 2019.

AN, J. H.; DULTZ, S. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. **Appl. Clay Sci.** **2007**, 36, 256-264.

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.

ARECHEDERRA, Robert L.; MINTEER, Shelley D. Self-powered sensors. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 400, n. 6, p.1605-1611, 26 fev. 2011.

ARGUELLO, C. A.; ROUSSEAU, D. L.; PORTO, S. P. S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. **Physical Review**, [s.l.], v. 181, n. 3, p.1351-1363, 15 maio 1969.

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, [s.l.], v. 293, n. 5528, p.269-271, 13 jul. 2001.

BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, [s.l.], p.326-349, 2017.

BAHAR, Tahsin. Development of Reasonably Stable Chitosan Based Proton Exchange Membranes for a Glucose Oxidase Based Enzymatic Biofuel Cell. **Electroanalysis**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 536-545, 12 nov. 2019.

BALDINOZZI, Gianguido; MALINOWSKA, Barbara; RAKIB, Mohammed; DURAND, Gérard. Crystal structure and characterisation of cadmium cyanamide. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.268-272, 19 dez. 2001.

BAO, Chunzhu; LIU, Xin; SHAO, Xinrong; REN, Xiang; ZHANG, Yong; SUN, Xu; FAN, Dawei; WEI, Qin; JU, Huangxian. Cardiac troponin I photoelectrochemical sensor: {mo368} as electrode donor for bi2s3 and au co-sensitized feooh composite. **Biosensors And Bioelectronics**, [S.L.], v. 157, p. 112157, jun. 2020

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980) 218.

BHALLA, P.; SHARMA, A.K.; KAITH, B.S.; CHANDEL, K.; SETHI, V.; WARAICH, I. SINGH, A. Bifunctional gelatin/dextrin hybrid backbone based fluorescent chemo-sensor for the detection of tannic acid and removal of eosin yellow dye. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 254, p. 123304, nov. 2020.

BICER, Yusuf; CHEHADE, Ghassan; DINCER, Ibrahim. Experimental investigation of various copper oxide electrodeposition conditions on photoelectrochemical hydrogen production. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 42, n. 10, p. 6490-6501, mar. 2017.

BRONDANI, D.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; VIEIRA, I. C. Gold nanoparticles in an ionic liquid phase supported in a biopolymeric matrix applied in the development of a rosmarinic acid biosensor. **The Analyst**, [s.l.], v. 136, n. 12, p.2495-2505, 2011.

CAI, Juanjuan; JIANG, Leilei; WEI, Huaming; WANG, Chongqing; YU, Liang; ZHANG, Lixiong. Preparation of carbon/cobalt composite from phenolic resin and ZIF-67 for efficient tannic acid adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 287, p.9-17, out. 2019.

ÇAKAR, Soner; ÖZACAR, Mahmut. Fe–tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 163, p. 79-88, jun. 2016.

CARDOSO, Franciane Pinheiro. **Estudo da degradação do ácido tânico por processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos**. 2010. 93f. Dissertação (Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto) - Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto, 2010.

CEN, J.; WU, Q.; LIU, M.; ORLOV, A. Developing new understanding of photoelectrochemical water splitting via in-situ techniques: A review on recente progress. **Green Energy & Environment**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.100-111, abr. 2017.

CHEN, Ying-chu; CHANG, Yu-chen; HSU, Yu-kuei. Facile synthesis of ZnO nanoparticles on carol-like Cu<sub>2</sub>O nanowires for photoelectrochemical hydrogen generation. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 729, p.507-512, dez. 2017.

CHENG, Cheng; WANG, Haisheng; LI, Juchuan; YANG, Hai; XIE, Anjian; CHEN, Ping; LI, Shikuo; HUANG, Fangzhi; SHEN, Yuhua. Ordered Macroporous CdS-sensitized N-doped TiO<sub>2</sub> Inverse Opals Films with Enhanced Photoelectrochemical Performance. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 146, p. 378-385, nov. 2014.

COROMINAS, B. G-T.; MATEO, J. V. G.; ZAMORA, L. L.; CALATAYUD, J. M. Determination of tannic acid by direct chemiluminescence in a FIA assembly. **Talanta**, [s.l.], v. 58, n. 6, p.1243-1251, 6 dez. 2002.

CORY, Hannah et al.. The Role of Polyphenols in Human Health and Food Systems: A Mini-Review. **Frontiers In Nutrition**, [s.l.], v. 5, p.1-7, 21 set. 2018.

DAMOS, Flavio Santos; MENDES, Renata Kelly; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.970-979, dez. 2004.

DEVADOSS, A.; SUDHAGAR, P.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; Fujishima, A. Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 24, p.43-63, set. 2015.

DEWI, Mira Andam; RATNAWATI, Julia; PURWASIH, Ratih Widya. Determination of Total Tannin of White and Red Rind Pomegranate (*Punica Granatum L.*) by Colorimetry Method Using Reagent 1, 10 Phenantroline. **Procedia Chemistry**, [s.l.], v. 13, p.214-217, 2014.

DONG, Bowei; SHI, Qiongfeng; YANG, Yanqin; WEN, Feng; ZHANG, Zixuan; LEE, Chengkuo. Technology evolution from self-powered sensors to AIoT enabled smart homes. **Nano Energy**, [S.L.], v. 79, p. 105414-10581, jan. 2021.

DU, Xiaojiao; ZHANG, Bing; JIANG, Ding; SUN, Jun. Visible-light triggered self-breathing-like dual-photoelectrode internal-driven self-powered sensor: metal<sup>2+</sup>/ligand charge transfer (mlct) induced signal-off strategy for the microcystin-Lr assay. **Biosensors And Bioelectronics**, [S.L.], v. 165, p. 112414-112443, out. 2020.

FALLER, A.; FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis no Brasil. **Rev Saúde Pública**, v. 43, n. 2, p. 211-218, 2009.

FAN, Gao-Chao; ZHU, Hua. DU, Dan; ZHANG, Jian-Rong; ZHU, Jun-Jie; LIN, Yuehe. Enhanced Photoelectrochemical Immunosensing Platform Based on CdSeTe@CdS: Mn Core-Shell Quantum Dots-Sensitized TiO<sub>2</sub> Amplified by CuS Nanocrystals Conjugated Signal Antibodies. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 88, n. 6, p.3392-3399, 4 mar. 2016.

FAHOUME, M.; MAGHFOUL, O.; AGGOUR, M.; HARTITI, B.; CHRAÏBI, F.; ENNAOUI, A.. Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [S.L.], v. 90, n. 10, p. 1437-1444, jun. 2006.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA1, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FERREIRA, Larissa Moreira. **Desenvolvimento de sensores à base de nanopartículas de ródio para determinação de compostos fenólicos**. 2016. 122f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2016.

FERREIRA, Lucas Franco. **Biossensor amperométrico à base de tirosinase aplicado na determinação de compostos orgânicos em amostras ambientais**. 2005. 86f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia, 2005.

FUJII, Masashi; NAGASUNA, Kazuki; FUJISHIMA, Musashi; AKITA, Tomoki; TADA, Hiroaki. Photodeposition of CdS Quantum Dots on TiO<sub>2</sub>: preparation, characterization, and reaction mechanism. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 113, n. 38, p. 16711-16716, set. 2009.

FURLAN, Aline da Silva; RODRIGUES, Lovaine. Consumo de polifenóis e sua associação com conhecimento nutricional e atividade física. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.461-464, dez. 2016.

GAO, Jiande et al. Propyl gallate: A novel collector for flotation separation of fluorite from calcite. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 193, p.255-263, jan. 2019.

GAO, Peng; LIU, Jincheng; ZHANG, Tong; SUN, Darren Delai; NG, Wunjern. Hierarchical TiO<sub>2</sub>/CdS “spindle-like” composite with high photodegradation and antibacterial capability under visible light irradiation. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 229-230, p. 209-216, ago. 2012.

GOBBO, Silvano Del. **Cadmium Sulfide Quantum Dots: Growth and Optical Properties**. 2008. 115f. Tese (Doutorado em Física) - Università Degli Studi Di Roma “Tor Vergata”. 2008.

GRATTIERI, Matteo; MINTEER, Shelley D. Self-Powered Biosensors. **Acs Sensors**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.44-53, 5 dez. 2017.

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

HAIDER, Adawiya J.; MOUSA, Ali M.; AL-JAWAD, Selma M.H. Annealing Effect on Structural, Electrical and Optical Properties of CdS Films Prepared by CBD Method. **Jsts: Journal of Semiconductor Technology and Science**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.326-332, 30 dez. 2008.

HE, Duliang; CHEN, Mindong; TENG, Fei; LI, Guiqing; SHI, Huaxia; WANG, Jun; XU, Mengjiao; LU, Tianyun; JI, Xuequn; LV, Yingjie. Enhanced cyclability of CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalyst by stable interface structure. **Superlattices And Microstructures**, [S.L.], v. 51, n. 6, p. 799-808, jun. 2012.

HEIDARI, G.; RABANI, M.; RAMEZANZADEH, B. Application of CuS–ZnS PN junction for photoelectrochemical water splitting. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 42, n. 15, p. 9545-9552, abr. 2017.

HICHOU, A. El; STEIN, N.; BOULANGER, C.; JOHANN, L. Structural and spectroscopic ellipsometry characterization for electrodeposited ZnO growth at different hydrogen peroxide concentration. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 518, n. 15, p. 4150-4155, maio 2010.

HONG, Z.; PEREVEDENTSEVA, E.; TRESCHÉV, S.; WANG, J. B.; CHENG, C. L. Surface enhanced Raman scattering of nano diamond using visible-light-activated TiO<sub>2</sub> as a catalyst to photo-reduce nano-structured silver from AgNO<sub>3</sub> as SERS-active substrate. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 40, n. 8, p.1016-1022, ago. 2009.

HU, Z.; XU, M.; SHEN, Z.; YU, J. J. A nanostructured chromium(III) oxide/tungsten(VI) oxide p-n junction photoanode toward enhanced efficiency for water oxidation. **Mater. Chem. A**, v. 3, p. 14046 – 14053, 2015

HUNG, Y-T.; CHEN, P.; CHEN, R. L. C.; CHENG, T-J. Sequential determination of tannin and total amino acid contents in tea for taste assessment by a fluorescent flow-injection analytical system. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 118, n. 3, p.876-881, fev. 2010.

IBQAL, M.; WANG, Y.; HU, H.; HE, M.; SHAH, A. H.; LIN, L.; LI, P.; SHAO, K.; WOLDU, A. R.; HE, T. Cu<sub>2</sub>O-tipped ZnO nanorods with enhanced photoelectrochemical performance for CO<sub>2</sub> photoreduction. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 443, p.209-216, jun. 2018.

ICHIKAWA, Kazuo HAMADA, Yoshiaki; SUGAWARA, Yoko; TSUBOI, Masamichi; KATO, Shigeki; MOROKUMA, Keiji. Ab initio study on cyanamide and isocyanamide. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 72, n. 3, p.301-312, nov. 1982.

JANG, J; KIM, H; JOSHI, U; JANG, J; LEE, J. Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 33, n. 21, p. 5975-5980, nov. 2008.

JANG, Jum Suk; JOSHI, Upendra A.; LEE, Jae Sung. Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 111, n. 35, p. 13280-13287, set. 2007.

JIANG, X.; ZHANG, M.; SHI, S.; HE, G.; SONG, X.; SUN, Z. Microstructure and optical properties of nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films prepared by electrodeposition. **Nanoscale Research Letters**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.219-219, 2014.

KAMEGAWA, T.; SETO, H.; MATSUURA, S.; YAMASHITA, H. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.4, p. 6635–6639, 2012.

KANG, Zhuo; YAN, Xiaoqin; WANG, Yunfei; BAI, Zhiming; LIU, Yichong; ZHANG, Zheng; LIN, Pei; ZHANG, Xiaohui; YUAN, Haoge; ZHANG, Xueji; ZHANG, Yue. Electronic Structure Engineering of Cu<sub>2</sub>O Film/ZnO Nanorods Array All-Oxide p-n Heterostructure for Enhanced Photoelectrochemical Property and Self-powered Biosensing Application. **Scientific Reports**, v. 5, n. 7882, 2015.

KARIPER, A.; GÜNERI, E.; GÖDE, F.; GÜMÜŞ, C. Effect of pH on the physical properties of cds thin films deposited by cbd. **Chalcogenide Letters**, v. 9, n. 1, p. 27 – 40, January, 2012.



KAVIL, Jithesh; ALSHAHRIE, Ahmed; PERIYAT, Pradeepan. CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst. **Nano-structures & Nano-objects**, [s.l.], v. 16, p.24-30, out. 2018.

KHAN, S. U. M.; AL-SHAHRY, M.; INGLER, W. B. I. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>. **Science**, [s.l.], v. 297, n. 5590, p.2243-2245, 27 set. 2002.

KIM, Taeyoung; KANG, Sukwon; SUNG, Je Hoon; KANG, Youn Koo; KIM, Young Hwa; JANG, Jae Kyung. Characterization of Polyester Cloth as an Alternative Separator to Nafion Membrane in Microbial Fuel Cells for Bioelectricity Generation Using Swine Wastewater. **Journal Of Microbiology And Biotechnology**, [S.L.], v. 26, n. 12, p. 2171-2178, 28 dez. 2016.

KISS, L.; DAVID, V.; DAVID, I. G.; LAZĂR, P.; MIHAILCIUC, C.; STAMATIN, I.; CIOBANU, A.; ȘTEFĂNESCU, C. D.; NAGY, L.; NAGY, G.; CIUCU, A. A. Electropolymerized molecular imprinting on glassy carbon electrode for voltammetric detection of dopamine in biological samples. **Talanta**, [s.l.], v. 160, p.489-498, nov. 2016.

KITSIOU, Paraskevi; TSILIBARY, Ep; FALARAS, P; PAPAZAFIRI, P; PAVLATOU, Ea; KOTSOPOULOU, E; KITSIOU, P. Effect of nanostructured TiO<sub>2</sub> crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells. **International Journal Of Nanomedicine**, [s.l.], p.3219-3230, jul. 2014.

KOLODIN, Aleksei N.; BULAVCHENKO, Alexander I. Contact angle and free surface energy of CdS films on polystyrene substrate. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 463, p.820-828, jan. 2019.

LAN, Qiufeng; LI, Qingyi; ZHANG, Xueyan; CHEN, Zhidong. A novel electrochemiluminescence system of CuS film and K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> for determination of crystal violet. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 810, p. 216-221, fev. 2018.

LI, J.; LI, H.; XUE, Y.; FANG, H.; WANG, W. Facile electrodeposition of environment-friendly Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterojunction for robust photoelectrochemical biosensing. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 191, p.619-624, fev. 2014.

LI, Li; LI, Mingqing; LIU, Huan; LI, Boya; WANG, Baohui. A portable non-enzyme photoelectrochemical ascorbic acid sensor based on BiVO<sub>4</sub> electrode under 20 W LED light. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 855, p. 113573, dez. 2019.

LI, Shumin; ZHANG, Ke; WANG, Jin; YAN, Bo; WANG, Caiqin; XIONG, Zhiping; XU, Hui; DU, Yukou. Enhanced TA determination on 3D flower-like ZnO-Pt nanocomposites under ultraviolet light illumination. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 252, p.717-724, nov. 2017.

LI, Yue; YANG, Yaqiong; JIANG, Yamei; HAN, Suqin. Detection of tannic acid exploiting carbon dots enhanced hydrogen peroxide/potassium ferricyanide chemiluminescence. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 157, p. 105113, set. 2020.

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 TiO<sub>2</sub> sensitized with 5-methylphenazinium methosulfate and carboxy-functionalized CdTe quantum dots. **Microchimica Acta**, [s.l.], v. 185, n. 11, p.521, 27 out. 2018.

LIMA, Fabíola Aliarga de. **Estudo da biotransformação da farinha de centeio por tratamento enzimático e avaliação da bioacessibilidade de ácidos fenólicos pelo modelo de digestão in vitro e de absorção por células intestinais caco-2**. 2015. 210f. Tese (Faculdade de Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas - Campinas, 2015.

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, Y-J.; YOU, C-F.; CHANG, H-C.; LIU, C-J.; WU, C-A. Effects of sulfide treatment on the photoluminescent and structural properties of electrodeposited CdS films. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 158, p.407-411, fev. 2015.

LIU, J.; PU, H.; LIU, S.; KAN, J.; JIN, C. Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 999-1017, 2017.

LIU, X-H.; DU, F.; CHEN, Q-Y.; WANG, Y-H. An effective self-driven PFC-PEC hybrid system for hydrogen generation from organic substance. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 245, p.379-385, ago. 2017.

LIU, Xinnan; ZHANG, Wentao; YANG, Chengyuan; YAO, Yuan; HUANG, Lunjie; LI, Sihang; WANG, Jianlong; JI, Yanwei. Rapid and selective fluorometric determination of tannic acid using MoO<sub>3-x</sub> quantum dots. **Microchimica Acta**, [s.l.], v. 186, n. 4, p.247-247, 16 mar. 2019.

LIU, Yan; HAN, Suqin. Chemiluminescence of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for the Determination of Thiourea and Tannic Acid. **Food Analytical Methods**, [s.l.], v. 10, n. 10, p.3398-3406, 24 abr. 2017.

LIU, Z.; WANG, B.; WU, J.; DONG, Q.; ZHANG, X.; XU, H. Effects of Hydroxylation on PbS Quantum Dot Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrodes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 187, p.480-487, jan. 2016.

LU, Qiyi.; HU, Hongxiang.; WU, Yuanya.; CHEN, Shihong.; YUAN, Dehua.; YUAN, Ruo. An electrogenerated chemiluminescence sensor based on gold nanoparticles@C60 hybrid for the determination of phenolic compounds. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 60, p.325-331, out. 2014.

LUO, Jingshan; MA, Lin; HE, Tingchao; NG, Chin Fan; WANG, Shijie; SUN, Handong; FAN, Hong Jin. TiO<sub>2</sub>/(CdS, CdSe, CdSeS) Nanorod Heterostructures and photoelectrochemical Properties. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 116, n. 22, p. 11956-11963, 24 maio 2012.

LUO, J.; STEIER, L.; SON, M. K.; SCHREIER, M.; MAYER, M. T.; GRATZEL, M. Cu<sub>2</sub>O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting. **Nano Letters**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.1848-1857, 16 fev. 2016.

LYU, Fei et al. Utilisation of propyl gallate as a novel selective collector for diaspore flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 131, p.66-72, jan. 2019.

MALI, S. S.; DESAI S. K. DALAVI, D. S.; BETTY, C. A.; BHOSALE, P. N.; PATIL, P. S. CdS-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocorals: hydrothermal synthesis, characterization, application. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [s.l.], v. 10, n. 10, p.1652-8, 2011.

MATTOS, Thiago Cardoso Genaro de. **Mecanismos de ação antioxidante dos ácidos caféico e tânico em sistemas contendo íons ferro**. 2009. 224 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação do Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MENNEN, Louise I et al.. Risks and safety of polyphenol consumption. **The American Journal Of Clinical Nutrition**, [s.l.], v. 81, n. 1, p.326-329, 1 jan. 2005.

MONTEIRO, Thatyara Oliveira et al.. Photoelectrochemical determination of tert-butylhydroquinone in edible oil samples employing CdSe/ZnS quantum dots and LiTCNE. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 227, p.16-21, jul. 2017.

MOYA, Johan René González. **Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise**. 2016. 112f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MONTEIRO, T. O.; YOTSUMOTO NETO, S.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Development of a photoelectrochemical sensor for detection of TBHQ antioxidant based on LiTCNE-TiO<sub>2</sub> composite under visible LED light. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 774, p.36-41, ago. 2016.

MORENO-REGINO, V.D.; CASTAÑEDA-DE-LA-HOYA, F.M.; TORRES-CASTANEDO, C.G.; MÁRQUEZ-MARÍN, J.; CASTANEDO-PÉREZ, R.; TORRES-DELGADO, G. ZELAYA-ÁNGEL, O. Structural, optical, electrical and morphological properties of CdS films deposited by CBD varying the complexing agent concentration. **Results In Physics**, [s.l.], v. 13, p.102238-102238, jun. 2019.

MUKOMA, P.; JOOSTE, B.R.; VOSLOO, H.C.M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 136, n. 1, p. 16-23, set. 2004.

NEVES, Wellington De Queiroz. **Caracterização ótica e estrutural de filmes de cds depositados por banho químico**. 2013. 80f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física) -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

NG, T. H.; LIAO, W. H. Sensitivity Analysis and Energy Harvesting for a Self-Powered Piezoelectric Sensor. **Journal Of Intelligent Material Systems And Structures**, [s.l.], v. 16, n. 10, p.785-797, out. 2005.

NISHIKAWA, Masami; FUKUDA, Masayuki; NAKABAYASHI, Yukihiro; SAITO, Nobuo; OGAWA, Nobuhiro; NAKAJIMA, Tomohiko; SHINODA, Kentaro; TSUCHIYA, Tetsuo; NOSAKA, Yoshio. A method to give chemically stabilities of photoelectrodes for water splitting: Compositing of a highly crystalized TiO<sub>2</sub> layer on a chemically unstable Cu<sub>2</sub>O

photocathode using laser-induced crystallization process. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 363, p.173-180, fev. 2016.

OĆWIEJA, M.; ADAMCZYK, Z.; MORGA, M.. Adsorption of tannic acid on polyelectrolyte monolayers determined in situ by streaming potential measurements. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 438, p.249-258, jan. 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.

ORLOWSKI, P.; SOLIWODA, K.; TOMASZEWSKA, E.; BIEN, K.; FRUBA, A.; GNIADK, M.; LABEDZ, O.; NOWAK, Z.; CELICHOWSKI, G.; GROBELNY, J.; KRZYZOWSKA, M.; Toxicity of tannic acid-modified silver nanoparticles in keratinocytes: potential for immunomodulatory applications. **Toxicology In Vitro**, [s.l.], v. 35, p.43-54, set. 2016.

OSTROWSKA-CZUBENKO, Jadwiga; PIERÓG, Milena; GIERSZEWSKA-DRUŚYŃSKA, Magdalena. Water state in chemically and physically crosslinked chitosan membranes. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 130, n. 3, p. 1707-1715, 3 maio 2013.

PALISOC, Shirley T.; CANSINO, Earl Jerald F.; DY, Isis Maxine O.; RAZAL, Cassandra Faith A.; REYES, Kimberly Claire N.; RACINES, Lotis R.; NATIVIDAD, Michelle T.. Electrochemical determination of tannic acid using graphite electrodes sourced from waste zinc-carbon batteries. **Sensing And Bio-Sensing Research**, [S.L.], v. 28, p. 100326-1, jun. 2020.

PAN, A.; LIU, Q.; YANG, Y.; ZHU, G.; YANG, B.; ZOU, K.; CHEN, J. Stimulated Emissions in Aligned CdS Nanowires at Room Temperature. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 109, n. 51, p.24268-24272, dez. 2005.

PASSALACQUA, Rosalba; PERATHONER, Siglinda; CENTI, Gabriele. Semiconductor, molecular and hybrid systems for photoelectrochemical solar fuel production. **Journal Of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.219-240, mar. 2017.

PICCIN, Evandro. Determinação de polifenóis totais utilizando sistemas de análises por injeção de fluxo. 2004. 98 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, 2004.

PIOVESAN, Jamille Valéria. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos eletrodos quimicamente modificados para determinação eletroanalítica de taninos**. 2018. 151f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2018.

PIOVESAN, Jamille V.; SANTANA, Edson R.; SPINELLI, Almir. A carbon paste electrode improved with poly(ethylene glycol) for tannic acid surveillance in beer samples. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 326, p. 127055-127055, out. 2020.

PRADO, Thiago M.; CARRICO, Amanda; CINCOTTO, Fernando H.; FATIBELLO-FILHO, Orlando; MORAES, Fernando C.. Bismuth vanadate/graphene quantum dot: a new

nanocomposite for photoelectrochemical determination of dopamine. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 285, p. 248-253, abr. 2019.

QU, L.; ZHOU, J.; YIN, H.; SUN, Y. Flow Injection-Kinetic Spectrophotometry for the Determination of Tannic Acid in Lupulus. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 28, p. 820-824, 2000.

QUTUB, Nida; PIRZADA, Bilal Massod; UMAR, Khalid; SABIR, Sunhail. Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: Formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.808-817, mar. 2016.

RAJ, M. Amal; REVIN, S. Brillians; JOHN, S. Abraham. Synthesis, characterization and modification of functionalized pyrimidine stabilized gold nanoparticles on ITO electrode for the determination of tannic acid. **Bioelectrochemistry**, [s.l.], v. 89, p.1-10, fev. 2013.

RAUT, Vanita S.; LOKHANDE, Chandrakant D.; KILLEDAR, Vilas V. Photoelectrochemical studies on electrodeposited indium doped CdSe thin films using aqueous bath. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 788, p.137-143, mar. 2017.

RIBEIRO, J. A.; FERNANDES, P. M. V.; PEREIRA, C. M.; Silva, F. Electrochemical sensors and biosensors for determination of catecholamine neurotransmitters: A review. **Talanta**, [s.l.], v. 160, p.653-679, nov. 2016.

RODRÍGUEZ-DELGADO, M. M.; ALEMÁN-NAVA, G. S.; RODRÍGUEZ-DELGADO, J. M.; DIECK-ASSAD, G.; MARTÍNEZ-CHAPA, S. O.; BARCELÓ, D.; PARRA, R. Laccase-based biosensors for detection of phenolic compounds. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 74, p.21-45, dez. 2015.

SAHAI, S.; IKRAM, A.; RAI, S.; SHRIVASTAV, R.; DASS, S.; SATSANGI, V. R. Augmented photoelectrochemical response of CdS/ZnS quantum dots sensitized hematite photoelectrode. **International Journal Of Energy Research**, [s.l.], v. 40, n. 13, p.1811-1819, 6 jun. 2016.

SANTOS, Anderson F. M. et al. Hybrid Self-Assembled Materials Constituted by Ferromagnetic Nanoparticles and Tannic Acid: a Theoretical and Experimental investigation. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.727-734, 2015.

SANTOS, Greicy Kelly Cerqueira dos; SILVA, Fernanda Gabrielle Soares da; FERREIRA, Andréia Rodrigues; LUZ, Rita de Cássia Silva; DAMOS, Flávio Santos. Development of a self-powered photoelectrochemical system (SPPS) for the determination of propyl gallate. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 148, p. 424-432, jul. 2019.

SANTOS, Leisiani Maria Batista dos. **Caracterização química das substâncias fenólicas de diferentes coberturas florestais**. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado)- Curso de doutorado em Produção Vegetal, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2010.

SATHISHKUMAR, R.; DEVAKIRUBAI, E.; DAVID, A. D. J.; TAMILSELVAN, S.; NITHIYANANTHAM, S. Structural and Optical Studies of Cadmium Sulfide (CdS) Thin Film by Chemical Bath Deposition (CBD). **Materials Focus**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.41-46, 1 fev. 2017.

SHABAN, Mohamed; MUSTAFA, Mona; SAYED, A.m. El. Structural, optical, and photocatalytic properties of the spray deposited nanoporous CdS thin films; influence of copper doping, annealing, and deposition parameters. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 56, p.329-343, dez. 2016.

SHAO, Zhibin; ZHU, Wei; LI, Zhi; YANG, Qianhui; WANG, Guanzhong. One-Step Fabrication of CdS Nanoparticle-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays via Electrodeposition. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 116, n. 3, p. 2438-2442, 17 jan. 2012.

SHI, Huijie; ZHAO, Jinzhi; WANG, Yingling; ZHAO, Guohua. A highly selective and picomolar level photoelectrochemical sensor for PCB 101 detection in environmental water samples. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 81, p.503-509, jul. 2016.

SHI, Ying et al.. Resonance Rayleigh scattering technique for simple and sensitive analysis of tannic acid with carbon dots. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 173, p.817-821, fev. 2017.

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**, [s.l.], v. 274, p.67-73, jun. 2018.

SILVA, Livia Maria da Costa. **Desenvolvimento de biossensores eletroquímicos para fenol e uréia com foco na aplicação ambiental**. 2011. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Silva, Vanilla Mergulhão Alves da. Produção de tanase por espécies de *Aspergillus* e *Penicillium* mantidas na micoteca URM e aplicação para clarificar suco de mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) e Tamarindo (*Tamarindus indica* L.). 2016. 50f. Dissertação (mestrado) – Programa de PósGraduação em Biologia de Fungos, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

SIMÕES, F.R.; XAVIER, M.G. Electrochemical Sensors. **Nanoscience And Its Applications**, [s.l.], p.155-178, 2017.

SMITH, York R.; SUBRAMANIAN, Vaidyanathan (Ravi). Heterostructural Composites of TiO<sub>2</sub> Mesh–TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Photosensitized with CdS: a new flexible photoanode for solar cells. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 16, p. 8376-8385, 5 abr. 2011.

STAVALE, F.; SIMMCHEN, J. Artificial Photosynthesis Inspired by PSII: water splitting on heterogeneous photocatalysts. **Encyclopedia Of Interfacial Chemistry**, [S.L.], p. 327-333, 2018.

SUN, Xiaolu; GAO, Chaomin; ZHANG, Lina; YAN, Mei; YU, Jinghua; GE, Shenguang. Photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted film modified hierarchical branched titanium dioxide nanorods for chlorpyrifos detection. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 251, p.1-8, nov. 2017.

TALARICO, D.; ARDUINI, F.; CONSTANTINO, A.; DEL CARLO, M.; COMPAGNONE, D.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G. Carbon black as successful screen-printed electrode modifier for phenolic compound detection. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 60, p.78-82, nov. 2015.

TANG, Chun-Yan; YU, Peng; TANG, Li-Sheng; WANG, Qian-Yu; BAO, Rui-Ying; LIU, Zheng-Ying; YANG, Ming-Bo; YANG, Wei. Tannic acid functionalized graphene hydrogel for organic dye adsorption. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 165, p. 299-306, dez. 2018.

THE MERCK INDEX. 9th ed. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc., 1976., p. 1173

THÉVENOT, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 16, n. 1-2, p.121-131, jan. 2001.

TRAJIC, J.; Gilic, M.; Romcevic, N.; Romcevic, M.; Stanišić, G.; Hadzic, B.; Petrovic, M.; Yahia, Y. S. Raman spectroscopy of optical properties in CdS thin films. **Science Of Sintering**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.145-152, 2015.

TU, W. ZHOU, Y. ZOU, Z. Versatile Graphene-Promoting Photocatalytic Performance of Semiconductors: Basic Principles, Synthesis, Solar Energy Conversion, and Environmental Applications. **Advanced Functional Material**, v. 23, p. 4996-5008, 2013.

TUTEJA, S. K.; CHEN, R.; KUKKAR, M.; SONG, C. K.; MUTREJA, R.; SINGH, S.; PAUL, A. K.; LEE, H.; KIM, K-H.; DEEP, A.; SURI, C. R. A label-free electrochemical immunosensor for the detection of cardiac marker using graphene quantum dots (GQDs). **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 86, p.548-556, dez. 2016.

UMEBAYASHY, T.; YAMAKI, T.; ITOH, H.; ASAI, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 81, n. 3, p.454-456, 15 jul. 2002.

VELMURUGAN, Sethupathi; ZHI-XIANG, Liu; YANG, Thomas C-K; JUAN, Joon Ching. Rational design of built-in stannic oxide-copper manganate microrods p-n heterojunction for photoelectrochemical sensing of tetracycline. **Chemosphere**, [S.L.], p. 129788, jan. 2021

VERMA, A.; SRIVASTAV, A.; BANERJEE, A.; SHARMA, D.; SHARMA, S.; SINGH, U. B.; SATSANGI, V. R.; SHRIVASTAV, R.; AVASTHI, D. K.; DASS, S. J. Plasmonic layer enhanced photoelectrochemical response of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 315, p.152-160, maio 2016.

VU, D. L.; ERTEK, B.; CERVENKA, L.; DILGIN, Y. Determination of Tannic Acid Using Silica Gel Modified Carbon Paste Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 9278-9286, 2013.

WAN, Huijun; ZOU, Qiaoli; YAN, Rui; ZHAO, Faqiong; ZENG, Baizhao. Electrochemistry and voltammetric determination of tannic acid on a single-wall carbon nanotube-coated glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**, [S.L.], v. 159, n. 1-2, p. 109-115, 9 jan. 2007.

WANG, G-L.; JIAO, H-J.; LIU, K-L.; WU, X-M.; DONG, Y-M.; LI, Z-J.; ZHANG, C. A novel strategy for the construction of photoelectrochemical sensors based on quantum dots

and electron acceptor: The case of dopamine detection. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 41, p.47-50, abr. 2014.

WANG, Guangli; XU, Jingjuan; CHEN, Hongyuan. Progress in the studies of photoelectrochemical sensors. **Science In China Series B: Chemistry**, [s.l.], v. 52, n. 11, p.1789-1800, nov. 2009.

WANG, J.; SUN, J.; HU, C.; LIU, Z.; HU, S. Facile synthesis of flexible gold film electrodes for highly selective photoelectrochemical sensing of ascorbic acid. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 759, p.2-7, dez. 2015.

WANG, Juan; LONG, Juan; LIU, Zhihong; WU, Wangze; HU, Chengguo. Label-free and high-throughput biosensing of multiple tumor markers on a single light-addressable photoelectrochemical sensor. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 91, p.53-59, maio 2017.

WANG, Junmei; WANG, Zhijian; ZHU, Zhenping. Synergetic effect of Ni(OH)<sub>2</sub> cocatalyst and CNT for high hydrogen generation on CdS quantum dot sensitized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 204, p.577-583, maio 2017.

WANG, Linmeng et al. Preparation of ZnO/ZnS thin films for enhancing the photoelectrochemical performance of ZnO. **Vacuum**, [s.l.], v. 148, p.201-205, fev. 2018.

WANG, Zhong Lin. Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 18, n. 22, p.3553-3567, 24 nov. 2008.

WEBBER, Jaíne. **Processamento coloidal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a seletividade superficial na adsorção específica de taninos**. 2017. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

WILLIAMSON, Gary; HOLST, Birgit. Dietary reference intake (DRI) value for dietary polyphenols: are we heading in the right direction?. **British Journal Of Nutrition**, [s.l.], v. 99, n. 3, p.55-58, jun. 2008.

WU, Hao et al. Pulsed electrodeposition of CdS on ZnO nanorods for highly sensitive photoelectrochemical sensing of copper (II) ions. **Sustainable Materials And Technologies**, [s.l.], v. 18, p.1-27, dez. 2018.

XIAO, Xiang et al. Zwitterionic buffer-induced visible light excitation of TiO<sub>2</sub> for efficient pollutant photodegradation. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 42, p.35449-35454, 2016.

XIE, Chenggen; CUI, Hua. Detection of tannic acid at trace level in industrial wastewaters using a highly sensitive chemiluminescence method. **Water Research**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.233-237, jan. 2003.

XIE, Yi; ALI, Ghafar; YOO, Seung Hwa; CHO, Sung Oh. Sonication-Assisted Synthesis of CdS Quantum-Dot-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Activity. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 2, n. 10, p. 2910-2914, 17 set. 2010.



XU, Jingwen; ZHAO, Chenxi; NIU, Kaili; GAO, Zhida; SONG, Yan-Yan. Renewable photoelectrochemical cytosensing platform for rapid capture and detection of circulating tumor cells. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 1142, p. 1-9, jan. 2021.

XU, Lijian; HE, Nongyue; DU, Jingjing; DENG, Yan. Determination of tannic acid by adsorptive anodic stripping voltammetry at porous pseudo-carbon paste electrode. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 10, n. 11, p.1657-1660, nov. 2008.

YAN, Pengcheng; JIANG, Desheng; LI, Henan; BAO, Jian; XU, Li; QIAN, Junchao; CHEN, Cheng; XIA, Jiexiang. BiPO<sub>4</sub> nanocrystal/BiOCl nanosheet heterojunction as the basis for a photoelectrochemical 4-chlorophenol sensor. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 279, p. 466-475, jan. 2019.

YAN, K.; YANG, Y.; OKOTH, O. K.; CHENG, L.; ZHANG, J. Visible-Light Induced Self-Powered Sensing Platform Based on a Photofuel Cell. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 88, n. 12, p.6140-6144, 2 jun. 2016.

YAN, Kai; YANG, Yaohua; ZHANG, Jingdong. A self-powered sensor based on molecularly imprinted polymer-coupled graphitic carbon nitride photoanode for selective detection of bisphenol A. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 259, p.394-401, abr. 2018.

YAN, P.; XU, L.; CHENG, X.; QIAN, J.; LI, H.; XIA, J.; ZHANG, Q.; HUA, M.; LI, H. Photoelectrochemical monitoring of phenol by metallic Bi self-doping BiOI composites with enhanced photoelectrochemical performance. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 804, p.64-71, nov. 2017.

YAN, P.; ZHU, Z.; CHEN, M.; ZHOU, X.; CHEN, W. Microwave-assisted synthesis of polyamine-functionalized carbon dots from xylan and their use for the detection of tannic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 213, p.301-308, abr. 2019.

YANG, Huan; HE, Li; PAN, Shuang; LIU, Hui; HU, Xiaoli. Nitrogen-doped fluorescent carbon dots for highly sensitive and selective detection of tannic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 210, p.111-119, mar. 2019.

YANG, Pei; ZHU, Ziqi; CHEN, Minzhi; ZHOU, Xiaoyan; CHEN, Weimin. Microwave-assisted synthesis of polyamine-functionalized carbon dots from xylan and their use for the detection of tannic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 213, p.301-308, abr. 2019.

YANG, Y.; XU, D.; WU, Q.; DIAO, P. Cu<sub>2</sub>O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.35158-35158, 17 out. 2016.

YANG, Yang; XU, Di; WU, Qingyong; DIAO, Peng. Cu<sub>2</sub>O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-13, 17 out. 2016

YANG, Yuxuan; YANG, Jiao; HE, Yongcheng; LI, Yingchun. A dual-signal mode ratiometric photoelectrochemical sensor based on voltage-resolved strategy for glucose detection. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 330, p. 129302, mar. 2021.

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

YIN, H.; ZHOU, Y.; LI, B.; LI, X.; YANG, Z.; AI, S.; ZHANG, X. Photoelectrochemical immunosensor for microRNA detection based on gold nanoparticles-functionalized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and anti-DNA: RNA antibody. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 222, p.1119-1126, jan. 2016.

YOTSUMOTO NETO S.; SOUTO, D. E. P.; ANDRADE, H. M. DE.; 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**, [s.l.], v. 256, p.682-690, mar. 2018.

YOTSUMOTO NETO, S.; SILVA, F.G.S. da; SOUTO, D. E. P.; FARIA, A. R.; ANDRADE, H. M. de; LUZ, R. C. S.; KUBOTA, L. T.; DAMOS, F. S. Photoelectrochemical immunodiagnosis of canine leishmaniasis using cadmium-sulfide-sensitized zinc oxide modified with synthetic peptides. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 82, p.75-79, set. 2017.

YOTSUMOTO NETO, Sakae; LUZ, Rita de Cássia Silva; DAMOS, Flávio Santos. Photoelectroanalytical Sensor Based on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/Copper Tetrasulfonated Phthalocyanine for Detection of Dopamine Exploiting Light Emitting Diode Irradiation. **Electroanalysis**, [s.l.], v. 28, n. 9, p.2087-2092, 2 maio 2016.

ZANG, Yang; LEI, Jianping; JU, Huangxian. Principles and applications of photoelectrochemical sensing strategies based on biofunctionalized nanostructures. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 96, p.8-16, out. 2017.

ZHANG, T.; ZHANG, HANDOU.; JI, YUN.; CHI, NIANPING.; CONG, YANQING. Preparation of a novel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub>-CdS ternary composite film and its photoelectrocatalytic performance. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 285, p.230-240, set. 2018.

ZHANG, X.; GUO, Y.; LIU, M.; ZHANG, S. Photoelectrochemically active species and photoelectrochemical biosensors. **Rsc Adv.**, [s.l.], v. 3, n. 9, p.2846-2857, 2013.

ZHAO, Dan; YANG, Chun-feng. Recent advances in the TiO<sub>2</sub>/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 54, p.1048-1059, fev. 2016.

ZHAO, Y. B.; WEN, M. L.; LIU, S. Q.; LIU, Z. H.; ZHANG, W. D.; YAO, Y.; WANG, C. Y. Microbial Sensor for Determination of Tannic Acid. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 60, n. 3, p.201-209, nov. 1998.

ZHOU, Ming; WANG, Joseph. Biofuel Cells for Self-Powered Electrochemical Biosensing and Logic Biosensing: A Review. **Electroanalysis**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.197-209, 11 jan. 2012.

ZOU, Yan et al.. A novel electrogenerated chemiluminescence biosensor for histone acetyltransferases activity analysis and inhibition based on mimetic superoxide dismutase of tannic acid assembled nanoprobe. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 122, p.205-210, dez. 2018.

ZYWICKI, Britta; REEMTSMA, Thorsten; JEKEL, Martin. Analysis of commercial vegetable tanning agents by reversed-phase liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometry and its application to wastewater. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 970, n. 1-2, p.191-200, set. 2002.

# **ANEXOS**



## Self-powered sensor for tannic acid exploiting visible LED light as excitation source



Fernanda Gabrielle Soares da Silva, Greicy Kelly Cerqueira dos Santos, Sakae Yotsumoto Neto, Rita de Cássia Silva Luz<sup>\*,\*\*</sup>, Flávio Santos Damos<sup>\*</sup>

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 January 2018

Received in revised form

27 March 2018

Accepted 6 April 2018

Available online 10 April 2018

#### Keywords:

Self-powered photoelectrochemical sensor

Tannic acid

Visible LED light

### ABSTRACT

The present work describes the development of a self-powered photoelectrochemical sensor for the determination of tannic acid (TA) based on a TA-sensitized TiO<sub>2</sub> (TA/TiO<sub>2</sub>/FTO) as photoanode and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode to water reduction. The self-powered cell was comprised of a photoanode and a photocathode separated in two chambers to generate the suitable power output under irradiation from a visible LED light driving the tannic acid sensing process. The electronic characteristics of TA/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. The principle of the self-powered photoelectrochemical cell is based on water reduction in the cathodic chamber on the Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode while TA is oxidized in the anodic chamber to generate a cell output which depends on the concentration of TA in the anodic compartment. Under optimized conditions, the cell presented a wide linear response range for TA from 1 μmol L<sup>-1</sup> up to 500 μmol L<sup>-1</sup>, demonstrating that the capability of the proposed system to generate power can be modulated by the TA concentration.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Nowadays, the development of self-sustainable based systems attracts high interest of many research groups around the World due to their environmentally friend characteristics [1, 2]. The self-powered systems can operate by using the ambient energy present within the environment of the system. Among the more prominent self-sustainable methods appear the self-powered sensors (SPS) since they can be operated without support of batteries to drive them [3, 4]. A number of processes can be exploited to drive SPS including systems excited by vibration, radio waves, temperature, chemical and solar energy [4–8]. Photoelectrochemical sensors (PEC) are promising candidates to the construction of photocathodes and photoanodes for self-powered sensors since they can harvest incoming light from the environment to drive photocatalytically chemical reactions [9,10].

A number of photoactive materials have been exploited in the

construction of PEC sensors including n-type and p-type based semiconductor oxides such as titanium oxide, nickel oxide, zinc oxide, and copper oxide, among many others [11–13]. Zinc oxide (ZnO) is an n-type based semiconductor which commonly crystallizes as wurtzite structure to produce films of high electron transporter capability, wide band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy at room temperature [14]. The exquisite properties of ZnO have stimulated its application in many areas including the development of photocatalysts [15]. However, ZnO-based photocatalysis require UV light to generate electron/hole pairs as well as it shows fast recombination of charge carriers and thermodynamic susceptibility to corrosion under UV light [16].

Among the more promising strategies to exploit some unique properties of the ZnO is its use combined to p-type Cu<sub>2</sub>O to produce semiconductor based heterojunctions [17]. Cu<sub>2</sub>O shows a direct band gap of about 2.1 eV and a large optical absorption coefficient such as it exhibits high absorption of visible light which has been combined to ZnO in order to form a heterojunction to hinder the recombination of charges improving the photocatalytic reactions [18]. In addition, Cu<sub>2</sub>O has been recently exploited as an efficient material for the development of photocathodes for photoelectrochemical water splitting [19].

On the other hand, titanium oxide is a low cost, highly stable,

\* Corresponding author. Tel.: +55 98 3272 9411.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [rita\\_recluz@yahoo.com](mailto:rita_recluz@yahoo.com) (R. de Cássia Silva Luz), [flavio.damos@ufma.br](mailto:flavio.damos@ufma.br) (F.S. Damos).

mesoporous material of low toxicity which exists in anatase, rutile, and brookite forms [10, 11]. Despite rutile become the more stable form of  $\text{TiO}_2$ , the anatase form has been preferred to applications in the development of photocatalysts due to its better capability to convert solar energy to electric, which can be also associated to the indirect band gap of anatase form [20]. Recent works of Rajh [21] and Dimitrijević [22] have showed the capability of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to form complexes with electron-donating polyphenolic ligands to produce novel materials with optical response in the visible spectral region, opening a novel perspective for the photoelectrochemical determination of phenolic compounds.

Among the most important polyphenolic compounds, tannic acid has been subject of interest in research and industry fields due to their unique properties including its anti-mutagenic capability, antimicrobial activity, and antioxidant nature protecting against cellular oxidative damage [23]. Therefore, the use of tannic acid is widespread as additive in many industrial applications which has resulted sometimes in the indiscriminate use of tannic acid [24].

TA can react with some substances in aquatic environment to form toxic products that may contaminate the aquatic ecosystem [25]. Thus, the development of methods for the determination of TA is of high importance for the control of the quality of food, pharmaceutical products and environments. There has been proposed many methods for tannic acid determination exploiting several different principles of separation/excitation/detection such as chromatographic [26], chemiluminescent [27, 28], spectrofluorimetric [29, 30], and colorimetric [31]. These methods present several interesting characteristics such as high selectivity, however they also present some limitations such as time-consuming and expensive procedures as well as they show narrow range of detection of TA. As an alternative approach for the low cost, single, and fast detection of TA are the electrochemical methods [32–36] since they don't require expensive and complex platforms. Despite the traditional electrochemical methods become an interesting alternative for the detection of small organic molecules, they require external power supply to drive the chemical reaction which also introduces a limitation to miniaturization of these devices.

In this sense, the present work aims the construction of a self-powered photoelectrochemical sensor for determination of TA based on a  $\text{TiO}_2$ /FTO photoanode and a  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ /FTO photocathode. To the best of our knowledge, this is the first visible LED light driven self-powered photoelectrochemical sensor for the detection of TA.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and chemicals

The solutions were prepared with reagents of high purity which have been used without additional purification procedures. Tannic acid (TA), anatase titanium oxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ ), fluorine doped tin oxide coated glass slides (FTO), gallic acid, propyl gallate, dopamine, epinephrine, catechol, L-dopa, and glucose were purchased from Sigma-Aldrich.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ , KCl, NaOH,  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , and HCl were acquired from Vetec Química Fina LTDA. 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 photocathode was constructed in two steps. In the first step was performed the electrodeposition of the ZnO on the FTO surface. Briefly, the ZnO film was electrodeposited on FTO electrode from a plating solution containing  $15 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl. The pH of the solution was adjusted to 5 by adding

HCl and/or NaOH. In order to maintain a high availability of oxygen in the solution, 35% hydrogen peroxide aqueous solution was introduced into the plating solution giving a final concentration of  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

The temperature of the plating solution was adjusted to  $70^\circ\text{C}$  and  $1.2 \text{ V}$  vs Ag/AgCl was applied to FTO during 600 s to produce ZnO/FTO electrodes. In a second step p- $\text{Cu}_2\text{O}$  was electrodeposited on ZnO/FTO from a solution containing  $100 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  and  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  tartaric acid, which was used to stabilize the ions copper into the solution during the electrodeposition process. After adjust the pH to 11 with NaOH, the temperature of the plating solution was adjusted to  $70^\circ\text{C}$  and the ZnO/FTO was biased at  $-0.4 \text{ V}$  vs Ag/AgCl during 600 s to produce  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$  photocathode. The  $\text{TiO}_2$ /FTO photoanode was constructed by using the conventional doctor blade method where a  $\text{TiO}_2$  paste (50 mg of  $\text{TiO}_2$  / 50  $\mu\text{L}$  of water) was coated on FTO substrate and it was let to dry at room temperature for 30 min. Finally, the  $\text{TiO}_2$ /FTO was calcined at about  $350^\circ\text{C}$  for 15 min in a hot plate.

A two compartments self-powered photoelectrochemical cell exploiting water reduction on the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$  photocathode and tannic acid as electron-donor molecule for the  $\text{TiO}_2$ /FTO photoanode was exploited in self-powered experiments.

### 2.3. Electrochemical measurements

All photocurrents were measured with a potentiostat/galvanostat model PGSTAT 128 N from Metrohm-Autolab by using a three-electrode cell or a two-compartment cell where the alligator plugs of the counter-electrode and reference-electrode were connected together to photocathode while the alligator plugs of working electrode and sense electrode are connected together to the photoanode. Thus the current is measured between the counter electrode and the working electrode and the potential difference is measured between the reference electrode and the sense electrode.

The electronic properties of the photoelectrodes were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy measurements in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  potassium chloride solution containing  $5 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and the effect of incidence on the light on the electrochemical behavior of the sensor was evaluated in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The Nyquist and Bode spectra were recorded from  $10^{-1} \text{ Hz}$ – $10^4 \text{ Hz}$  under AC amplitude of 0.01 V.

### 2.4. Preparation of tea extracts samples

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 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 ultrapure water. The final solution obtained was named tea extract, and set aside for analysis of tannic acid.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the TA-sensitized $\text{TiO}_2$ /FTO and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$ photoelectrodes

Electrochemical impedance measurements were performed to evaluate the electronic properties of the TA-sensitized  $\text{TiO}_2$ /FTO photoanode and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$  photocathode. Initially, the effects of the dark/light conditions on the electrochemical response of each photoelectrode were evaluated by performing a scanning of the frequency of the electric signal applied to each photoelectrode.

The Figure 1A and 1B shows the Nyquist plots under dark and light conditions for TA-sensitized TiO<sub>2</sub>/FTO and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte for 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 into the photoelectrochemical cell indicating that the visible LED light generates electron/holes couples reducing the charge transfer resistance at the photoelectrode/electrolyte interface [37, 38].

A more detailed analysis of the electronic characteristics of the photoanode and photocathode was performed by applying the Mott-Schottky analysis in order to found the type of semiconductor (n-type or p-type), the flat band potential ( $E_{fb}$ ), and the charge carriers density of donors or acceptors ( $N$ ).

In this sense, the capacitance of the photocathode/electrolyte or photoanode/electrolyte as a function of the electric potential were measured under dark condition with help of a potentiostat/galvanostat equipped with frequency response analyzer at a fixed frequency of 10 kHz (Figure 2A and 2B). The total capacitance at the photoelectrode/electrolyte interface was plotted as a function of the applied potential according to the following equation (Mott-Schottky equation) [39, 40]:

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

where  $e$  is the electron charge,  $C$  is taken as the space charge capacitance in the semiconductor,  $\epsilon_0$  is the permittivity of the vacuum,  $\epsilon_r$  is the relative permittivity of the semiconductor,  $N$  is the donor or acceptor carrier density,  $T$  is the absolute temperature, and  $k$  is the Boltzmann constant.

As can be seen at Figure 2A, the slopes of the Mott-Schottky plots for TiO<sub>2</sub>/FTO and TA-sensitized TiO<sub>2</sub>/FTO (TA/TiO<sub>2</sub>/FTO) were both positives as expected to n-type semiconductors, however the TA/TiO<sub>2</sub>/FTO presented a lower slope than that observed to TiO<sub>2</sub>/FTO suggesting that the interaction between TA and TiO<sub>2</sub> nanoparticles improves the carrier density and photoelectrochemical properties of the photoanode. The Mott-Schottky plots ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) for TiO<sub>2</sub> and TA-sensitized TiO<sub>2</sub> were fitted and the flat band potential were determined from the intercept of the linear plot at  $C^{-2} = 0$ . As can be seen at Figure 2A, the value of the flat band potential was more negative for TA-TiO<sub>2</sub>/FTO ( $E_{fb} = -1.04$  V) than that observed to TiO<sub>2</sub>/FTO ( $E_{fb} = -0.91$  V) indicating reduced recombination of excitons, better photoelectron lifetimes and transfer rates of photoinduced electrons [41, 42].

The slopes of the Mott-Schottky plot ( $S_{MS}$ ) presented in Figure 2A were also employed to estimate the increase the carrier

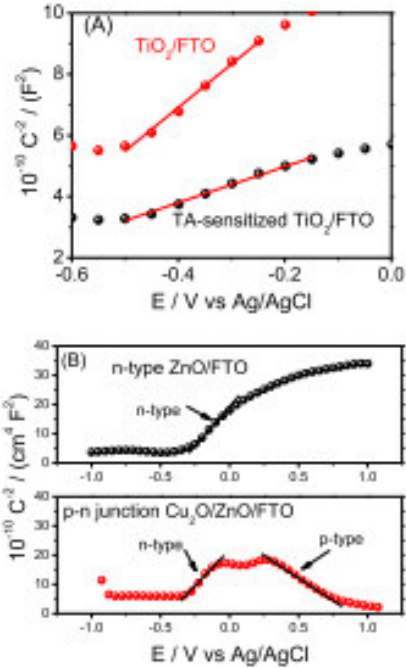


Fig. 2. (A) Mott-Schottky plot ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) for TiO<sub>2</sub>/FTO (red circle) and TA-sensitized TiO<sub>2</sub>/FTO (black circle) and (B) Mott-Schottky plot ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) for ZnO/FTO (black circle) and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO (red circle) obtained in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

density of photoanode according to the following equation [43, 44]:

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

The carrier density of TA/TiO<sub>2</sub>/FTO was 2.4-fold higher than that observed to TiO<sub>2</sub>/FTO. Therefore, the Mott-Schottky plot analysis indicates that the TA/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode presents higher carrier density, which can enhance the self-powered cell performance.

Similarly, the Mott-Schottky plot of zinc oxide (ZnO) modified FTO have resulted in a positive slope indicating that the ZnO/FTO is

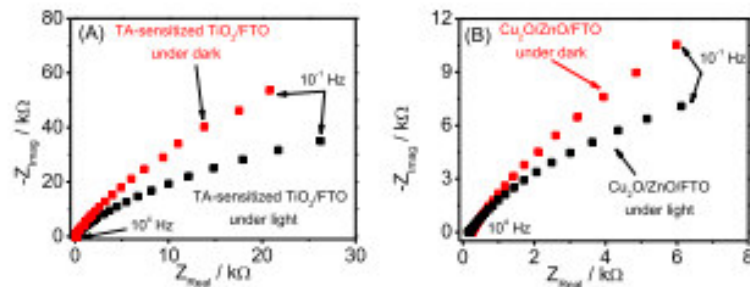
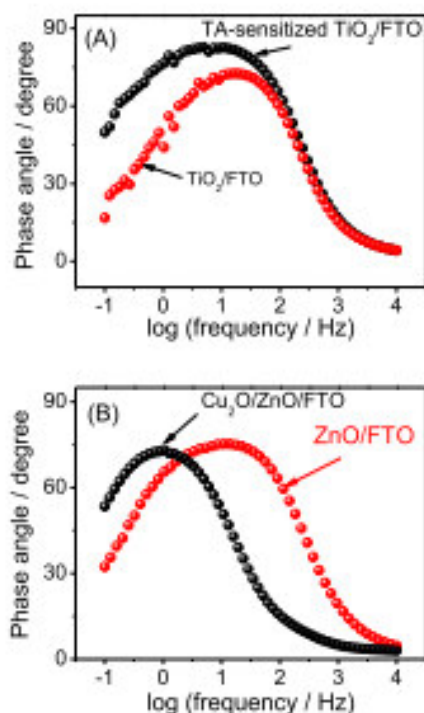


Fig. 1. Plots of  $-Z$  (imaginary) versus  $Z$  (real) for TA-sensitized TiO<sub>2</sub>/FTO (A) and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO (B) in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution as electrolyte recorded at room temperature and open circuit potential under dark (red square) and light (black square). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



**Fig. 3.** (A) Bode-phase plots for TiO<sub>2</sub>/FTO (red circle) and TA-sensitized TiO<sub>2</sub>/FTO (black circle) and (B) Bode-phase plots for ZnO/FTO (red circle) and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO (black circle) obtained in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

an n-type material (Figure 2B). On the other hand, the Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO presented both positive and negative slopes indicating that the composite material presents two different electronic behaviors (n- and p-type) typical of a p-n junction formation which can improve the separation of the photogenerated electron-hole pairs under visible light irradiation.

The lifetime of the electron ( $\tau_e$ ) was evaluated from the plot of the phase angle versus frequency for ZnO/FTO and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO according to the following equation [45]:

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

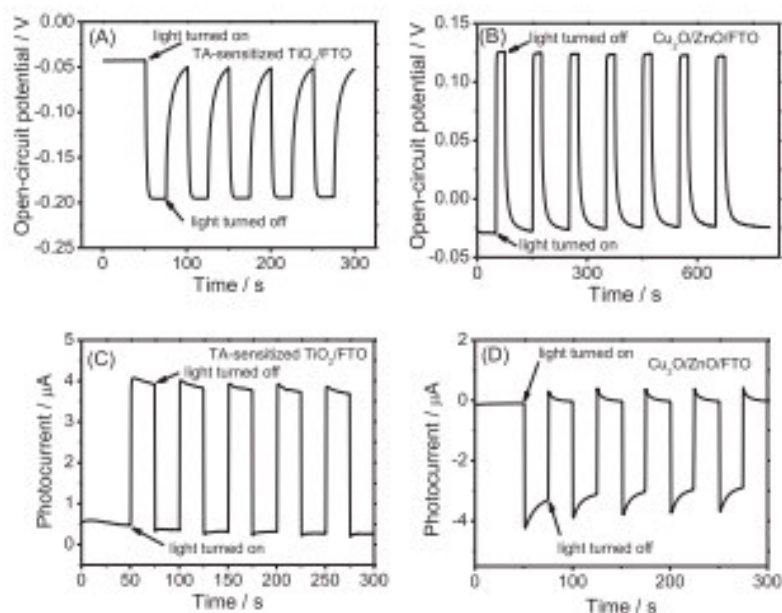
where  $f_{max}$  is the maximum frequency in the Bode phase plots.

As can be seen in Figure 3A, the  $f_{max}$  in Bode phase plot decreases after the sensitization of the TiO<sub>2</sub> film with tannic acid such as the electron lifetime increases from 8 ms to 32 ms. Similarly, the p-n Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO composite presented higher electron lifetime (153 ms) in comparison to the lifetime of the electron of ZnO/FTO (15 ms) suggesting that the p-n junction can effectively reduce the charge recombination in the photocathode (Figure 3B).

### 3.2. Photoelectrochemical performance of the self-powered photoelectrochemical sensor

Initially, the zero-biased photocurrent and open-circuit potential responses of TA/TiO<sub>2</sub>/FTO and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO were carried out in a three-electrode cell by using the photoelectrodes as working electrode, a Pt plate as counter electrode, and an Ag/AgCl electrode (in saturated KCl) as the reference.

As can be seen, the open-circuit voltage of the TA/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode shift toward more negative values under light conditions while the photovoltage of the Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode rises when it was illuminated (Figure 4A and Figure 4B). The value of the open-circuit potential observed during the on-off cycles of the light was highly repetitive.



**Fig. 4.** Open-circuit potential (A and B) and photocurrent (C and D) of TA-sensitized TiO<sub>2</sub>/FTO (A and C) and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO (B and D) under chopped illumination from a LED lamp.



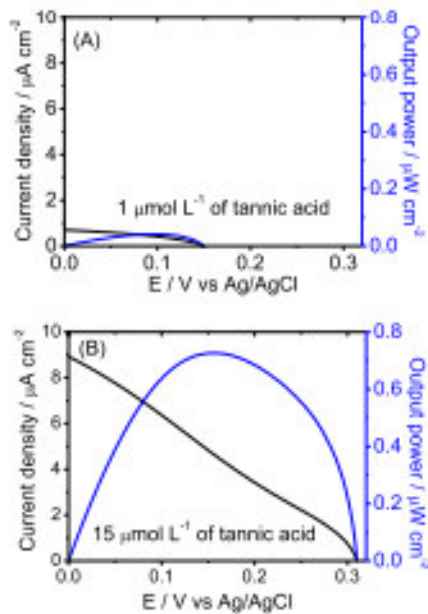


Fig. 5. Typical dependence of power (blue line) and current (black line) densities on operating voltage of the self-powered photoelectrochemical sensor to  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (A) and  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  (B). [For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.]

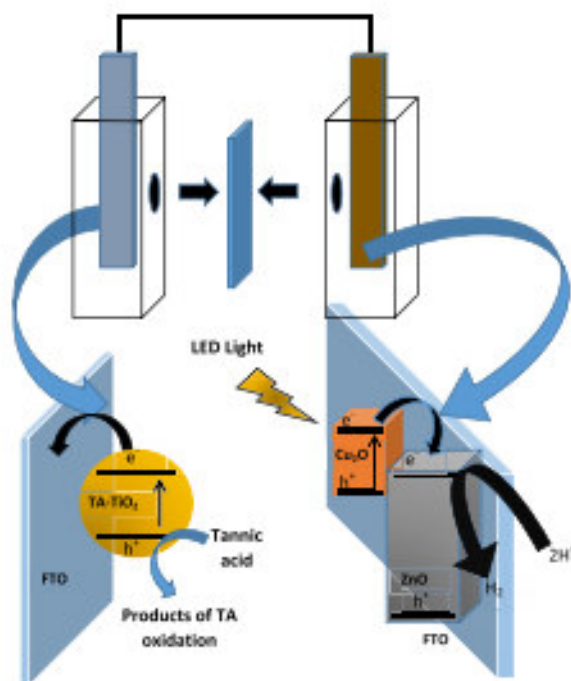


Fig. 6. Schematic representation of the self-powered photoelectrochemical sensor configuration based on the TA-TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode.

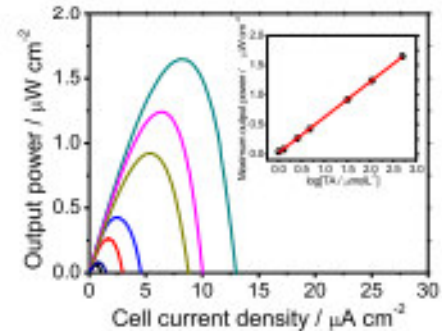


Fig. 7. Power density vs current density curves of self-powered sensor for tannic acid at different concentrations in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  phosphate buffer solution. Inset: Linear relationship between  $P_{\text{max}}$  and the logarithm of tannic acid concentration.

In addition, the TA/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode presents an open circuit potential at ca.  $-200 \text{ mV}$  in the presence of tannic acid under irradiation of LED light while the open circuit potential of Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode shift to ca.  $126 \text{ mV}$  under LED light. Similarly, the zero-biased photocurrent observed to the photoanode (Figure 4C) and photocathode (Figure 4D) were highly reproducible showing that the TA/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode was habile to performs the oxidation of tannic acid in the electrolyte while the Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO acts as a photocathode.

In order to evaluate the capability of the photoanode to oxidize TA exploiting the capability of the photocathode to photocatalyzes the reduction of water, a two compartment self-powered photoelectrochemical cell was made of plastic spectrometer cuvettes with holes of diameter of  $0.5 \text{ cm}$ . The cuvettes were exploited as anodic and cathodic chambers and they were separated by a polyester-based membrane. Figure 5A and the Figure 5B shows the output voltage-cell current ( $V-I$  curves) and power density-cell current ( $P-I$  curves) of the self-powered photoelectrochemical sensor for TA at two different concentrations. As can be seen, the open-circuit potential and the output power of the proposed self-powered photoelectrochemical cell were highly sensitive for the amount of tannic acid in the cell. The Figure 6 shows a proposed mechanism for the photoelectrochemical reactions involved at photoanode and photocathode. As can be seen, the Cu<sub>2</sub>O/ZnO/FTO photocathode reduces the proton to generate hydrogen while the photoanode oxidizes tannic acid.

Figure 7 shows that the maximum output power density ( $P_{\text{max}}$ ) of the self-powered photoelectrochemical sensor increased linearly with the increase of the concentration of tannic acid from  $1$  to  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ . The linear regression equation was expressed as  $P_{\text{max}}/\mu\text{Wcm}^{-2} = 0.600 \log C/\mu\text{mol L}^{-1} + 0.023$  ( $r = 0.999$ ). The limit of detection of the self-powered photoelectrochemical sensor calculated by  $3 \text{ Signal/noise}$  ( $3S/N$ ) was  $0.01 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

The analytical performance of the proposed self-powered sensor for tannic acid was compared to some analytical methods previously published works (Table 1). As can be seen, the linear response range and limit of detection of the proposed self-powered sensor for tannic acid was as good as the values observed for previously published works. In addition, the presented methodology is the first self-driven sensor for tannic acid.

The effects of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{Cl}^-$  on the response of the self-powered sensor to TA were evaluated in order to evaluate the effects of some common ions present in food/drink samples of TA. These foreign species have not produced significant changes on the maximum power density of the cell to TA in the presence of 10-fold excess of these foreign species. The interference

**Table 1**  
Comparison of some methods for the determination of tannic acid.

Technique	Platform/Principle	Linear range	Detection limit	References
<b>Electrochemical sensor</b>	A fungus biosensor based on an oxygen electrode and <i>Aspergillus niger</i> immobilized in poly(vinyl alcohol)	0.0250–1.025 mM	–	[32]
<b>Chemiluminescence</b>	Direct chemiluminescent determination of tannic acid exploiting a flow injection analysis assembly	0.5–20 mg L <sup>-1</sup>	0.1 mg L <sup>-1</sup>	[27]
<b>Chemiluminescence</b>	A flow injection analysis for the determination of tannic acid based on chemiluminescence from luminol-K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> -OH system	3.0 × 10 <sup>-10</sup> –1.0 × 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>	1 × 10 <sup>-10</sup> mol L <sup>-1</sup>	[28]
<b>Anodic stripping voltammetry</b>	Electrochemical sensor based on porous pseudo-carbon paste electrode (PPCPE) for tannic acid detection	0.02–1 μM	0.01 μM	[33]
<b>Fluorescence spectroscopy</b>	A fluorometric flow-injection analytical system based on the quenching effect on fluorescence of 5-aminophthalate	50–250 μg mL <sup>-1</sup>	–	[29]
<b>Amperometric sensor</b>	Indium tin oxide (ITO) electrode modified with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTS) and 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine capped gold nanoparticles	0.02–25 μmol L <sup>-1</sup>	1.26 × 10 <sup>-10</sup> mol L <sup>-1</sup>	[34]
<b>Colorimetry</b>	Colorimetric method using reagent 1,10 phenanthroline based on reduction of iron (III) into iron (II) by tannin	1–6 μg mL <sup>-1</sup>	0.34 μg mL <sup>-1</sup>	[31]
<b>Spectrofluorimetric method</b>	Fluorescence sensing of tannic acid based on the by carbon dots fluorescence quenching	0.1–10 mg L <sup>-1</sup>	0.018 mg L <sup>-1</sup>	[30]
<b>Differential pulse voltammetry</b>	A glassy carbon electrode modified with 1-benzoyl-3-(pyrrolidine) thiourea	2–42 μmol L <sup>-1</sup>	0.6 μmol L <sup>-1</sup>	[35]
<b>Differential pulse voltammetry assisted by ultraviolet light</b>	Flower-like ZnO–Pt modified glassy carbon electrode	0.04–72.34 μM	0.02 μM	[36]
<b>Self-powered photoelectrochemical sensor</b>	Tannic acid sensitized TiO <sub>2</sub> as photoanode	1–500 μM (1.7–850 mg L <sup>-1</sup> ) (1.7–850 μg mL <sup>-1</sup> )	0.1 μmol L <sup>-1</sup> 0.17 mg L <sup>-1</sup>	This work

**Table 2**  
Analysis of tannic acid in a spiked tea extract sample.

Sample	Spiked	Found	Recovery (%)
<b>Tea extract</b>	0 μmol L <sup>-1</sup>	–	–
	25 μmol L <sup>-1</sup>	26 μmol L <sup>-1</sup>	104
	100 μmol L <sup>-1</sup>	102 μmol L <sup>-1</sup>	102
	250 μmol L <sup>-1</sup>	245 μmol L <sup>-1</sup>	98

of some metabolites of tannic acid such as gallic acid, pyrogallol, glucose, dopamine, epinephrine, catechol, and L-dopa were also investigated. These compounds have produced an increase lower than 10% of the power of the self-powered photoelectrochemical sensor to TA at 1/1 ratio of foreign species/tannic acid. Therefore, these species do not interfere on the sensing of TA, showing that the self-powered photoelectrochemical sensor has a good selectivity.

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

#### 4. Conclusions

This work presents the feasibility of a self-powered photoelectrochemical sensor based on a two compartment cell for the determination of tannic acid exploiting light from a light-emitting diode. The proposed photoanode was able to perform the tannic acid oxidation exploiting the water reduction on the photocathode. In addition, the self-powered photoelectrochemical presented a wide linear response range and a low limit of detection for the tannic acid determination. Therefore, the proposed sensor shows a novel perspective in comparison to previously published methods for the determination of tannic acid, since it does not require an

external power supply 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 Bioanalítica (465389/2014-7) for financial support.

#### References

- [1] E. Asadi, H. Afsari, M.B. Khamesse, A. Khajepour, High frequency nano electromagnetic self-powered sensor: concept, modeling and analysis, *Measurement* 107 (2017) 31–40.
- [2] S. Wang, L. Lin, Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors, *Nano Energy* 11 (2015) 436–462.
- [3] R.L. Arochaderva, S.D. Mirrezaei, Self-powered sensors, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 1605–1611.
- [4] M. Zhou, J. Wang, Biofuel cells for self-powered electrochemical biosensing and logic biosensing: a review, *Electroanalysis* 24 (2012) 197–209.
- [5] R. Ariniharajah, A.P. Chandrasekaran, Self-powered signal processing using vibration-based power generation, *IEEE J. Solid State Circ.* 33 (1998) 687–695.
- [6] E. Katz, A.F. Buckman, I. Willner, Self-powered enzyme-based biosensors, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10752–10753.
- [7] I. Willner, E. Katz, Self-powered biosensor, *US Patent* 7 (485) (2009) 212.
- [8] R. Duggirala, H. Li, A.M. Pappa, Z. Fu, A. Apoor, A. Lal, Radioisotope micro-power generator for CMOS self-powered sensor microsystems, *Power MEMS* (2004) 133–136.
- [9] T.O. Monteiro, S. Yotsumoto Neto, F.S. Damos, R.C.S. Luz, Development of a photoelectrochemical sensor for detection of TBHQ antioxidant based on LiTCNE-TiO<sub>2</sub> composite under visible LED light, *J. Electroanal. Chem.* 774 (2016) 36–41.
- [10] S. Yotsumoto Neto, R.C.S. Luz, F.S. Damos, Photoelectroanalytical sensor based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/copper tetrasulfonated phthalocyanine for detection of dopamine exploiting light emitting diode irradiation, *Electroanalysis* 28 (2016) 1–7.
- [11] 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 TiO<sub>2</sub> sensitized with iron phthalocyanine, *Electrochem. Commun.* 62 (2016) 1–4.
- [12] 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) 6–21.
- [13] S. Yotsumoto Neto, D.E.P. Souto, H.M. de 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



# Dual-photoelectrode photoelectrochemical cell exploiting a photoanode based on cadmium sulfide and anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts for tannic acid detection

Fernanda Gabrielle Soares da Silva<sup>1</sup> · Andréia Rodrigues Ferreira<sup>1</sup> · Clenilton Costa dos Santos<sup>2</sup> · Alan Silva de Menezes<sup>2</sup> · Rita de Cássia Silva Luz<sup>1</sup> · Flávio Santos Damos<sup>1</sup>

Received: 20 January 2021 / Revised: 30 May 2021 / Accepted: 31 May 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

## Abstract

Photoelectrochemical systems based on half-photoelectrochemical cells have been widely exploited in the development of analytical methods. However, the development of self-powered systems based on dual-photoelectrode photoelectrochemical cells for the determination of many species is still a challenge. In this work, a two-compartment photoelectrochemical cell has been developed to determine tannic acid exploiting the effects of the analyte on the photoelectrochemical response of a CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode. The photoactivity of the photoanode was characterised by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and measurements of the photocurrent. The spectroscopic characteristics of the photoanode were evaluated by Raman and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) measurements, the structural characteristics were evaluated by powder X-ray diffraction (PXRD) measurements, the morphology of the surface was evaluated by scanning electron microscopy, and the composition analysis was evaluated by energy-dispersive X-ray spectroscopy. Electrochemical impedance measurements were performed under the incidence and absence of light to investigate the effects of photons on the charge transfer resistance of the photoanode. The nature of the semiconductor and the flat band potential of the photoanode were evaluated by Mott-Schottky analysis. The influence of the TA on the photoelectrochemical response of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO electrode was evaluated by measuring the photocurrent of the system. The PEC platform presented a linear response range for TA from 10 to 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . The PEC was successfully applied to the determination of the TA in orange juice samples with a mean recovery percentage of about 99%.

**Keywords** Dual-photoelectrochemical cell · Photoelectrochemical sensor · Tannic acid · Gallotannin

## Introduction

Tannic acid (TA) is a natural phenolic compound resulting from the decomposition of plant biomass [1] based on a D-glucose unit connected to galloyl groups [2]. TA can be found in several drinking samples, including wine, beer, white tea, black tea, and coffee [3], and it is present in a variety of plants, water, drinking water, and industrial

wastewater [1]. TA exhibits some exquisite properties such as antimutagenic, antioxidant, anticarcinogenic, and anti-toxic activities [4, 5], such as it has been employed as a food additive, a clarifying agent, and even as an additive in medical and veterinary industries [6]. However, TA has been considered a toxic compound for aquatic microorganisms, and its excessive ingestion can cause abdominal pain, diarrhoea, disorders, and, in extreme cases, lead to death [2, 4, 7].

In this sense, several methods have been proposed for the TA determination, including methods based on fluorimetry [8], colourimetry [9], chemiluminescence [6], electrochemistry [3, 5], chromatography [10], and protein precipitation [11]. However, a high number of recently proposed methods for TA determination show some disadvantages such as expensive equipment, highly trained users or necessary development of many steps [4, 7]. Therefore, the development of portable, sensitive, selective, fast, and low-cost methods for simple quantification for TA's determination is still challenging.

✉ Rita de Cássia Silva Luz  
rita\_rcsluz@yahoo.com

✉ Flávio Santos Damos  
flavio.damos@yahoo.com

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Federal University of Maranhão-UFMA, Sao Luís, MA 65080-805, Brazil

<sup>2</sup> Department of Physics, Federal University of Maranhão-UFMA, Sao Luís, MA 65080-805, Brazil

Devices based on dual-photoelectrode photoelectrochemical cell have nowadays received much attention for bioanalysis due to its important properties including portability, low background current, low-cost, and simplicity [12,13,14,15,16]. Analytical methods based on photoelectrochemical devices commonly exploit a single photoanode or a photocathode to determine/quantify molecules [17,18,19]. Some research groups have recently exploited the simultaneous use of a photocathode and a photoanode to develop photoelectrochemical methods [12,13,14,15,16]. Dual-photoelectrode-based photoelectrochemical methods have opened a novel perspective in photoelectrochemical sensing since these systems can exploit the photocurrent and/or photovoltage from a complete photoelectrochemical cell. In this sense, the dual-photoelectrode photoelectrochemical cells are based on the simultaneous use of a photoanode and a photocathode, and it can be exploited in quantitative analysis without the exigency of an external power supply to drive the reaction in the detection of species of interest. Thus, the dual-photoelectrode photoelectrochemical cells have opened novel perspectives to developing analytical methods based on light as an excitation source to provide the energy to generate the necessary electrical output to monitor the concentration of analytes [12].

Therefore, the development of more sensitive, low cost, and efficient photoelectrodes based on semiconductors appear as a very important research area such as several photoelectroactive materials has been exploited for the construction of PEC systems, including semiconductor based on oxides and sulfides such as titanium oxide, copper oxide, copper sulfide, zinc oxide, and cadmium sulfide, among others [20,21,22].

Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) is one of the most exploited n-type semiconductors due to its high stability, low toxicity, and easy and low-cost synthesis [23]. The anatase phase of  $\text{TiO}_2$  has been preferred to applications in photocatalysts' development because of its efficient capability to convert solar energy into electrical energy compared to other  $\text{TiO}_2$  phases [23]. However, the anatase  $\text{TiO}_2$  has a wide bandgap (3.2 eV) [24], leading to the excitation mainly under UV irradiation, limiting its promising applications in photocatalysis exploiting visible light [25]. Therefore, several strategies have been proposed in order to improve the photocatalytic activity of anatase  $\text{TiO}_2$  in the visible region, including the utilisation of low bandgap semiconductors to form heterojunctions, sensitisation by dyes, doping, or exploiting ligand-to-metal charge transfer (LMCT) [26, 27].

Among the visible light photocatalysts, cadmium sulfide appears as one of the most prominent materials due to its high capability to absorb visible light, relatively narrow bandgap (2.4 eV) [28], low cost, and the suitable positions of its conduction (CB) and valence (VB) bands to be combined to many other wide bandgap photocatalysts. In this

sense, photocatalysts based on CdS and  $\text{TiO}_2$  heterojunctions have produced heteromaterials with a lower rate of excitonic recombination, low bandgap [29], higher photoconversion efficiency, and better stability to corrosion [30,31,32].

Herein, it has been simultaneously exploited two strategies in order to construct a visible-light active photoanode based on  $\text{TiO}_2$ , including the use of a low bandgap CdS photocatalyst and the presence of 4-(2-hydroxyethyl) piperazine-1-ethanesulfonic acid (HEPES) zwitterionic buffer to favour a ligand-to-metal charge transfer (LMCT).

In this sense, the present work aims to develop a photoelectrochemical system based on inhibition of the water oxidation on a CdS/ $\text{TiO}_2$ /FTO photoanode by TA coupled to a copper sulfide-based photocathode in HEPES zwitterionic buffer. To the best of our knowledge, this is the first visible LED light-driven self-powered photoelectrochemical sensor for the detection of TA exploiting a dual-photoelectrode photoelectrochemical cell based on a CdS/ $\text{TiO}_2$ /FTO photoanode.

## Materials and methods

### Reagents and materials

All chemicals were of high analytical purity, and they have not received additional purification steps. Tannic acid (TA), anatase titanium dioxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ ), fluorine-doped tin oxide coated glass slides (FTO),  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , HEPES, cadmium sulfate, and potassium ferricyanide ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) were purchased from Sigma-Aldrich. Ammonium hydroxide, thiourea, copper (II) chloride, citric acid,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  were obtained from Isofar. All working solutions were prepared with water purified in an OS100LXE system from GEHAKA Company.

### Production of CdS and CdS/ $\text{TiO}_2$ particles and construction of the photoelectrodes

Cadmium sulfide particles were prepared following the procedure described elsewhere [33], with some adaptations. Appropriated volumes of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  of  $\text{CdSO}_4$ ,  $5.6 \text{ mol L}^{-1}$  of  $\text{NH}_4\text{OH}$ , and  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  of thiourea were mixed and continuously stirred with the aid of a Teflon coated magnetic bar and a magnetic stirrer. The reaction temperature was controlled at about  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , and the reaction time was set at about 20 min. The CdS/ $\text{TiO}_2$  particles were synthesised by adding 200 mg of anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to the previously described reactional mixture to produce the CdS loaded  $\text{TiO}_2$  particles. The yellow-orange precipitates were collected by centrifugation, and it was washed with purified water and dried at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h.

The CdS/FTO and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoelectrodes were prepared by modifying the FTO with a paste containing 25 mg of CdS or CdS/TiO<sub>2</sub> dispersed in 100 μL of purified water. A colloidal dispersion of CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> was dropped on slots constructed using adhesive tapes on the FTO electrode. After that, the CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> modified FTO were left for drying on a hot plate at about 350 °C for about 30 min.

The copper sulfide was electrodeposited under potentiostatic conditions on the FTO electrode from an aqueous solution containing 0.02 mol L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>, 0.02 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, and 0.04 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The electrodeposition of copper sulfide on the FTO electrode was performed in a three-electrode electrochemical cell biasing the FTO working electrode at -1.2 V vs Ag/AgCl during 300 s to produce CuS/FTO [34].

### SEM, PXRD, Raman, FTIR, and electrochemical measurements

The CdS/FTO and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO morphology were investigated by scanning electron microscopy (SEM). SEM images were obtained using a Quanta 3D FEG-FEI operated at an accelerating potential of 15.00 kV. EDX analyses were performed with an EDX XFLASH detector from Bruker.

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were carried out using a Bruker diffractometer, model D8 Advance, equipped with CuK<sub>α</sub> radiation, and LynxEye linear detector. The PXRD measurements were performed in

the 2θ range of 21°–100°, with 0.03° step size. The PXRD patterns were analysed by Rietveld refinement using TOPAS [35] software.

The Raman spectra of the CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> powders were obtained with a Horiba-Jobin–Yvon triple spectrometer (model T64000) working in the single-mode. The instrument was equipped with a liquid-N<sub>2</sub>-cooled charge-coupled device (CCD) detector. The slit was set to give a spectral resolution of 2 cm<sup>-1</sup>. A green 532.0-nm line from a solid-state laser (LAS-532–100 HREV) operating at 14 mW was employed as the excitation source. The light was focused on the sample using an Olympus microscope with an MPLN 100× objective lens, and an ND0.3 optical density filter (50% transmittance) was used to reduce the intensity of the laser on the sample surface. The obtained spectra resulted from 5 accumulations of 30 s each. The FTIR spectra were obtained with an FTIR spectrophotometer model IR-Prestige-21 operating in a spectral range from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup>.

The photocurrent and current–voltage curves were obtained with a potentiostat/galvanostat model PGSTAT 128 N from Metrohm-Autolab assisted by a 36 W LED light. The photocurrents' measurements of photoanode biased at 0 V vs Ag/AgCl(sat) were also performed in the three-electrode electrochemical cell exploiting the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO as photoanode

sensitive to tannic acid. A 36 W commercial white LED lamp was exploited as the source of energy. The three-electrode electrochemical cell was positioned in a homemade box to control the light incidence on the photoelectrodes.

A dual-photoelectrode photoelectrochemical cell based on a CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and a CuS/FTO photocathode was exploited to evaluate the dependence of the cell current (*I*-*V* curves) and output power (*P*-*V* curves) on the cell voltage. A two-compartment cell was constructed of plastic spectrometer cuvettes with holes of about 0.5 cm in diameter. The anodic and cathodic compartments were separated by a chitosan-based membrane [36, 37].

The obtention of the *I*-*V* curves and *P*-*V* curves with a two-compartment cell were performed connecting the alligator clips of the counter-electrode and reference-electrode to photocathode, while the alligator clips of the working electrode and sense electrode were connected to the photoanode. Thus, the current is measured between the counter and working electrodes, whereas the potential difference is measured between the reference and the sense electrodes.

The electrochemical properties of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode were investigated by electrochemical impedance spectroscopy in a 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl solution containing ferricyanide (5 mmol L<sup>-1</sup>) as a redox probe. The electrochemical impedance spectra were carried out from 10<sup>-1</sup> to 10<sup>4</sup> Hz under AC amplitude of 0.01 V. The Mott-Schottky analysis was formed in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> buffer.

### Tannic acid determination in orange juice samples

The proposed photoelectrochemical cell was applied for the tannic acid determination in orange juice samples. Oranges of pear variety were purchased in the local market, squeezed, and filtered. A total of 20 μL of the sample was then directly injected into the anodic compartment of the dual-photoelectrode photoelectrochemical cell. The aliquots were transferred to the anodic compartment of the cell containing HEPES buffer (PB) to be analysed. The TA quantification was performed by standard addition method using different aliquots from TA stock solutions. After the addition of the sample and addition of the standard solutions in the photoelectrochemical cell, the photocurrent and photovoltage were measured and the power output obtained under the incidence of visible LED light.

## Results and discussion

### SEM, FTIR, and Raman characterisation of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode

Scanning electron microscopy (SEM) analysis and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy measurements

performed to evaluate the microscopic characteristics of the CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> powder samples (Fig. 1).

As can be seen in Fig. 1A, B, the SEM images of the CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> surfaces show a non-compact distribution of micrometric grains. In addition, it can be observed that the mean size of the grains observed in Fig. 1A is lower than that observed in Fig. 1B. The EDX spectrum of the CdS sample (Fig. 1C) reveals the presence Cd, S, O, N, and C peaks indicating the formation of the CdS. The Cd/S ratio for the CdS films was about 1, which is the stoichiometric ratio expected to CdS.

On the other hand, the EDX spectrum of CdS/TiO<sub>2</sub> composite (Fig. 1D) presented Ti, Cd, S, O, N, and C peaks and the atomic ratios have indicated the presence of CdS and TiO<sub>2</sub>.

The PXRD measurements were performed to characterise the phases presented in each sample. Figure 2 shows the PXRD patterns with Rietveld refinement of the CdS/TiO<sub>2</sub>, CdS, and TiO<sub>2</sub> samples. The TiO<sub>2</sub> sample pattern shows a pure TiO<sub>2</sub> tetragonal phase (PDF: 01-071-1166); the CdS sample pattern shows two CdS phases, one cubic phase (PDF: 01-080-0019) and one hexagonal phase (PDF: 01-080-0006). The CdS/TiO<sub>2</sub> sample pattern shows the presence of the TiO<sub>2</sub> tetragonal phase and CdS phases, cubic and hexagonal. From Rietveld refinement, it was possible to obtain the phase concentrations, lattice parameters, and crystallite size of the phases present in the samples. The values of these parameters are shown in

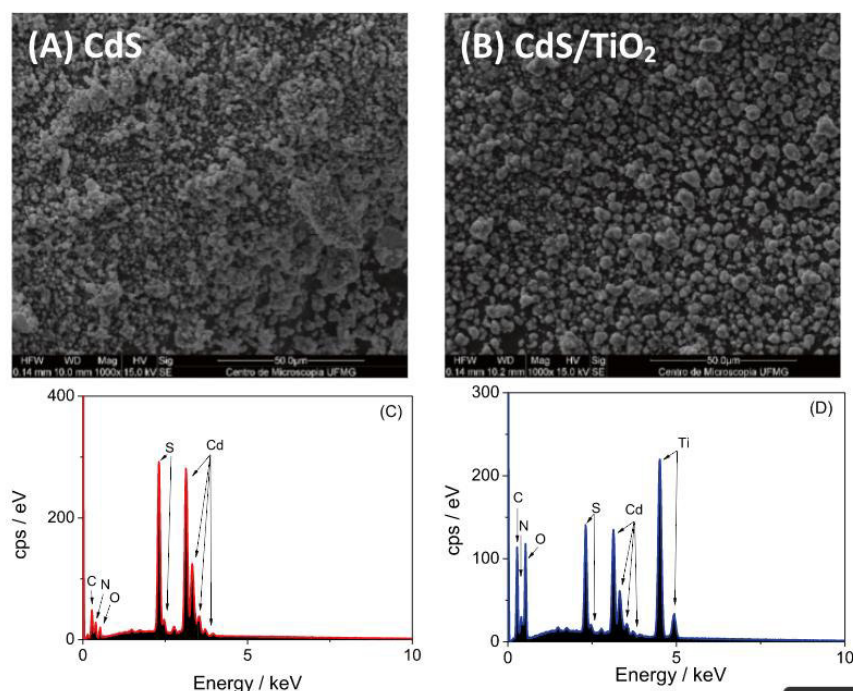
Table 1. As one can see, TiO<sub>2</sub> is the majority phase in the CdS/TiO<sub>2</sub> sample, and the CdS cubic phase has a higher concentration than the hexagonal phase. It is also possible to see that the CdS phases deposited on the TiO<sub>2</sub> surface have a smaller crystallite size than the CdS sample.

Raman and FTIR spectra obtained for CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> powders are presented in Fig. 3A, B, respectively. As shown in Fig. 3A, the Raman spectrum of the CdS powder presented two broad peaks at about 302 and 603 cm<sup>-1</sup>. These peaks are characteristic of the CdS structure and correspond to the A<sub>1</sub> first-order longitudinal optical (LO) phonon mode and its overtone (2LO) [38–40].

The Raman spectrum of CdS/TiO<sub>2</sub> powder presented peaks at 143, 196, 302, 394, 514, and 638 cm<sup>-1</sup>. The peaks at 144 (E<sub>g</sub>), 196 (E<sub>g</sub>), 394 (B<sub>1g</sub>), 514 (A<sub>1g</sub>/B<sub>1g</sub>), and 638 (E<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> correspond to the tetragonal anatase structured TiO<sub>2</sub>, which belongs to D<sub>4h</sub><sup>19</sup> (I41/amd) space group and show Raman active phonon modes given by  $\Gamma = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$  [39, 41]. Thus, the Raman spectrum of the composite shows that the CdS/TiO<sub>2</sub> sample is a simple anatase phase containing dispersed crystalline CdS phase on the titania particles.

Figure 3B shows the FTIR transmittance spectra of CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> samples in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>. The FTIR spectrum of CdS sample presented a vibration absorption peak at about 619 cm<sup>-1</sup> associated with the crystal S–S bond [42]. On the other hand, the sharp peak at about 1115 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the S–O asymmetric stretching from sulfate groups bond [42], and the absorption

**Fig. 1** SEM top-view images and EDX spectra of (A and C) CdS and (B and D) CdS/TiO<sub>2</sub> powders



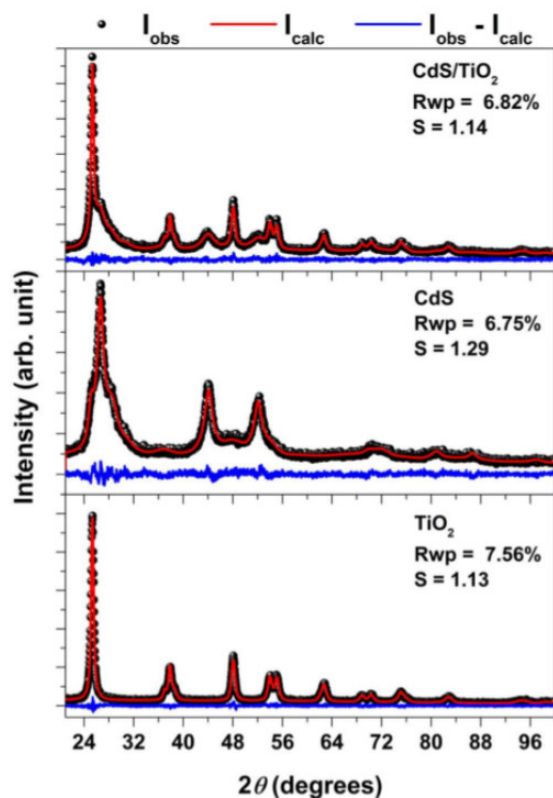


Fig. 2 PXRD patterns with Rietveld refinement for the PEC platforms: CdS/TiO<sub>2</sub>, CdS, and TiO<sub>2</sub>

band at about 1630 cm<sup>-1</sup> can occur due to CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>O adsorbed on the surface of the particles [42].

The FTIR reflectance spectrum of CdS also presented modes between 1900 and 2300 cm<sup>-1</sup> which can be associated with CN triple bonds due to some nitrile containing compounds that can be formed from the thiourea decomposition in basic solutions [43]. The absorption band with maximum frequency at 2000 cm<sup>-1</sup> is compatible with stretching vibration of the triple bond (C ≡ N) in the cyanamide ion

[N – C ≡ N]<sup>2-</sup>, whereas those at 2159 cm<sup>-1</sup> and 2200 cm<sup>-1</sup> are compatible with the C ≡ N vibration in the isocyanamide and cyanamide (H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>) [44].

The vibration band with the maximum at 2113 cm<sup>-1</sup> can be attributed to cadmium cyanamide [44]. The CdCN<sub>2</sub> is hardly soluble in bath deposition aqueous solution such as it can precipitate during the production of CdS as a secondary phase [43, 45]. However, the peak at 2113 cm<sup>-1</sup> observed in the spectrum of Fig. 3B was very low, indicating a few cadmium cyanamide formations in the sample.

On the other hand, the CdS/TiO<sub>2</sub> presented a broad band in the range 400–900 cm<sup>-1</sup> attributed to the transverse optical (TO) and the longitudinal optical (LO) active vibrational modes of the Ti–O bonds in the anatase phase [46].

The efficiency of CdS/TiO<sub>2</sub> as an adsorbent to tannic acid was also evaluated shaking 25 mg of composite in tannic acid aqueous solution at 20 mmol L<sup>-1</sup> of TA and 147 mmol L<sup>-1</sup> of TA. After 2 h, the solid was recovered, and it was dried at about 50 °C. The solids obtained after the exposition of CdS/TiO<sub>2</sub> to 20 mmol L<sup>-1</sup> and 147 mmol L<sup>-1</sup> of TA were denoted as TA-CdS/TiO<sub>2</sub> and TA<sub>sat</sub>-CdS/TiO<sub>2</sub>, respectively. Figure 4 shows the FTIR spectra obtained for TA-CdS/TiO<sub>2</sub>, TA<sub>sat</sub>-CdS/TiO<sub>2</sub>, and TA. As can be seen, the TA-CdS/TiO<sub>2</sub> and TA<sub>sat</sub>-CdS/TiO<sub>2</sub> have presented some vibrational modes of tannic acid molecules, indicating that CdS/TiO<sub>2</sub> composite can act as an adsorbent for tannic acid. In addition, the comparison of the TA FTIR spectrum to those

obtained for TA-CdS/TiO<sub>2</sub> and TA<sub>sat</sub>-CdS/TiO<sub>2</sub> shows that some vibrational modes of O–H groups of TA and vibrational modes associated with benzene rings are present in TA-CdS/TiO<sub>2</sub> and TA<sub>sat</sub>-CdS/TiO<sub>2</sub> suggesting that the TA adsorbs on the composite surface (see Fig. 4).

### Electrochemical characterisation of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode

Figure 5 shows Nyquist plots for CdS/FTO, TiO<sub>2</sub>/FTO and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO in 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl solution containing 5 mmol L<sup>-1</sup> of potassium ferricyanide obtained in the dark and under the incidence of light. Figure 5A presents the effects of light

Table 1 Structural information obtained from powder X-ray diffraction and Rietveld refinement

Samples	Quantitative phase analysis (%)			Lattice parameters (Å)			Crystallite size (nm)		
	TiO <sub>2</sub> tetrag	CdS cubic	CdS hexag	TiO <sub>2</sub> tetrag	CdS cubic	CdS hexag	TiO <sub>2</sub> tetrag	CdS cubic	CdS hexag
CdS/TiO <sub>2</sub>	74 (1)	16.3 (9)	9.7 (7)	a = 3.7883 (4) c = 9.508 (1)	a = 5.821 (2)	a = 4.132 (4) c = 6.750 (9)	19.0 (4)	5.5 (4)	5.0 (6)
CdS	-	60.4 (9)	39.6 (9)	-	a = 5.843 (2)	a = 4.124 (1) c = 6.751 (9)	-	9.1 (9)	8.3 (4)
TiO <sub>2</sub>	100	-	-	a = 3.7884 (3) c = 9.5115 (7)	-	-	19.4 (2)	-	-

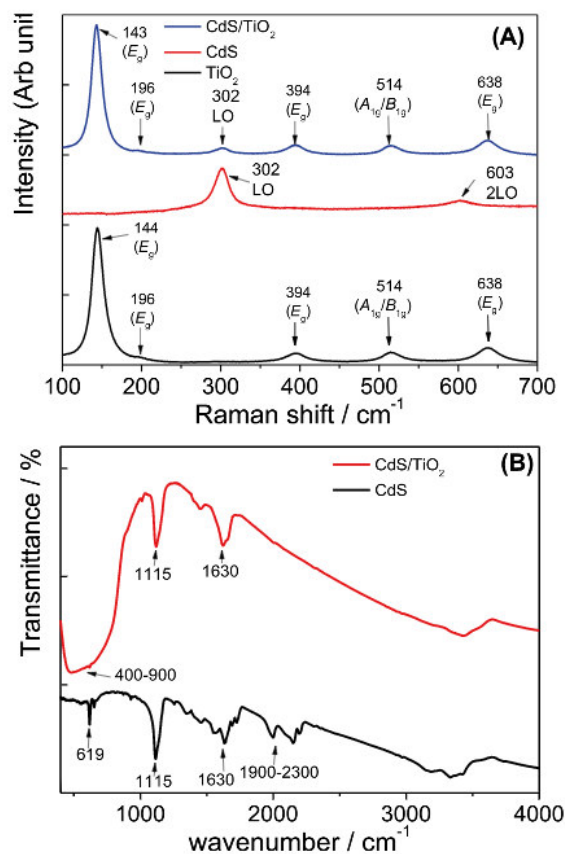


Fig. 3 Raman (A) and FTIR (B) spectra obtained for CdS and CdS/TiO<sub>2</sub> powders

on the profile of the impedance spectra of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoelectrode. As can be seen, the Nyquist plot of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoelectrode was very sensitive to the incidence

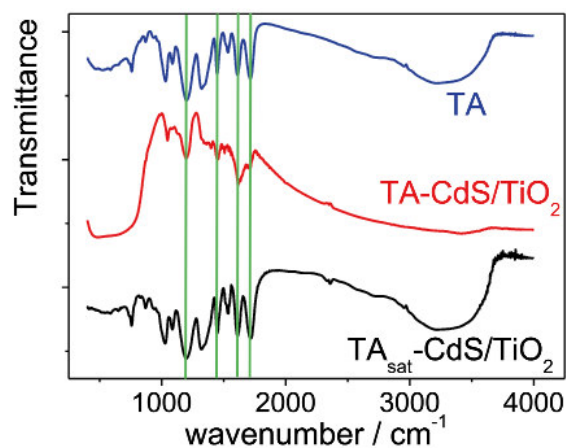


Fig. 4 FTIR spectra obtained for TA, TA-CdS/TiO<sub>2</sub>, and TA<sub>sat</sub>-CdS/TiO<sub>2</sub>

of the light. The semicircle region of the Nyquist plot was significantly lower under the incidence of light compared to the same experiment performed in dark conditions.

Figure 5B shows the Nyquist plot obtained for TiO<sub>2</sub>/FTO, CdS/FTO, and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoelectrodes in 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl solution containing 5 mmol L<sup>-1</sup> of potassium ferri-cyanide under the incidence of light. As can be observed, the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoelectrode presented a lower diameter of the semicircle region than TiO<sub>2</sub>/FTO and CdS/FTO.

In order to evaluate the effects of the incidence of the light on the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ), the impedance spectra were simulated by using the Randles equivalent circuit, which comprises the ohmic resistance of the electrolyte solution ( $R_s$ ), the capacitance at the electrode–electrolyte interface, the Warburg impedance ( $W$ ), and the charge transfer resistance of the

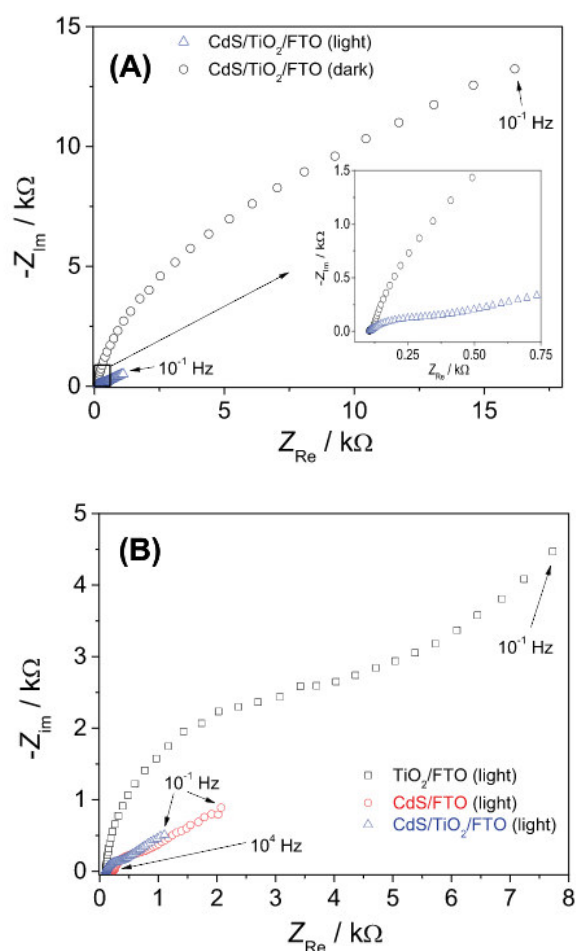


Fig. 5 Nyquist plots for CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO obtained in the absence (black circles) and the presence of light (blue triangles) (A) and for TiO<sub>2</sub>/FTO (black square), CdS/FTO (red circles), and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO (blue triangles) (B) at open circuit potential in 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl aqueous solution containing 5 mmol L<sup>-1</sup> of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>



electrode to the electroactive species ( $R_{et}$ ). The charge transfer resistance ( $R_{et}$ ) observed for the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO under the incidence of light was lower than the charge transfer resistance observed for the same photoelectrode in dark conditions due to the photo-generated electron–hole pair in the semiconductor composite, which can favour the charge transfer. In addition, the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO presented lower charge transfer resistance than those observed for TiO<sub>2</sub>/FTO and CdS/FTO, probable due to the more efficient charge separation under the incidence of light on the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoelectrodes [47].

### Photoelectrochemical performance of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and CuS/FTO photocathode

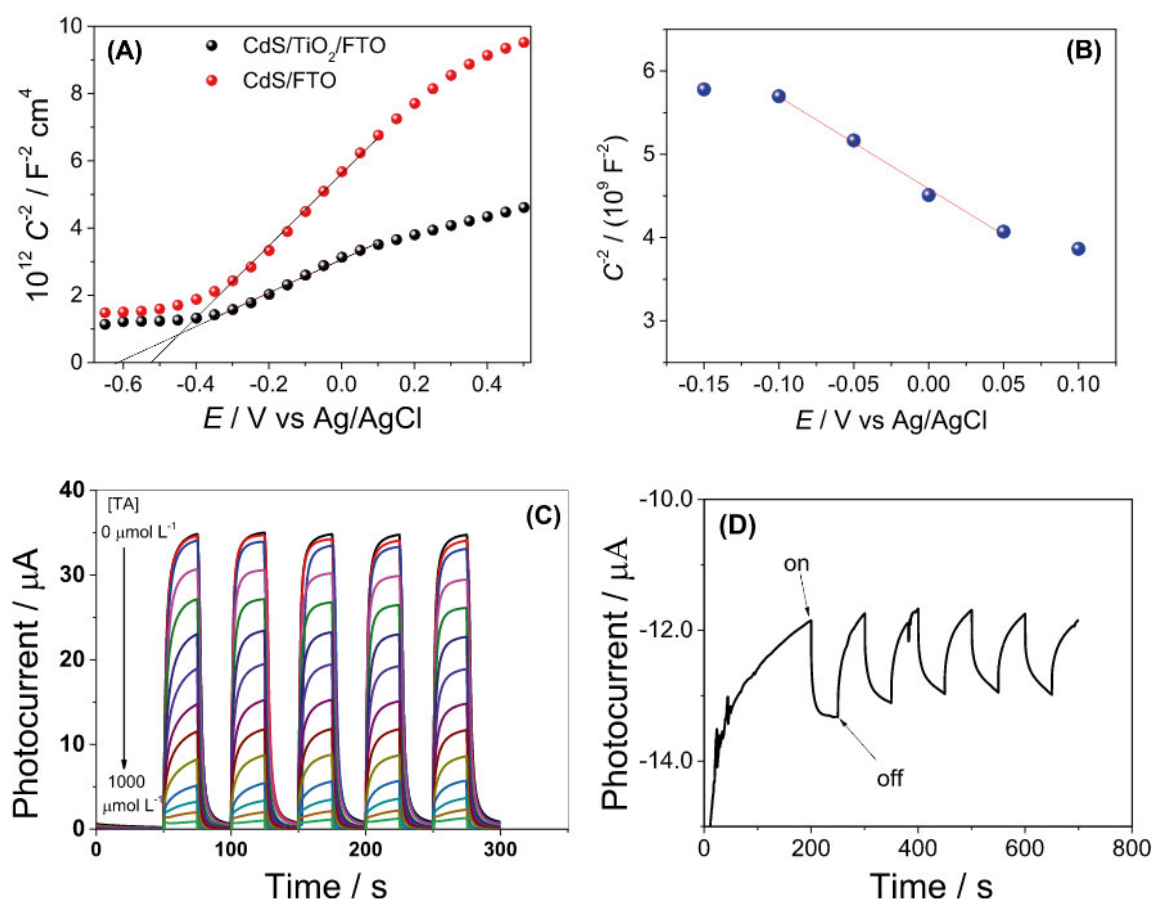
The flat band potential ( $V_{fb}$ ), the charge carrier density ( $N$ ), and photocurrent of semiconducting-based materials are important factors for photoelectrochemistry of

photoelectrodes. Initially, the flat band potential and the effects of the combined use of CdS and TiO<sub>2</sub> on the carrier density were evaluated by Mott-Schottky analysis. The capacitance of the space-charge region ( $C_{SC}$ ) of a semiconductor is given by the following equation [47, 48]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{N_d e \epsilon_0 \epsilon} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

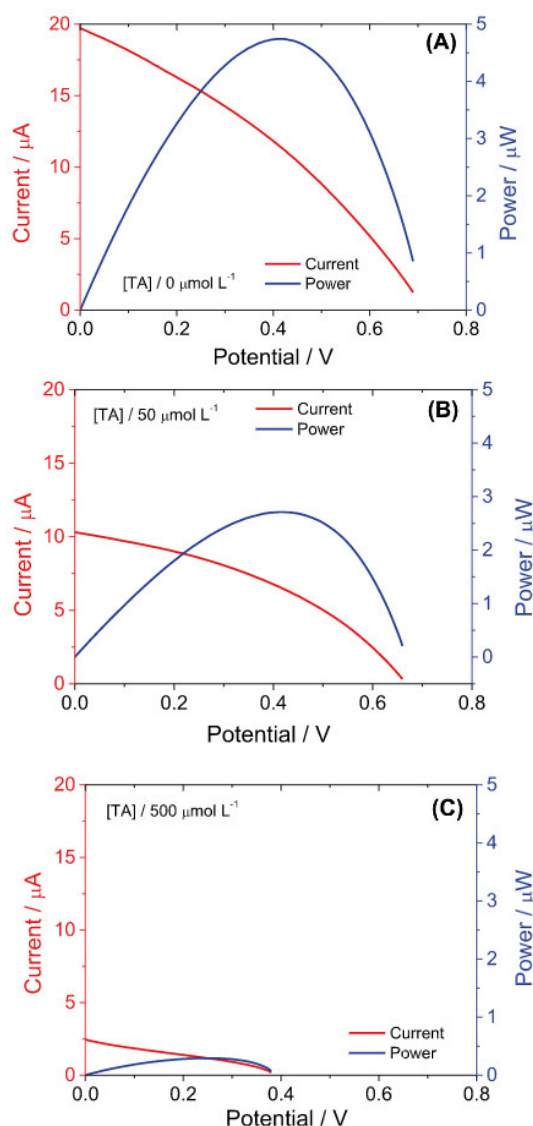
where  $\epsilon$  refers to the relative permittivity (dielectric constant),  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $e$  is the electron’s charge,  $N_d$  is the donor concentration,  $V$  is the applied potential, and  $V_{fb}$  is the flat band potential.

The Mott-Schottky (M-S) plots for CdS/FTO and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO are presented in Fig. 6A, and the M-S plot of the CuS/FTO is presented in Fig. 6B. As can be seen in Fig. 6A, the CdS/TiO<sub>2</sub> modified FTO presented slope of the Mott-Schottky plot almost twofold lower than that observed for



**Fig. 6** Mott-Schottky plot ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) for **A** CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO (black circles) and CdS/FTO (red circles), and **B** Mott-Schottky plot ( $C^{-2}$  vs  $E$ ) for CuS (blue circles) obtained in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution under dark conditions. **C** CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photocurrent responses

for TA concentrations from 0 to 1000  $\mu mol L^{-1}$  ( $E_{applied} = 0$  mV) in 0.1 mol L<sup>-1</sup> hepes buffer solution and **D** photocurrent responses of the CuS photocathode in 0.1 mol L<sup>-1</sup> hepes buffer solution



**Fig. 7** Typical dependence of power (blue line) and current (red line) densities on operating voltage of the self-powered photoelectrochemical sensor to  $0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (A),  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  (B) and  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  of TA (C)

the CdS/FTO, indicating that the carrier density of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO is about 2 times higher than the carrier density of CdS/FTO.

The M-S plots of CdS/FTO and CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO presented positive slopes suggesting both materials are n-type semiconductors, and the linear segment's extrapolation of the M-S plot to  $C^{-2} = 0$  yields a flat band potential of  $-0.51 \text{ V}$

and  $-0.61 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. The flat band potential of the CdS/TiO<sub>2</sub> composite shifts about 100 mV to more negative values, suggesting that the CdS can act as a sensitizer layer improving the electron injection to TiO<sub>2</sub> and the open-circuit photovoltage of the proposed material. The shift of the flat band potential can be explained by the creation of new donor levels due to the combined use of n-type CdS and n-type TiO<sub>2</sub>. On the other hand, the M-S plots of photocathode (Fig. 6B) presented a negative slope indicating a p-type semiconductor of flat band potential of about  $+0.4 \text{ vs Ag/AgCl}$ .

The photocurrent of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and CuS photocathode was also investigated in order to evaluate the nature of the photocurrent of each photoelectrode. The photocurrents measurements of the photoanode and photocathode were performed in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HEPES buffer in a three-electrode electrochemical cell by using each photoelectrode as a working electrode, a Pt plate as the counter electrode, and an Ag/AgCl electrode (in saturated KCl) as the reference electrode. As can be seen, the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode (Fig. 6C) presented an anodic zero-biased photocurrent which can be attributed to the water oxidation, while the CuS/FTO photocathode acts to reduce water (Fig. 6D). The effect of TA additions on the anodic photocurrent of the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode is also presented in Fig. 6C. The successive additions of TA decrease the photocurrent indicating the photoanode's sensitivity to the

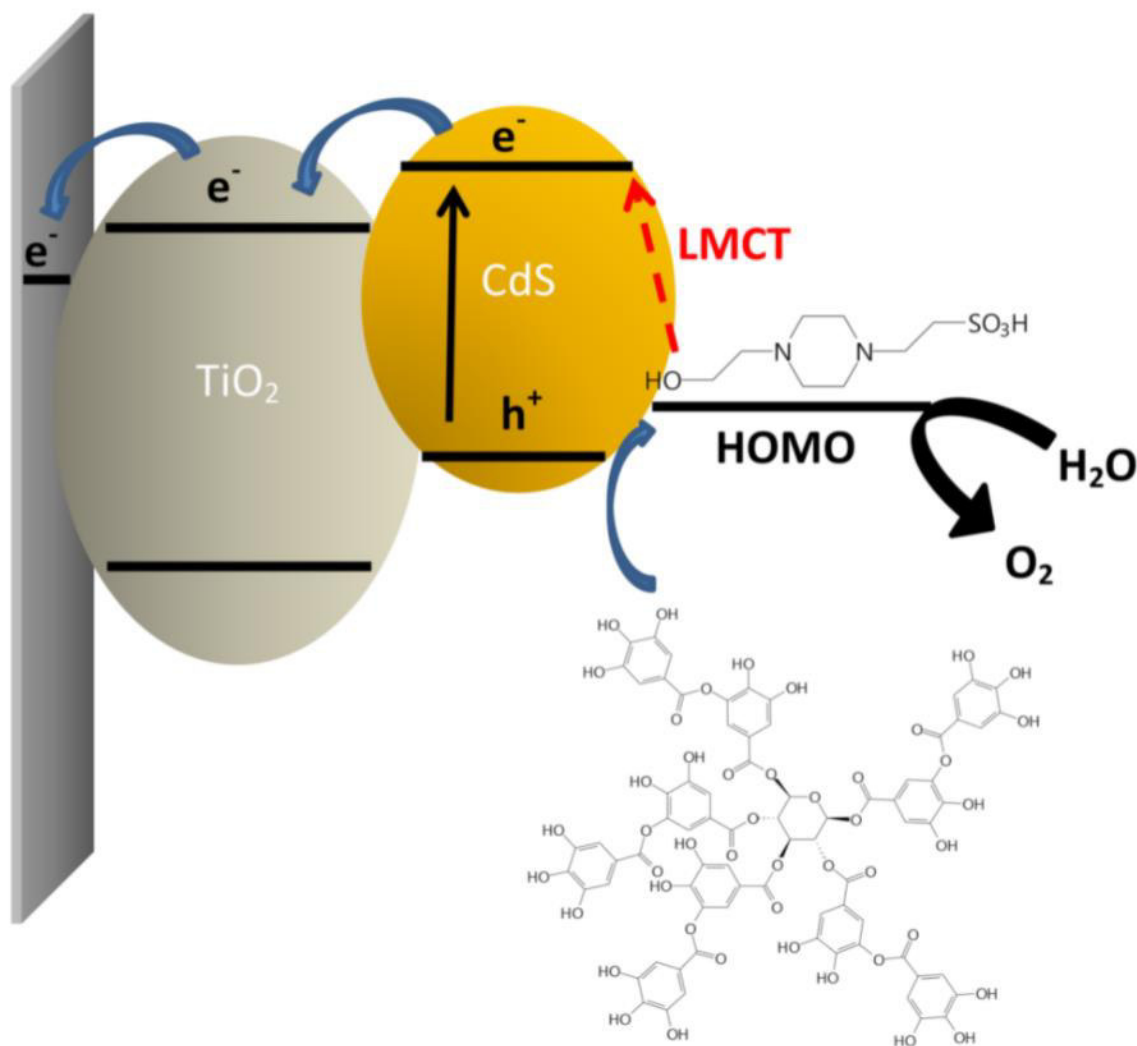
presence of the TA.

### Dual-photoelectrode self-powered photoelectrochemical sensing of tannic acid

The CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO performance to detect the presence of TA was evaluated by exploiting the TA's ability to inhibit water oxidation on the photoanode, while the photocathode acts as a photocatalyst in the water reduction. In this sense, a dual-photoelectrode self-powered photoelectrochemical cell was constructed exploiting two plastic spectrometer cuvettes with orifices of a diameter of 0.5 cm. The cuvettes' orifices were aligned, and the cuvettes were exploited as anodic and cathodic chambers separated by a chitosan-based membrane.

Figure 7 shows the current–voltage and cell power–voltage curves for the dual-photoelectrode self-powered photoelectrochemical cell in the absence and presence of TA to evaluate the system's capability to discriminate concentrations of TA. As can be observed, the open-circuit potential and the output power of the proposed dual-photoelectrode self-powered photoelectrochemical cell depended on TA concentration.

A proposed mechanism for the photoelectrochemical response of the dual-photoelectrode self-powered

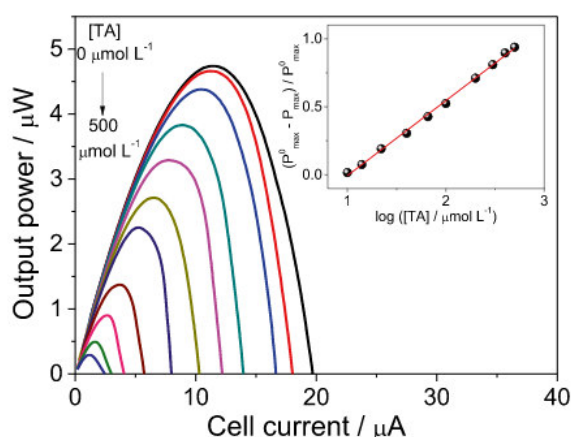


**Fig. 8** Schematic representation of photoelectrochemical detection using the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO platform

photoelectrochemical cell, considering the photoelectrochemical reactions involved at photoanode, is presented in Fig. 8. The photoelectrochemical reaction on the photoanode is suppressed by the TA adsorption on the CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO's surface, while the photocathode reduces the proton to generate hydrogen. In a recent article, Xiao et al. [49] have demonstrated that HEPES buffer can act as an effective antenna molecule to induce the visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> through ligand-to-metal charge transfer (LMCT) excitation. In order to exploit the ligand-to-metal charge transfer to construct a high sensitive photoelectrochemical sensor,

HEPES buffer was chosen for photoelectrochemical measurements.

The photoelectrochemical performance of the dual-photoelectrode self-powered photoelectrochemical cell to TA determination was evaluated by monitoring the maximum output power density ( $P_{\max}$ ) with the increase of the TA concentration (Fig. 9). As can be seen, the relative change of  $P_{\max}$  ( $(P_{\max}^0 - P_{\max})/P_{\max}^0$ ) increase linearly with the logarithm of the TA concentration according to the following regression equation:  $(P_{\max}^0 - P_{\max})/P_{\max}^0 = 0.55 \log ([TA] / \mu\text{mol L}^{-1}) - 0.54$ , from 10 up to 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . The detection limit of the dual photoelectrochemical system



**Fig. 9** Power density vs current density curves of the self-powered sensor for tannic acid at different concentrations of TA in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HEPES buffer solution. Inset: Linear relationship between  $(P_{max}^a - P_{max}^0) / P_{max}^0$  and the logarithm of tannic acid concentration

for tannic acid was estimated as 10 μmol L<sup>-1</sup> taking into account the lower detected TA concentration.

The limit of detection, sensitivity, applied potential, and linear response range of the proposed self-powered system for TA were compared to some analytical methods previously reported [3, 5, 17, 50–54]. As can be seen, the proposed PEC sensor does not require an external output source, extraction steps, co-reactants, elution methods, or pre-concentration steps (Table 2).

The interference of some foreign species such as pyrogallol, ascorbic acid, citric acid, gallic acid, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole, and tert-butylhydroquinone was also investigated. These compounds have not produced significant changes in the cell’s photocurrent response to TA (200 μmol L<sup>-1</sup>) at the 1/1 ratio of foreign species/TA.

The determination of tannic acid in orange juice was carried out to evaluate the photoelectrochemical sensor’s performance for practical quantification of the analyte of interest. The measurements were performed by the standard addition method, and recovery experiments examined the method’s accuracy. The sample was analysed measuring the PEC cell’s photocurrent in the absence and presence of the analyte. A mean recovery value of about 99% was obtained. As can be seen, the proposed

**Table 2** Comparison of some materials and methods for the determination of tannic acid to the present work

Method	Platform/Principle	Linear range	Applied potential	LOD	Ref
Differential pulse voltammetry	Glassy carbon (GC) electrode modified with 1-benzoyl-3-(pyrrolidine) thiourea (PrTu)	2.0–42.0 μM	-	0.6 μM	[3]
Differential pulse voltammetry with ultraviolet light	ZnO-Pt modified glassy carbon electrode	0.04–72.34 μM	-	0.02 μM	[50]
Differential pulse voltammetry	Different brands of waste zinc-carbon batteries were used as the working electrode	2–60 ppb	Accumulation potential of -0.9 V vs SCE	3.13 ppb	[51]
Self-powered photoelectrochemical sensor	Tannic acid sensitised TiO <sub>2</sub> as photoanode	1–500 μM	Cell photovoltage	0.1 μmol L <sup>-1</sup>	[5]
Photoelectrochemical sensor	Titanium dioxide (TiO <sub>2</sub> ) nanoparticles co-sensitised with 5-methylpheninium methosulfate (PMS) and cadmium telluride quantum dots (CdTe QDs)	0.2–200 μmol L <sup>-1</sup>	+0.4 V vs Ag/AgCl	60 nmol L <sup>-1</sup>	[17]
Voltammetry	Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) modified glassy carbon electrode	0.05–1.0 μM	+0.42 V vs SCE	8 nM	[52]
Amperometry	Indium tin oxide (ITO) electrode modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTS) and 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine capped gold nanoparticles	0.02–25 μM	+0.45 V vs Ag/AgCl	0.126 nM	[53]
Anodic stripping differential pulse voltammetry	Silica gel modified carbon paste electrode (Si-gel/CPE)	1–1000 nM	Accumulation potential of -0.3 V vs Ag/AgCl	0.3 nM	[54]
Dual-photoelectrode photoelectrochemical sensor	CdS sensitised TiO <sub>2</sub>	10–500 μM	Cell photovoltage	5 μM	This work

**Table 3** Recovery tests for tannic acid in orange juice

Sample	Added	Found	Recovery (%)
Orange juice	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	-	-
	20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	19 $\mu\text{mol L}^{-1}$	95
	100 $\mu\text{mol L}^{-1}$	98 $\mu\text{mol L}^{-1}$	98
	400 $\mu\text{mol L}^{-1}$	420 $\mu\text{mol L}^{-1}$	105

photoelectrochemical sensor presented a good recovery value indicating a good accuracy for the proposed method (Table 3).

## Conclusions

To the best of our knowledge, the present work describes, for the first time, the development of a dual-photoelectrochemical cell based on a CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode and a copper sulfide-based photocathode for tannic acid (TA) determination. The CdS/TiO<sub>2</sub>/FTO photoanode was highly sensitive to the presence of TA due to the interaction of the analyte with the platform. Thus, the proposed dual-photoelectrochemical system is based on measuring the inhibition of the cell voltage by adding the TA and exploiting light from a LED lamp. The photoelectrochemical cell showed a broad linear response range, suggesting it can be employed for TA determination without demanding a power supply.

**Acknowledgements** The authors gratefully acknowledge the Analytical Center of UFMA that provided the FTIR spectra. The authors gratefully acknowledge the Microscopy Centre/UFMG that provided the images.

**Funding** The authors received financial support from FAPEMA (INFRA-03186/18; UNIVERSAL-01057/19; UNIVERSAL-01194/17), CNPq (303525/2016–9; 308204/2018–2) and Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanálítica (465389/2014–7).

## References

- Cai J, Jiang L, Wei H, Wang C, Yu L, Zhang L (2019) Preparation of carbon/cobalt composite from phenolic resin and ZIF-67 for efficient tannic acid adsorption. *Micropor. Mesopor. Mat* 287:9–17
- Yang H, He L, Pan S, Liu H, Hu X (2019) Nitrogen-doped fluorescent carbon dots for highly sensitive and selective detection of tannic acid. *Spectrochim Acta A* 210:111–119
- Yılmaz UT, Çalik E, Uzun D, Karıpcin F, Yılmaz H (2016) Selective and sensitive determination of tannic acid using a 1-benzoyl-3-(pyrrolidine) thiourea film modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem* 776:1–8
- Yang P, Zhu Z, Chen M, Zhou X, Chen W (2019) Microwave-assisted synthesis of polyamine-functionalised carbon dots from xylan and their use for the detection of tannic acid. *Spectrochim Acta A* 213:301–308
- Silva FGS, Santos GKC, Yotsumoto-Neto S, Luz RCS, Damos FS (2018) Self-powered sensor for tannic acid exploiting visible LED light as excitation source. *Electrochim Acta* 274:67–73
- Corominas BGT, Mateo JVG, Zamora LL, Calatayud JM (2002) Determination of tannic acid by direct chemiluminescence in a FIA assembly. *Talanta* 58:1243–1251
- Liu X, Zhang W, Yang C, Yao Y, Huang L, Li S, Wang J, Ji Y (2019) Rapid and selective fluorometric determination of tannic acid using MoO<sub>3-x</sub> quantum dots. *Microchim Acta* 186:247
- Hung Y-T, Chen P-C, Chen RLC, Cheng T-J (2010) Sequential determination of tannin and total amino acid contents in tea for taste assessment by a fluorescent flow-injection analytical system. *Food Chem* 118:876–881
- Dewi MA, Ratnawati J, Purwasih RW (2014) Determination of total tannin of white and red rind pomegranate (*Punica Granatum L.*) by colorimetry method using reagent I, 10 Phenantrolin. *Procedia Chem* 13:214–217
- Zhu J, Ng J, Filippich LJ (1992) Determination of tannic acid and its phenolic metabolites in biological fluids by high-performance liquid chromatography. *Chromatogr B Biomed Appl* 577:77–85
- Makkar HPS, Dawra RK, Singh B (1987) Protein precipitation assay for quantitation of tannins: determination of protein in tannin-protein complex. *Anal Biochem* 166:435–439
- Zhang B, Wang H, Xi J, Zhao F, Zeng B (2020) Novel Bi<sup>2+</sup><sub>x</sub>WO<sub>6</sub> p–n homojunction nanostructure: preparation, characterization, and application for a self-powered cathodic photoelectrochemical immunosensor. *ACS Sens* 5:2876–2884
- Fan G-C, Shi X-M, Zhang J-R, Zhu J-J (2016) Cathode photoelectrochemical immunosensing platform integrating photocathode with photoanode. *Anal Chem* 88:10352–10356
- Tian J, Huang M, Yang Y, Wang D, Lu J (2019) Photoelectrochemically driven bioconversion and determination of nifedipine based on a double photoelectrode system. *Biosens Bioelectron* 135:160–165
- Santos GKC, Silva FGS, Yotsumoto-Neto S, Santos WTP, Luz RCS, Damos FS (2018) Self-powered photoelectrochemical sensor for gallic acid exploiting a CdSe/ZnS core-shell quantum dot sensitised TiO<sub>2</sub> as photoanode. *Electroanalysis* 30:1750–1756
- Santos GKC, Silva FGS, Ferreira AR, Luz RCS, Damos FS (2019) Development of a self-powered photoelectrochemical system (SPPS) for the determination of propyl gallate. *Microchem J* 148:424–432
- Lima FMR, Freires AS, Pereira NM, Silva GG, Rocha CQ, Damos FS, Luz RCS (2018) Photoelectrochemical sensing of tannic acid based on the use of TiO<sub>2</sub> sensitised with 5-methylphenazinium methosulfate and carboxy-functionalised CdTe quantum dots. *Microchim Acta* 185:157
- Sun X, Gao C, Zhang L, Yan M, Yu J, Ge S (2017) Photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted film modified hierarchical branched titanium dioxide nanorods for chlorpyrifos detection. *Sensors Actuators B Chem* 251:1–8
- Wang J, Long J, Liu Z, Wu W, Hu C (2017) Label-free and high-throughput biosensing of multiple tumor markers on a single light-addressable photoelectrochemical sensor. *Biosens Bioelectron* 91:53–59
- Tu W, Wang Z, Dai Z (2018) Selective photoelectrochemical architectures for biosensing: design, mechanism and responsibility. *TrAC Trends in Anal Chem* 105:470–483
- Li L-P, Liu M, Zhang W-D (2018) Electrodeposition of CdS onto BiVO<sub>4</sub> films with high photoelectrochemical performance. *J Sol State Electrochem* 22:2569–2577
- Shaikh AV, Mane RS, Joo O-S, Han S-H, Pathan H-M (2017) Electrochemical deposition of cadmium selenide films and their properties: a review. *J Sol State Electrochem* 21:2517–2530

23. Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J (2014) New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys Chem Chem Phys* 16:20382–20386
24. Fawzi O, Khasawneh S, Palaniandy P (2021) Removal of organic pollutants from water by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> based photocatalytic degradation: a review. *Environ Technol Innov* 21:101230
25. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi J, Anpo M, Bahnemann BW (2014) Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem Rev* 114:9919–9986
26. Etacheri V, Di Valentinc C, Schneider J, Bahnemann D, Pilla SC (2015) Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: advances in theory and experiments. *J Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25:1–29
27. Zhang G, Kim G, Choi W (2014) Visible light driven photocatalysis mediated via ligand-to-metal charge transfer (LMCT): an alternative approach to solar activation of titania. *Energy Environ Sci* 7:954–966
28. Meng A, Zhu B, Zhong Bo, Zhang L, Cheng B (2017) Direct Z-scheme TiO<sub>2</sub>/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity. *Appl Surf Sci* 422:518–527
29. Keerthana BGT, Murugakoothan P (2019) Synthesis and characterization of CdS/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methylene blue adsorption and enhanced photocatalytic activities. *Vacuum* 159:476–548
30. Nasir JA, Rehman Z, Shah SNA, Khan A, Butler IS, Catlow CRA (2020) Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting. *J Mater Chem A* 8:20752
31. Diby ND, Duan Y, Grah PA, Cai F, Yuan Z (2019) Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of TiO<sub>2</sub> nanorods sensitised with CdS via hydrothermal approach. *J Alloys Compounds* 803:456–465
32. Chaguetmi S, Mammeri F, Pasut M, Nowak S, Lecoq H, Decorse P, Costentin C, Achour S, Ammar S (2013) Synergetic effect of CdS quantum dots and TiO<sub>2</sub> nanofibers for photoelectrochemical hydrogen generation. *J Nanopart Res* 15:2140
33. Haider AJ, Mousa AM, Al-Jawad SMH (2008) Annealing Effect on Structural, Electrical and Optical Properties of CdS Films Prepared by CBD Method. *JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science* 8:326–332
34. Lan Q, Li Q, Zhang X, Chen Z (2018) A novel electrochemiluminescence system of CuS film and K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> for determination of crystal violet. *J Electroanal Chem* 810:216–221
35. Bruker AXS (2008). TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data—user’s manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
36. Mukoma P, Jooste BR, Vosloo HCM (2004) Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells. *J Power Sources* 136:16–23
37. Bahar T (2020) Development of reasonably stable chitosan based proton exchange membranes for a glucose oxidase based enzymatic biofuel cell. *Electroanalysis* 32:536–546
38. Arguello CA (1969) First-order raman effect in wurtzite-type crystals. *Phys Rev* 181:1351–1363
39. Kavil J, Alshahrie A, Periyat P (2018) CdS sensitised TiO<sub>2</sub> nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst. *Nano-Struct Nano-Objects* 16:24–30
40. Pan A, Liu R, Yang Q, Zhu Y, Yang G, Zou B, Chen K (2005) Stimulated emissions in aligned CdS nanowires at room temperature. *J Phys Chem B* 109:24268–24272
41. Hong Z-C, Perevedentseva E, Treschev S, Wang J-B, Cheng C-L (2009) Surface enhanced Raman scattering of nano diamond using visible-light-activated TiO<sub>2</sub> as a catalyst to photo-reduce nano-structured silver from AgNO<sub>3</sub> as SERS-active substrate. *J Raman Spectrosc* 40:1016–1022
42. Qutub N, Pirzada BM, Umar K, Sabir S (2016) Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29. *J Environ Chem Eng* 4:808–817
43. Moreno-Regino VD, Castañeda-de-la-Hoya FM, Torres-Castanedo CG, Márquez-Marín J, Castanedo-Pérez R, Torres-Delgado G, Zelaya-Ángel O (2019) Structural, optical, electrical and morphological properties of CdS films deposited by CBD varying the complexing agent concentration. *Results Phys* 13:102238
44. Baldinozzi G, Malinowska B, Rakib M, Durand G (2001) Crystal structure and characterisation of cadmium cyanamide. *J Mater Chem* 12:268–272
45. Ortega-Borges R, Lincot D (1993) Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system. *J Electrochem Soc* 140:3464
46. Wang D, Zhang X, Wu K, Xu S (2006) Lattice vibration fundamentals of anatase nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films detected using unpolarized infrared spectroscopy. *Chem Lett* 35:884–885
47. Cen J, Wu Q, Liu M, Orlov A (2017) Developing new understanding of photoelectrochemical water splitting via in-situ techniques: a review on recent progress. *Green Energy Environ* 2:100–111
48. Sahai S, Ikram A, Rai S, Shrivastav R, Dass S, Satsangi VR (2016) Augmented photoelectrochemical response of CdS/ZnS quantum dots sensitised hematite photoelectrode. *Int J Energy Res* 40:1811–1819
49. Xiao X, Zhu W-W, Lei Y-B, Liu Q-Y, Li Q, Li W-W (2016) Zwitterionic buffer-induced visible light excitation of TiO<sub>2</sub> for efficient pollutant photodegradation. *RSC Adv* 6:35449–35454
50. Li S, Zhang K, Wang J, Yan B, Wang C, Xiong Z, Xu H, Du Y (2017) Enhanced TA determination on 3D flower-like ZnO-Pt nanocomposites under ultraviolet light illumination. *Sensors Actuators B Chem* 252:717–724
51. Palisoc ST, Cansino EJJ, Dy IMO, Razal CFA, Reyes KCN, Racines LR, Natividad MT (2020) Electrochemical determination of tannic acid using graphite electrodes sourced from waste zinc-carbon batteries. *Sens Biosensing Res* 28:100326
52. Wan H, Zou Q, Yan R, Zhao F, Zeng B (2007) Electrochemistry and voltammetric determination of tannic acid on a single-wall carbon nanotube-coated glassy carbon electrode. *Microchim Acta* 159:109–115
53. Raj MA, Revin SB, John SA (2013) Synthesis, characterisation and modification of functionalised pyrimidine stabilised gold nanoparticles on ITO electrode for the determination of tannic acid. *Bioelectrochemistry* 89:1–10
54. Vu DL, Ertek B, Cervenka L, Dilgin Y (2013) Determination of tannic acid using silica gel modified carbon paste electrode. *Int J Electrochem Sci* 8:9278–9286

**Publisher’s Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.