

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

JOSÉ LUCAS COSTA REIS

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA
FOTOELETROQUÍMICA BASEADA EM SELENETO DE CÁDMIO PARA
DETERMINAÇÃO DE TERC-BUTIL-HIDROQUINONA (TBHQ)**

SÃO LUÍS – MA

2022

JOSÉ LUCAS COSTA REIS

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA
FOTOELETROQUÍMICA BASEADA EM SELENETO DE CÁDMIO PARA
DETERMINAÇÃO DE TERC-BUTIL-HIDROQUINONA (TBHQ)**

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

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

SÃO LUÍS – MA

2022

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

COSTA REIS, JOSÉ LUCAS.

DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA FOTOELETROQUÍMICA
BASEADA EM SELENETO DE CÁDMIO PARA DETERMINAÇÃO DE TERC-
BUTIL-HIDROQUINONA TBHQ / JOSÉ LUCAS COSTA REIS. - 2022.
66 f.

Orientador(a): FLÁVIO SANTOS DAMOS.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS,
2022.

1. Detecção de Terc-butil-hidroquinona. 2.
Fotoeletroquímica. 3. Seleneto de Cádmio. 4. Sensores.
I. SANTOS DAMOS, FLÁVIO. II. Título.

BANCA EXAMINADORA

JOSÉ LUCAS COSTA REIS

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

Aprovada em 27/06/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Prof. Dr. Roberto Batista de Lima/ Membro Titular – Interno
Departamento de Química/UFMA - Examinador

Prof^ª. Dr^ª. Adriana Barbosa Araújo/ Membro Titular Externo
Departamento de Química/UFMA - Examinadora

Prof. Dr. Flavio Santos Damos/ Membro Titular - Interno
Departamento de Química/UFMA - Presidente da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Deus pelo dom da vida, por nunca me abandonar, pela minha família e experiências únicas e importantes para a consolidação deste trabalho.

Minha imensa gratidão ao prof. Dr. Flávio Santos Damos pelos ensinamentos, suporte e sempre atendo para dar contribuições ao longo de todo o trabalho, pela paciência, respeito e compreensão.

A todos os integrantes e amigos do grupo Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos, por sempre ajudar nas mais variadas formas, pela harmonia e comunicação.

Ao Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade de alcançar essa conquista, ao grupo de professores que agregam e compartilham conhecimentos, seja com arguições, palestras ou nas aulas ministradas.

E ao órgão de fomento FAPEMA, pela credibilidade e auxílio financeiro através da bolsa concedida cujo numero de processo BM-01116/20 que foi essencial para o desenvolvimento e término deste trabalho.

“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ganha com isso, mas o que ele se torna com isso”.

(Justin Ruskin)

RESUMO

REIS, J. L. C. **Desenvolvimento de uma plataforma fotoeletroquímicas baseada em seleneto de cádmio para determinação de Terc-Butil-Hidroquinona (TBHQ)**. 2022. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós- Graduação em Química – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

A terc-butil-hidroquinona (TBHQ) é um composto fenólico antioxidante sintético aplicado pelas indústrias em alimentos e combustíveis para evitar o estresse oxidativo e garantir a qualidade e tempo de prateleira desses produtos. Contudo, o uso em excesso deste composto pode levar a danos potenciais e tóxicos à saúde humana. Em vista disto, uma plataforma fotoeletroquímica foi desenvolvida através da síntese de filme semicondutor n-CdSe para detecção de TBHQ. O eletrodo CdSe/FTO foi construído através da eletrodeposição do material pela técnica de voltametria cíclica em célula eletroquímica convencional de três eletrodos. A caracterização do material foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica, analisando as propriedades eletrônicas do material através de gráficos de Mott-Schottky e resistência elétrica a partir dos gráficos de Nyquist. As características ópticas foram estudadas por espectrofotometria de absorção no ultravioleta–visível. O *band gap* do CdSe obtido foi de 1,74 eV. Sob as condições experimentais e operacionais aplicadas ao sensor fotoeletroquímico obteve-se uma fotocorrente anódica sob um potencial aplicado de 0,3 V em meio PBS 0,1 M de pH 7,0. O sensor proposto apresentou uma resposta linear de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ à $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TBHQ cujo coeficiente de regressão obtido foi igual a $R^2 = 0,9963$. O eletrodo modificado foi aplicado à amostra real de suco de maçã fortificada com solução de TBHQ e obteve-se valores de recuperação entre 89,60% à 98,80%. Logo, o CdSe/FTO é uma plataforma fotoeletroquímica promissora para determinação de TBHQ.

Palavras – chaves: *Detecção de Terc-butil-hidroquinona, Fotoeletroquímica, Sensores, Seleneto de Cádmio.*

ABSTRACT

REIS, J. L. C. **Development of a photoelectrochemical platform based on cadmium selenide for the determination of Tert-Butyl-Hydroquinone (TBHQ).** 2022. Dissertation (Master in Chemistry). Graduate Program in Chemistry – Federal University of Maranhão, São Luís, 2022.

Tert-butyl-hydroquinone (TBHQ) is a synthetic antioxidant phenolic compound applied by the food and fuel industries to avoid oxidative stress and ensure the quality and shelf life of these products. However, the excessive use of this compound can lead to potential and toxic damages to human health. In view of this, a photoelectrochemical platform was developed through the synthesis of n-CdSe semiconductor film for the detection of TBHQ. The CdSe/FTO electrode was constructed by electrodeposition of the material on the electrode surface by cyclic voltammetry technique in a conventional three-electrode electrochemical cell. The electrochemical characterization of the material was performed by electrochemical impedance spectroscopy, analyzing the electronic properties using Mott-Schottky graphs and electrical resistance using Nyquist graphs. The optical characteristics were studied by ultraviolet-visible absorption spectrophotometry. The CdSe *band gap* obtained was 1.74 eV. Under the experimental and operational conditions applied to the photoelectrochemical sensor, an anodic photocurrent was obtained under an applied potential of 0.3 V in 0.1 M PBS medium at pH 7.0. The proposed sensor presented a linear response of 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of TBHQ whose regression coefficient was equal to $R^2 = 0.9963$. The modified electrode was applied to the real sample of apple juice fortified with TBHQ solution and recovery values between 89.60% to 98.80% were obtained. Therefore, CdSe/FTO is a promising photoelectrochemical platform for TBHQ determination.

Keywords: *Detection of Tert-butyl-hydroquinone, Photoelectrochemistry, Sensors, Cadmium Selenide.*

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Ag/AgCl	Eletrodo de Referência de prata/ Cloreto de Prata
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
BHA	Butilado de Hidroxianisol
BHT	Hidroxitolueno Butilado
DPV	Voltametria de Pulso Diferencial
E	Potencial
E_{apl.}	Potencial Aplicado
E_{fb}	Potencial de Banda Plana
e_{BC}⁻/h_{BV}⁺	Par Elétron/ Lacuna
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
h_{BV}⁺	Lacuna
I_A	Corrente Anódica
I_C	Corrente Catódica
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
ITO	Óxido de Estanho Dopado com Índio
TBBQ	Terc-butil-benzoquinona
LED	Diodo Emissor de Luz
PBS	Tampão Fosfato
PEC	Sistemas Foeletroquímicos
UV	Ultravioleta

LISTA DE EQUAÇÕES

Número de Onda (1)	$k=2\pi/\lambda$22
Equação de Mott- Schottky (2)	$C^{-2} = \pm \frac{2}{Ne\epsilon_0\epsilon} (E - E_{fb} - \frac{kt}{e})$45
Densidade de portadores de carga (3)	$N_D = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{s(m-s)}$47
Tempo de Permanência do Elétron na BC (4)	$\tau_e \frac{1}{2\pi f_{max}}$48
Equação Tauc (5)	$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$49
Equação referente à resposta Linear do Sensor (6)	$I_{foto} / \mu A = -2,475^{-7} + 2,884^{-7}$	
$\log([\text{TBHQ}] / \mu\text{M L}^{-1})$	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de geração de fotocorrente durante o processo de transdução fotoeletroquímica envolvido no sistema PEC: a) Fotocorrente anódica e b) Fotocorrente catódica.	18
Figura 2. Bandas eletrônicas e formação do par e_{BC}^- / h_{BV}^+ em um semiconductor quando submetido à incidência de radiação eletromagnética.....	19
Figura 3. Esquema geral de uma célula fotoeletroquímica	20
Figura 4. Diagrama da estrutura de banda eletrônica direta (esquerda) e indireta (direita).	22
Figura 5. Ilustração estrutural wurzita do cristal semiconductor CdSe.....	23
Figura 6. Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.....	26
Figura 7. Oxidação de TBHQ para TBBQ.	27
Figura 8. Esquema da célula eletroquímica sobre chapa de aquecimento conectada ao potenciostato sobre chapa em aquecimento durante a eletrodeposição de CdSe.	35
Figura 9. Esquema de trabalho do sistema fotoeletroquímico utilizado.	37
Figura 10. Voltamograma cíclico da eletrodeposição de CdSe no substrato FTO com taxa de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ em temperatura 60 à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ciclo 01).....	40
Figura 11. Varredura direta voltamétrica referente à eletrodeposição de CdSe.....	41
Figura 12. Voltamogramas cíclicos de eletrodeposição em diferentes soluções sobre eletrodos de FTO na presença de N_2 . (escala)	42
Figura 13. Gráfico Nyquist para o sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 realizado no escuro (A) e na presença de luz LED visível (B) sob potencial de circuito aberto.....	43
Figura 14. Gráfico Nyquist para o sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO em 1 mM de TBHQ realizado no escuro (A) e na presença de luz LED visível (B) sob potencial de circuito aberto.....	44
Figura 15. Diagrama do circuito equivalente simulados para os espectros de impedância eletroquímica.....	45
Figura 16. Gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para CdSe/FTO no escuro (preto) e CdSe/FTO na presença de luz (azul) obtidos em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 17. A – Gráfico de Bode-fase para CdSe/FTO obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; B – Obtida em 1mM de TBHQ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4	48

Figura 18. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ no filme de CdSe eletrodepositado; 17A: Espectros de absorção no UV-Vis de CdSe/FTO.....	50
Figura 19. Amperogramas das respostas de fotocorrente para o eletrodo de CdSe/FTO modificado na detecção de TBHQ em diferentes concentrações 10, 25, 50, 100, 250, 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em meio tampão PBS (pH 7,0). Figura direita inferior inserida: Curva analítica das medidas com log da concentração de TBHQ; Figura direita superior: Curva analítica padrão.	51
Figura 20. Representação esquemática do processo de detecção de TBHQ através do sensor CdSe/FTO.....	52
Figura 21. A – Amperogramas do sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO em diferentes concentrações de analito em amostras de suco de maçã; B – Gráfico de fotocorrente vs Concentração de TBHQ da amostra e curva analítica sobrepostos.	53
Figura 22. Percentual de interferência na fotocorrente de TBHQ na presença de diferentes analitos.	55

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Relação de concentrações utilizadas para síntese de CdSe.....	34
Tabela 2. Parâmetros voltamétricos para modificação do FTO por eletrodeposição..	34
Tabela 3. Relação da faixa de concentrações crescentes de TBHQ para construção da curva de analítica.	37
Tabela 4. Parâmetros Rct de impedância obtidos na análise de EIE do eletrodo CdSe/FTO no escuro e sob condição de iluminação, em 0,1M de Na ₂ SO ₄ e em 1 mM solução de TBHQ.	45

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Sistemas fotoeletroquímicos.....	17
2.2.	Aspectos Teóricos envolvidos na Transdução Fotoeletroquímica.....	18
2.2.1.	Teoria das bandas de energia em semicondutores.....	18
2.3.	Célula fotoeletroquímica	19
2.4.	Semicondutores	21
2.4.1.	Seleneto de cádmio.....	22
2.5.	Compostos fenólicos.....	24
2.6.	Antioxidantes naturais e sintéticos.....	25
2.7.	Terc-butil-hidroquinona	26
2.8.	Aplicação de sensores eletroquímicos para detecção e quantificação de TBHQ	28
3.	OBJETIVO	31
3.1.	Objetivo Geral.....	31
3.2.	Objetivos Específicos	31
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.1.	Reagentes e Soluções.....	32
4.2.	Instrumentação	32
4.3.	Construção dos eletrodos fotoeletroquímicos	33
4.3.1.	Preparo de soluções para modificação do eletrodo de FTO	33
4.3.2.	Parâmetros voltamétricos aplicados para síntese de CdSe por eletrodeposição	34
4.4.	Medidas Fotoeletroquímicas e caracterização eletroquímica.....	35
4.4.1.	Caracterização por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis).....	35
4.4.2.	Configuração da célula eletroquímica e medidas de fotocorrentes em estudos por cronoamperometria	36
4.5.	Caracterização da plataforma fotoeletroquímica por Espectroscopia de Impedância Fotoeletroquímica.	38
4.6.	Tratamento e aplicação em amostras reais de suco de maçã.....	38
4.7.	Estudo de interferentes em diferentes analitos	38
4.8.	Tratamento de dados	39

5.	RESULTADOS	40
5.1.	Características gerais dos eletrodos modificados	40
5.2.	Características eletroquímicas dos fotoeletrodos de CdSe/FTO	42
5.3.	Medidas amperométricas de fotocorrente e caracterização analítica do CdSe/FTO na detecção de TBHQ	50
5.4.	Medidas da determinação de TBHQ pelo eletrodo de CdSe/ FTO em amostras de suco de maçã através de adição do analito.	53
5.5.	Estudo de Interferentes	54
6.	CONCLUSÃO.....	56
	REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o interesse no desenvolvimento de sistemas e dispositivos analíticos de baixo custo, rápidos e eficientes aplicáveis à detecção e determinação de espécies químicas nos mais variados ambientes e situações tem sido um tema de grande competição científica Nacional e Internacional. Diante disto, os sistemas fotoeletroquímicos tem chamado atenção de muitos pesquisadores uma vez que surge como uma alternativa para o desenvolvimento de plataformas de baixo custo visto que se caracterizam por uma instrumentação simples e portátil, alta sensibilidade, respostas rápidas e baixo custo de fabricação. Uma das vantagens dos sistemas fotoeletroquímicos reside no fato de que podem operar sem a exigência de utilização de uma fonte externa de energia, já que a energia necessária para o sistema funcionar pode ser extraída do próprio consumo do analito na célula fotoeletroquímica bem como da fonte de irradiação incidente (WANG, *et al.*, 2014).

Por outro lado, com a rápida industrialização e urbanização ao longo das últimas décadas, as questões ambientais, como a poluição do ar, água e outros recursos naturais têm sido uma grande preocupação global. Algumas das principais fontes antropogênicas que contribuem para poluição dos ambientes são derivadas de atividades industriais e agrícolas, tais como impróprias eliminações de resíduos sólidos, bioacumulação de resíduos tóxicos, uso massivo de pesticidas e fertilizantes sintéticos (JUNG, HAN e CHOI, 2015). Consequentemente, tais eventos contribuem de forma massiva à exposição dos seres humanos a um grande número de efeitos adversos para a saúde provenientes da toxicidade destes poluentes, principalmente através da ingestão de alimentos contaminados e água potável, bem como a inalação de ar ambiente com concentrações elevadas de poluentes (YUSA, *et al.*, 2015).

Em relação aos alimentos, um dos principais focos de pesquisas atuais são os antioxidantes. Apesar de seus benefícios contra a deterioração dos alimentos, os antioxidantes podem chegar a ser letais quando adicionados em alta concentração ou consumidos acima dos níveis permitidos (XU, *et al.*, 2021). Kashanian & Dolatabadi (2009), comprovaram através de estudos que o TBHQ pode ligar-se a DNA por meio de intercalação causando danos nos pares de base.

Neste contexto, o desenvolvimento de ferramentas confiáveis, altamente sensíveis, de fácil utilização e custo para o monitoramento e detecção de espécies químicas em diferentes ambientes são essenciais para que a necessidade de remediação

ambiental possa ser verificada com a eficiência e rapidez necessárias para que sejam evitadas as exposições dos seres humanos. Outro aspecto de grande importância associado ao desenvolvimento de dispositivos de baixo custo operacional, que sejam eficientes tecnicamente e aplicáveis em campo é a necessidade de seletividade e sensibilidade apropriadas nestes dispositivos de forma a viabilizar a aplicação dos mesmos (KUMAR e KIN, 2015).

Contudo, ainda há lacunas no que tange o pleno controle e conhecimento das propriedades de elementos fotoativos para que eletroquimicamente possam ser utilizados para responderem a luz “visível”. No processo de detecção fotoeletroquímica, os materiais semicondutores possuem elétrons que são excitados pela luz e podem ser transferidos através da plataforma fotoeletroquímica de forma a dar origem a uma fotocorrente que possa ser usada como sinal de detecção (WU, 2020). Além disto, os sistemas fotoeletroquímicos apresentam, em geral, melhor razão sinal-ruído que os métodos eletroquímicos não baseados na incidência de luz e são passíveis de operação sem a exigência de uma fonte externa de forma a operarem espontaneamente constituindo as células autoalimentadas (FERREIRA, *et al.*, 2020). Adicionalmente, algumas características dos sistemas fotoeletroquímicos como: boa sensibilidade, alta precisão, detecção rápida, simplicidade, baixo custo, possibilidade de miniaturização, facilidade de automação e manuseio, apresentam boa adequabilidade para a aplicação no desenvolvimento de sensores químicos.

Neste sentido, os sistemas fotoeletroquímicos, principalmente os baseados em sensores fotoeletroquímicos, tem sido explorados para a detecção de espécies nas mais diversas matrizes incluindo meios aquáticos, efluentes, combustíveis e alimentos, bem como na dosagem de princípios ativos em medicamentos, incluindo compostos de natureza fenólica (NEVEN, *et al.*, 2019).

Schaumlöffel, *et al.*, (2019) utilizou ultramicroeletrodo de platina como eletrodo de trabalho usando a voltametria de pulso para detectar compostos fenólicos em amostras de biodiesel. Deflaoui, *et al.*, (2021), detectou a presença de compostos fenólicos em amostras de uma variedade de azeites. Além destes, Braga, *et al.*, (2018) detectou a presença de compostos fenólicos em amostra de água de rio utilizando sensor eletroquímico a base de óxido de grafeno reduzido (rGO). Em vista disto, os sistemas fotoeletroquímicos podem apresentar-se como ferramenta promissora na determinação de compostos fenólicos, considerando sua presença em variadas matrizes incluindo água, alimentos e combustíveis.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sistemas fotoeletroquímicos

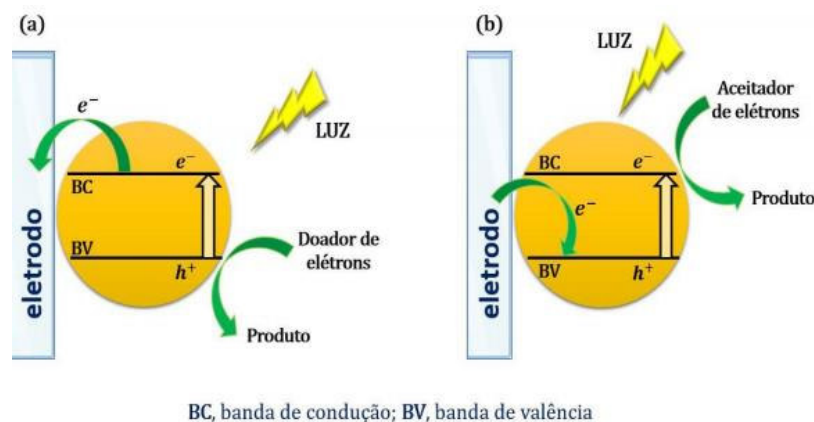
Os sistemas fotoeletroquímicos (PEC) são baseados em uma instrumentação relativamente simples e de baixo custo estimulando diversas aplicações no campo da química analítica na determinação de espécies químicas. (REIS, *et al.*, 2019). O processo fotoeletroquímico refere-se a um material fotoativo que absorve fótons entrando em estado excitado produzindo pares de elétrons-lacunas que podem desencadear reações de oxiredução interfaciais (HUA, *et al.*, 2018) e levar a uma alteração da fotocorrente. Ou seja, sensores fotoeletroquímicos baseiam-se na transferência eletrônica utilizando a luz como fonte de energia de excitação, obtendo-se sinal na forma de fotocorrente na interface eletrodo-solução para a quantificação de espécies químicas (ARAÚJO, 2021).

Os sistemas fotoeletroquímicos apresentam alta sensibilidade em decorrência da separação da fonte de excitação (sinal óptico) do sistema de detecção (sinal elétrico), de forma que tais sistemas podem proporcionar a confecção de dispositivos com elevada razão sinal-ruído em decorrência dos baixos sinais decorrentes das medidas do branco e ruídos reduzidos (WANG, *et al.*, 2009).

Como resultado da interação da energia luminosa com a plataforma fotoeletroquímica há geração de corrente elétrica, cuja natureza depende do tipo de material empregado para a construção da plataforma. Se a espécie em solução é oxidada (agente redutor) após a absorção de luz, ela doa elétrons para as lacunas fotogeradas nas bandas de valência (BV). Os elétrons transferidos via banda de valência do semicondutor podem ser coletados pelo eletrodo de trabalho, gerando uma fotocorrente anódica (WANG, *et al.*, 2012). Este processo de geração de fotocorrente é ilustrado na Figura 1a.

Se, por outro lado, o semicondutor absorver radiação eletromagnética e doar elétrons para a molécula presente na solução, a espécie em solução recebe esses elétrons (agente oxidante) da banda de condução do semicondutor. Desse modo, a lacuna deixada na banda de valência é suprimida por elétrons do eletrodo de trabalho, resultando em uma fotocorrente catódica (WANG, *et al.*, 2009). Este processo pode ser visualizado na Figura 1b.

Figura 1. Mecanismo de geração de fotocorrente durante o processo de transdução fotoeletroquímica envolvido no sistema PEC: a) Fotocorrente anódica e b) Fotocorrente catódica.



Fonte: Sousa, 2018.

Nesse contexto, os sistemas fotoeletroquímicos tem sido ativamente aplicados para desenvolver imunossensores (GONG, *et al.*, 2016), aptasensores (WANG, *et al.*, 2015), dentre outros tipos de dispositivo de detecção e/ou quantificação.

Do exposto, a conjugação do princípio de transdução fotoeletroquímico a espécies de reconhecimento abre uma perspectiva única e ampla ao desenvolvimento de sensores químicos.

2.2. Aspectos Teóricos envolvidos na Transdução Fotoeletroquímica.

2.2.1. Teoria das bandas de energia em semicondutores

Um material semicondutor possui condutividade elétrica que depende de parâmetros como densidade de portadores de carga e mobilidade eletrônica e aumenta com a elevação da temperatura ou incidência de luz (ROSSETTO, 2021). Estas características dos semicondutores esta associada à coexistência de duas regiões distintas denominadas de banda de condução (BC) e banda de valência (BV).

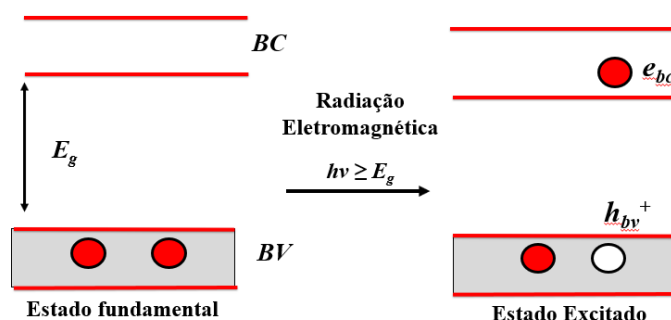
Quando um elétron de um semicondutor é submetido a um campo elétrico, ele adquire energia cinética de forma que poderá ou não avançar do nível de menor energia, a banda de valência, para um nível de energia mais alto, a banda de condução. A energia do *band gap* representa o potencial energético mínimo que o elétron precisa

alcançar para que o elétron seja promovido para a banda de energia superior, a banda de condução, formando assim pares de e_{BC}^- / h_{BC}^+ (BARD, 1980).

Os sensores fotoeletroquímicos são dispositivos responsáveis por converter a informação decorrente de uma reação química em sinal analiticamente útil explorando a transdução fotoeletroquímica. Estes são essencialmente constituídos de um elemento de transdução (fotoeletrodo) e o elemento de reconhecimento. Sendo assim, o analito interage com o elemento de reconhecimento produzindo ou interferindo em um sinal que é convertido e enviado para a unidade processadora do sinal coletado (NETO, *et al.*, 2016).

A transdução fotoeletroquímica é iniciada pela absorção de fótons de radiação eletromagnética incidente tal que elétrons são promovidos de orbitais localizados na banda de valência (BV) para orbitais em estados de maior energia localizados na banda de condução (BC). Desta forma, a incidência de luz sobre o material fotoativo produz elétrons (e^-) na BC e lacunas (h^+) na BV (FERREIRA, 2020). Ou seja, quando uma molécula recebe energia luminosa, ocorre um deslocamento de elétrons “ajuste eletrônico” transferindo energia para a banda de condução. A Figura 2 ilustra esse fenômeno eletroquímico na estrutura de banda do semiconductor.

Figura 2. Bandas eletrônicas e formação do par e_{BC}^- / h_{BV}^+ em um semiconductor quando submetido à incidência de radiação eletromagnética.



Fonte: Adaptado de Bard (1980).

2.3. Célula fotoeletroquímica

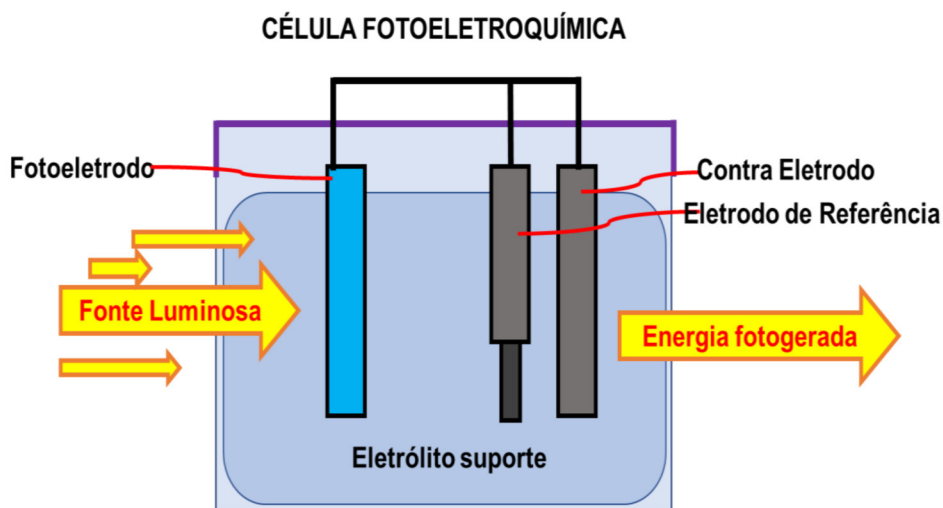
O funcionamento de uma célula fotoeletroquímica PEC (do inglês, photoelectrochemical cell) requer comumente alguns componentes essenciais incluindo um fotoeletrodo para captação de luz visível, o material fotoativo

imobilizado na superfície de um eletrodo de trabalho. Além deste, um contra-eletrodo, um eletrodo de referência e um eletrólito adequado e não interferente também constituem o sistema fotoeletroquímico (DEVADOS, *et al.*, 2015).

Podem existir diversos tipos de configuração de célula fotoeletroquímica para diversas aplicações, como a apresentada em Ayal *et al.*, (2018) que utilizou um sistema de três eletrodos utilizado para fotoconversão. Mendes *et al.*, (2010) utilizou uma célula PEC em configuração de “cappuccino”, feita de polímero termoplástico e possui uma janela de 20 mm de sílica que é pressionada por um anel contra a parede metálica, além de um reservatório para preenchimento da solução eletrolítica com um sistema de três eletrodos e de dois eletrodos usando fio de platina 99,9% como contra eletrodo.

A Figura 3 demonstra uma célula fotoeletroquímica com sistema convencional configurado em três eletrodos e um foto-anodo. Para melhor eficiência de interação luminosa com o material, fotoeletrodo deve estar posicionado de modo a receber luz da fonte luminosa sobre sua superfície.

Figura 3. Esquema geral de uma célula fotoeletroquímica



Fonte: do Autor.

Dentre os diversos materiais empregados para construção de células fotoeletroquímicas, os semicondutores desempenham um papel importante devido a suas propriedades que serão discutidas ao longo deste trabalho.

2.4. Semicondutores

Os semicondutores têm despertado grande interesse culminando em uma ampla gama de aplicações, visto que a quantidade de partículas e espessura do filme pode ser manipulada durante a sua síntese por técnicas ou métodos baseados em eletrodeposição. Suas propriedades ópticas são facilmente estudadas através de filmes finos eletrodepositados sobre substratos de vidro contendo SnO_2 – dopado com F ou In (JANA, HAZRA E DATTA, 2017).

Dentre os semicondutores inorgânicos, os mais utilizados e frequentemente relatados na literatura estão os CdS, CdSe, CdTe, PbS (YANG, *et al.*, 2021; YAN, *et al.*, 2021) e óxidos metálicos como TiO_2 e WO_3 e ZnO_2 (HUANG, *et al.*, 2019; SOARES e ALVES, 2018), os quais são bastante empregados na construção de plataformas fotoeletroquímicas.

Os semicondutores podem apresentar comportamento do tipo n ou tipo p. A configuração tipo n possui uma tendência a manifestar uma fotocorrente anódica em função de lacunas reativas fotogeradas que podem reagir com doadores de elétrons (ácido ascórbico, cisteína, ácido úrico, dopamina, por exemplo) presentes no eletrólito. Em contrapartida, a fotocorrente catódica geralmente é produzida por semicondutores do tipo p, já que possuem alta tendência em reagir com aceptadores de elétrons (CHEN, *et al.*, 2020).

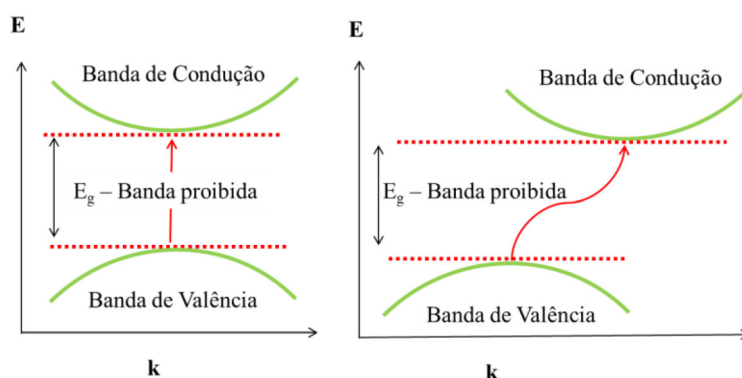
Outra diferença nas características dos semicondutores é o tipo de *band gap* cuja transição eletrônica pode ser direta ou indireta e está relacionada à movimentação do elétron da rede eletrônica do semicondutor. O momento do elétron é proporcional ao “vetor de onda” k que, por sua vez, está relacionado ao seu comprimento de onda, representado pela equação do número de onda (1) (MURPHY e COFFER, 2002). A diferença no que tange o tipo de transição eletrônica decorre do tipo de participação de partículas (elétrons, buracos, fótons e fônons) no processo de recombinação de pares e^-/h^+ e, neste sentido, para semicondutores diretos ocorre à absorção ou emissão de fótons e para semicondutores de *band gap* indiretos a transição envolve fônons. Como essas características têm implicações em processos de absorção radiativa, semicondutores com gap de energia direto podem apresentar vantagens em determinadas aplicações. A absorção de fótons para materiais de *band gap* direto é maior em comparação para materiais de *band gap* indireto, sendo então mais

interessantes para aplicações em células solares, por exemplo, (SREEDEVI, VIDYA e RAVINDRAN, 2019).

A ilustração da estrutura de banda eletrônica direta e indireta simplificada está diagramada na Figura 4.

$$k = 2\pi/\lambda \quad (1)$$

Figura 4. Diagrama da estrutura de banda eletrônica direta (esquerda) e indireta (direita).



Fonte: Adaptado de MURPHY e COFFER, (2002)

Em vista disto, as peculiaridades dos semicondutores têm atraído interesse crescente nos últimos anos para variadas aplicações, como os semicondutores de banda larga do grupo II – IV, por exemplo, utilizados em eletrônicos e em sistemas fotoeletroquímicos.

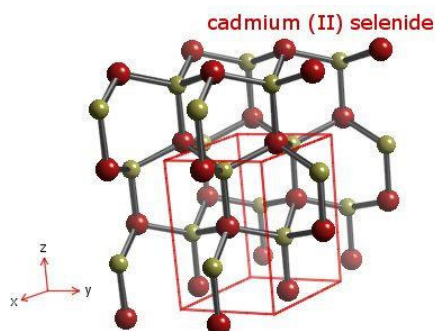
2.4.1. Seleneto de cádmio

O CdSe é um semicondutor com *band gap* direto com alto índice de refração (KAMBLE, *et al.*, 2017) podendo apresentar um *band gap* de cerca de 1,74 eV para materiais sólidos de dimensões elevadas e de cerca de 1,8 eV para filmes finos (HAMILAKIS, *et al.*, 2014) dentre outros valores dependendo do tamanho de partícula. A eletrodeposição de CdSe sobre substrato de vidro revestido com estanho dopado com flúor (F:SnO₂ ou FTO) utilizando a técnica de voltametria cíclica tem resultado em valores de *band gap* próximos a 1,72 eV (BHOSALE, *et al.*, 2006) e

valores de *band gap* próximos a 1,80 eV, quando sintetizado sobre substrato FTO (SABRI, *et al.*, 2014).

O CdSe exibe alta fotosensibilidade, alta absorção de luz, boa fotocondutividade e baixa resistência elétrica (PENNER, *et al.*, 2012). Neste sentido, o CdSe é aplicável em diversos sistemas, como células solares fotovoltaicas, dispositivos optoeletrônicos, fotoeletroquímicos, dentre outros (MA e WANG, 2005). O CdSe pode exibir característica do tipo p ou tipo n dependendo da relação Cd/Se, o que pode ser controlado pelo método de obtenção (BAYRAMOGLU e PEKSOZ, 2019). A estrutura da rede cristalina do semicondutor binário CdSe pode se encontrar na forma de blenda de zinco cúbico ou cristal de wurtzita hexagonal (HAMILAKIS e D. BALGIS, 2015), que são estruturas assumidas por cristais pertencentes ao grupo II e IV conforme visualizado na Figura 5.

Figura 5. Ilustração estrutural wurtzita do cristal semicondutor CdSe.



Fonte: (https://www.webelements.com/compounds/cadmium/cadmium_selenide.html)

A obtenção de CdSe pode ocorrer por deposição em banho químico e aquoso (MALASHCHONAK, *et al.*, 2017; RAUT, *et al.*, 2017), por evaporação térmica (KAUR e TRIPATHI, 2015), vapor químico, (PLAZA, *et al.*, 2013) banho físico (AL, KABBI, *et al.*, 2015), e por eletrodeposição, que por sua vez tem vantagens na síntese de filmes, pois além do baixo custo é possível trabalhar em temperatura ambiente, condições ácidas moderadas, onde o crescimento de filmes é realizado de forma relativamente rápida, com espessura, textura e morfologia controlada pela taxa de varredura, número de ciclos, carga e potencial (BAYRAMOGLU e PEKSOZ, 2019; JANA, HAZRA E DATTA, 2017).

O seleneto de cádmio tem demonstrado propriedades eletrônicas, fotoelétrica, estrutural e óptica compatíveis com plataformas fotoeletroquímicas (OKSUZOGLU,

et al., 2020) tendo como características um alto coeficiente de absorção, *band gap* eletrônico adequado, boa aderência e controle de crescimento do tamanho, forma e qualidade do cristal, (HATAM e GHOBADI, 2016). Por este motivo, o CdSe aparece em trabalhos combinados a outras espécies por meio de heterojunções, inclusive com outros calcogenetos, como nos eletrodos de CdS/CdSe/CdSeTe elaborado por Rosa *et al.*, (2017), além de aplicações como janela em células solares em função de suas propriedades nanocristalinas e geração de fotoelétrons efetivos (DU e LEI, 2012). Neste contexto, plataformas ou sistemas contendo CdSe isolado ou associado apresentam-se como excelente alternativas ao desenvolvimento de sensores para detecção de espécies de interesse biológicos ou ambientais, como por exemplo, os compostos fenólicos.

2.5. Compostos fenólicos

As diversas combinações dos grupos hidroxila ligados diretamente a anéis benzênicos levam a uma variedade de estruturas conhecidas como compostos fenólicos. Ao longo dos anos, desenvolveram-se vários métodos de detecção para esses compostos incluindo a cromatografia gasosa e líquida usadas na separação e quantificação, a espectroscopia em massas e os métodos eletroquímicos baseados em técnicas voltamétricas e amperométricas. Por sua vez, os métodos eletroquímicos são muito úteis e eficientes na identificação dos mecanismos de oxidação de compostos fenólicos, além de menor consumo de reagentes e resíduos gerados (ANGELO, *et al.*, 2007; RIBEIRO, 2019).

Dessa forma, a exploração e estudo dos compostos fenólicos estão relacionados às suas propriedades e efeitos biológicos atuando como antioxidantes (primários e secundários), anti-inflamatórios, anticancerígenos, antialérgicas, antimicrobianas e, portanto, essas espécies são importantes aos interesses biológicos, farmacológicos e químicos e ambientais (BALASUNDRAM, 2006; LIU, *et al.*, 2013). Cabe ressaltar que, por essas propriedades, em especial as antibióticas, os compostos fenólicos despertam grande interesse pela comunidade científica em estudá-las, devido à capacidade de inibir o crescimento de outros microrganismos, como fungos, bactérias e protozoários.

Além disso, os compostos fenólicos são aplicados na indústria para retardar a deterioração de alimentos quando o uso de enzimas não é suficiente para evitar tais

processos. Adicionalmente, os antioxidantes atualmente mais investigados são de origem natural ou sintética (FINLAYS, 2009).

2.6. Antioxidantes naturais e sintéticos

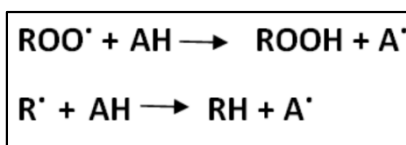
Os compostos fenólicos também são comumente empregados em cosméticos como sombra, perfume, batom, blush e preparações para a pele, em concentrações abaixo de 0,1% (SHAHABADI, *et al.*, 2011), e especialmente em alimentos constituídos por óleos e gorduras bem como em combustíveis como o biodiesel, os quais podem sofrer stress oxidativo levando a formação de radicais livres. Dentre as classes de compostos fenólicos utilizados como antioxidantes naturais estão ácidos fenólicos, ácido cítrico, tocofenóis, flavonóides (flavonas, flavanonas, catequinas e antocianinas), lignanas e estilbenos (resveratrol), esses compostos apresentam efeitos distintos dependendo da matriz onde estão sendo aplicado e não podem alterar o sabor, cor ou odor do produto comestível (TIVERON, 2010; ORDÓÑEZ, *et al.*, 2005). As quantidades de antioxidantes naturais presentes em alimentos e biodiesel sofrem perda em função de processos industriais, assim são empregados antioxidantes sintéticos para melhorar a estabilidade oxidativa e qualidade. (MONTEIRO, *et al.*, 2017).

Em vista destas aplicações, com o propósito de evitar estes processos oxidativos, alguns antioxidantes vem sendo utilizados pela indústria alimentícia tais como o Terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT). O TBHQ, por exemplo, é qualificado como um antioxidante altamente eficaz e conservante para óleos vegetais insaturados e carne (SHAHABADI, *et al.*, 2011), além de serem utilizados em biodiesel (TANG, *et al.*, 2010).

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de ação antioxidante em primários ou secundários. Os antioxidantes primários interrompem a sequência de reações no início ou durante o processo de oxidação, através da doação de elétrons ou hidrogênios para os radicais livres e o produto formado é termodinamicamente estável (FARMER, *et al.*, 1942 apud RAMALHO E JORGE, 2006). Já os antioxidantes secundários estão associados às atividades de decomposição de hidroperóxidos, absorção de radiação ultravioleta e captura de oxigênio (DECKER, *et al.*, 2002).

A estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos como TBHQ e BHA e BHT permite doação de prótons para os radicais livres, estabilizando-os e assim interrompe a reação de oxidação. O mecanismo de ação destes antioxidantes é demonstrado na Figura 6.

Figura 6. Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.



Fonte: ARRUDA e ALVES (2016).

Em que: ROO[·] e R[·], são radicais livres;

AH, antioxidante ligado a um átomo de hidrogênio;

A[·], radical antioxidante.

Dentre os antioxidantes sintéticos, o TBHQ merece destaque devido sua ampla possibilidade de emprego em alimentos e combustíveis, possuir maior estabilidade antioxidativa e fácil aquisição e alto potencial de toxicidade se adicionado ou consumido em excesso (RYU, 2009; SILVA, 2014). O TBHQ apresenta melhor ação antioxidante comparado a compostos frequentemente empregados como BHA, BHT e Propil Galato, além de ser menos volátil (ANDRÉO, 2007; MONTEIRO, 2017).

2.7. Terc-butil-hidroquinona

O Terc-butil-hidroquinona é um dos antioxidantes mais importantes nas aplicações de indústrias alimentícias e combustíveis. O TBHQ faz parte da classe de antioxidantes sintéticos metabolizados por diversas formas, seja a partir de 3-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA), outro aditivo alimentar amplamente utilizado (OKUBO, *et al.*, 2003), ou sintetizado através da alquilação da hidroquinona com isobuteno catalisado por uma resina de cátion (BOSCOLLI, 2013). De modo geral, o TBHQ possui um fácil e baixo custo de obtenção, assim como alta estabilidade química (YU, *et al.*, 2016).

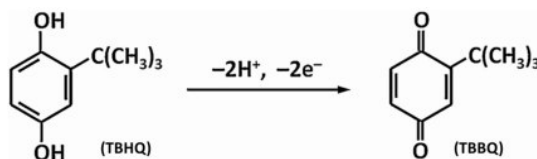
A função do TBHQ, assim como os demais antioxidantes sintéticos fenólicos é de evitar alterações nas características físicas, estabilidade química, e valor

nutricional garantindo ao produto uma vida longa e de qualidade para os alimentos (GÜLÇİN, 2012). O TBHQ além de evitar a deterioração dos alimentos pode eliminar radicais livres (XIE, *et al.*, 2015) e melhorar a estabilidade oxidativa em combustíveis como biodiesel (MAIA *et al.*, 2011).

Entretanto, esses componentes sintéticos podem entrar ou acumular-se no organismo humano através da ingestão de alimentos, principalmente quando encontrados em níveis de concentração acima do permitido (FREITAS e FATIBELLO-FILHO, 2010). Adicionalmente, quando em altas concentrações, os antioxidantes levam a formação de radicais de estresse oxidativo pela formação ânions superóxidos, e assim esses composto fenólicos podem envolver problemas de genotoxicidade e promover danos carcinogênicos (ESKANDANI, 2014; GÜLÇİN 2012). No Brasil, o valor do nível permitido de TBHQ pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (isolado ou associado) em alimentos é de 200 mg/ kg e o limite diário que pode ser consumido pelo ser humano é entre 0 a 0,7 mg/ kg (GHARAVI, *et al.*, 2007). Contudo, as empresas não revelam, muitas vezes, a quantidade de TBHQ utilizadas em seus produtos, aumentando a importância na verificação desse composto nos alimentos (MASUCHI, *et al.*, 2008).

A estrutura química e o mecanismo da oxidação eletroquímica do TBHQ são demonstrados na Figura 7.

Figura 7. Oxidação de TBHQ para TBBQ.



Fonte: Wang, *et al.* 2016.

Visto a elevada importância e presença dos compostos fenólicos e sua presença em diversas matrizes, tem havido inúmeros métodos para detecção e/ou quantificação de TBHQ, tais como cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (Li, *et al.*, 2017), cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) (BLUMHORST, 2017) e cromatografia gasosa (CG) (FARAJZADEH and AFSHAR MOGADDAM, 2016). Apesar de estes métodos atenderem aos requisitos de teste e detecção, possuem algumas desvantagens como alto custo, operação demorada e procedimentos mais complexos de pré-tratamento de amostra. Este fato abre a

possibilidade para emprego de métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos como alternativa de rápida, simples com menos custos de aplicação.

2.8. Aplicação de sensores eletroquímicos para detecção e quantificação de TBHQ

Os métodos eletroquímicos também têm sido utilizados para detecção de TBHQ, BHT E BHA e dentre estes estão incluídos métodos baseados em voltametria cíclica de onda quadrada, voltametria cíclica e de pulso diferencial (WANG, *et al.*, 2014), assim como sensores eletroquímicos (CARVALHO, 2016). Wang *et al.*, (2019) construíram um sensor eletroquímico aprimorado a base de um nanocompósito baseado em MnO_2 e óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente sobre a superfície do eletrodo. Para estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo, aplicaram-se as técnicas de voltametria cíclica variando a taxa de varredura de 20 a 300 $mV s^{-1}$ e pulso diferencial com potencial de -0,2 a 0,8 V utilizando-se amostras de TBHQ em faixa de concentração de 0 a 300 μM em meio PBS 1,0 M em que apresentou duas faixas lineares de 1 a 50 μM e de 100 a 300 μM com valor de limite de detecção de 0,8 μM , e assim realizar aplicação em amostras reais contendo TBHQ.

Yue *et al.*, (2019) desenvolveram também um sensor eletroquímico de impressão molecular a partir da síntese de nanopartículas bimetálicas Pd-Au e polímero de impressão molecular de forma a resultar em uma detecção satisfatória para detecção de TBHQ em amostras de óleos comestíveis. Neste sentido, os autores empregaram a técnica de pulso diferencial em faixa ampla linear de 0,5~60 $ug mL^{-1}$ entre os potenciais de -0,1 à 0,6 V para construção da curva de calibração para detecção do TBHQ de forma a obter um limite de detecção de 0,046 $\mu g mL^{-1}$ ($R = 0,996$) em taxa de varredura de 50 $mV s^{-1}$.

Tormin *et al.*, (2012) aplicaram a análise por injeção em batelada (BIA, do inglês *batch injection analysis*) associada à detecção amperométrica pulsada em meio hidroetanólico 50% (v/v) contendo 0,1 $mol L^{-1}$ $HClO_4$ para detecção direta de TBHQ e BHA em amostras de biodiesel combustível através de um eletrodo de carbono vítreo. A análise foi realizada mediante o emprego de dez pulsos potencial entre 0,3 e 1,20 V. Os autores obtiveram percentuais de recuperação entre 100 e 110% nas amostras e apresentou baixos limites de detecção (73 e 75 $nmol L^{-1}$ de BHA e TBHQ, respectivamente).

Ng *et al.*, (2017) fabricaram um sensor explorando nanopartículas de ouro/grafite para detecção individual e simultânea de antioxidantes em amostras de alimentos (óleo de girassol, molho de salada e à base de gordura) contendo TBHQ, BHT e BHA utilizando técnica de voltametria cíclica linear. Os estudos foram conduzidos em uma faixa de potencial entre -0,4 V e 1,2 V e velocidade de varredura entre 0,1 V s⁻¹ e 1,0 V s⁻¹ em tampão Britton-Robinson. O sensor alcançou limites de detecção para detecção de TBHQ, BHT e BHA iguais a 0,4, 0,1 e 0,6 µgmL⁻¹, respectivamente. Os percentuais de recuperação de TBHQ variaram entre 102% e 106% para TBHQ, 90 e 99% para BHT e 100,2 e 100,5 % para BHA.

Balram *et al.*, (2022) desenvolveram uma plataforma eletroquímica à base de um nanocompósito híbrido utilizando Co₃O₄ altamente poroso incorporado ao negro de fumo. O comportamento eletroquímico do TBHQ foi investigado mediante a avaliação do efeito do pH e da velocidade de varredura. O comportamento voltamétrico do sistema foi avaliado por voltametria cíclica mediante adições consecutivas de TBHQ em concentrações entre 50 µM e 500 µM em PBS a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. As respostas obtidas tiveram aumento da corrente como aumento da concentração de TBHQ. A regressão linear resultou em coeficiente de correlação R² = 0,9973 (Ia) e R² 0,9956 (Ic), para o para o pico anódico e catódico, respectivamente. A aplicação do sensor explorando a voltametria de pulso diferencial também foi promissora atingindo um limite de detecção de 0,001 µM e uma faixa ampla linear entre 0,12 e 62,2 µM para detecção de TBHQ.

Do exposto, fica evidente que as técnicas voltamétricas baseadas em pulsos têm a capacidade de detectar baixas concentrações de TBHQ diretamente na amostra, seja em uma dispersão, amostra colorida e sem necessariamente ter algum pré-tratamento especial (SOUZA, MACHADO E AVACA, 2003). Ao passo que a amperometria desempenha boa seletividade no qual a interferência de alguns compostos pode ser eliminada ou minimizada mediante a escolha de um potencial constante adequado (SOPHIA, 2015). Essas técnicas eletroquímicas podem ainda ser combinadas a uma fonte de luz visível para detecção das moléculas de interesse de forma a produzirem sistemas sensíveis, seletivos e que não requeiram fontes externas de energia. Portanto, as técnicas fotoeletroquímicas são promissoras na detecção de compostos fenólicos como TBHQ.

Neste sentido, é possível encontrar aplicações de sensores fotoeletroquímicos sucesso para detecção e/ou quantificação TBHQ, tal como Monteiro *et al.*, (2017) desenvolveram sensores fotoeletroquímicos através de nanopartículas de TiO₂ e CdSe/ZnS combinadas com tetracianoetileneto de lítio (LiTCNE) sobre superfície óxido de índio e estanho como substrato. Os resultados indicaram fotocorrentes 28 e 13 vezes maiores respectivamente, em relação às fotocorrentes dos eletrodos originais. Sob condições otimizadas, em pH 7,0 e tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ as faixas lineares aplicaram foram de 0,4 -500 μmol L⁻¹ com limite de detecção de 0,10 e 0,21 μmol L⁻¹ para LiTCNE/TiO₂/ITO e 0,6 – 250 μmol L⁻¹ para CdSe/ZnS/LiTCNE/ITO obtivendo-se boa taxa de recuperação de 98,2% e 99,83%, respectivamente em amostras de biodiesel e óleo vegetal.

Sabendo que os sistemas fotoeletroquímicos são promissores na construção de plataformas rápidas, de baixo custo e eficiente, principalmente no desenvolvimento de sensores, somando a importância da detecção de compostos fenólicos e implicações para saúde humana o semicondutor CdSe foi explorado como plataforma fotoeletroquímica para detecção de TBHQ devido suas propriedades fotoquímicas.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma plataforma fotoeletroquímica à base de seleneto de cádmio para detecção de TBHQ.

Deste modo, alguns objetivos específicos foram estabelecidos:

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Eletrodeposição de seleneto de cádmio como CdSe para o desenvolvimento de uma plataforma fotoativa na região do visível;
- ✓ Caracterizar a plataforma fotoeletroquímica à base de CdSe por espectroscopia de impedância eletroquímica e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível.
- ✓ Avaliação da resposta da plataforma fotoeletroquímica frente ao composto fenólico TBHQ;
- ✓ Obter a curva analítica referente à detecção do TBHQ.
- ✓ Aplicar o sensor fotoeletroquímico na determinação de TBHQ em amostra real.
- ✓ Realizar estudos de possíveis espécies interferentes para avaliar a seletividade do fotossensor.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados ao longo deste trabalho foram de grau analítico e usados sem etapas de purificação adicional. Para deposição do material utilizou-se lâminas de vidro cobertas por óxido de estanho dopado com flúor (FTO) obtido pela Sigma-Aldrich Chemical, St. Louis, USA. As lâminas de FTO foram cortadas em dimensões de 1x5 cm. A deposição do material fotoeletroquímico foi restrito a uma área de cerca de 1,5 cm². A obtenção dos semicondutores foi realizada empregando-se sulfato de cádmio (CdSO₄) obtido pela empresa ISOFAR (Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, Duque de Caxias, RJ- Brasil) , o óxido de selênio (SeO₂) e Terc-butil-hidroquinona (TBHQ) pela Sigma-Aldrich, sendo este último utilizado para os teste de detecção, assim como Ácido gálico, Propil Galato, BHT e BHA. Além disto, utilizou-se tampão o fosfato de sódio como eletrólito suporte.

4.2. Instrumentação

As sínteses e medidas fotoeletroquímicas foram executadas em um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 204N interfaciado a um computador e controlado pelo *software* NOVA (versão 1.2-3). O aquecimento de soluções foi realizado utilizando uma chapa aquecedora da KASVI e água destilada obtida por deionizador OS20LXE da Glass Lab e sonicador da Eco-Sonics. Além disto, a pesagem dos reagentes foi realizada com auxílio de uma balança analítica SHIMADZU, modelo AUY220. As medidas de caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram feitas em um Potenciostato/ Galvanostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab B. V. Utrecht, Holanda) equipado com módulo FRA 2 controlado pelo *software* FRA (versão 4.9). Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV- vis) foram obtidos entre 400 a 1100 nm utilizando um computador acoplado a um espectrofotômetro AvaLight 2048 Avantes com auxílio do programa AvaSoft 7.5. As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível foram realizadas mediante a inserção dos eletrodos diretamente no porta amostra do espectrofotômetro.

4.3. Construção dos eletrodos fotoeletroquímicos

Os sensores fotoeletroquímicos foram construídos a partir de lâminas de FTO, que foram limpas com água deionizada e detergente neutro, posteriormente a lavagem com etanol e subsequente enxágue com água destilada, e por fim, foram sonicados por 5 minutos água destilada para remoção de possíveis impurezas adsorvidas no FTO. Após estes processos, as lâminas de FTO foram secas ao ar para posterior uso na confecção dos eletrodos modificados. A área do eletrodo de trabalho foi estabelecida e fixada em 1,0x1,5 cm para modificação.

4.3.1. Preparo de soluções para modificação do eletrodo de FTO

Foram calculadas as massas necessárias para preparar uma solução contendo 2,8 mg de SeO_2 e 64,1 mg de CdSO_4 para 5 mL de solução com emprego de água deionizada como solvente. As massas foram pesadas com auxílio de um microtubo eppendorf e diluiu-se primeiramente o SeO_2 em água deionizada até o desaparecimento de sólido e transferiu-se para o balão volumétrico. Em seguida o sulfato de cádmio foi totalmente diluído e transferido para o balão volumétrico. Por fim, o volume da solução foi completado para 5 mL com água deionizada e sonicado por 5 minutos para total dissolução. O cálculo utilizado para o preparo das soluções foi realizado da seguinte forma:

Sulfato de Cádmio

$$\begin{array}{l} 1\text{M} \text{ ----- } 256,52 \text{ g mol}^{-1} \text{ ----- } 1000 \text{ mL} \\ 0,05\text{M} \text{ ----- } x \text{ ----- } 5 \text{ mL} \\ X = 0,06413\text{g} = \mathbf{64,1 \text{ mg}} \end{array}$$

Óxido de Selênio

$$\begin{array}{l} 1\text{M} \text{ ----- } 110,96 \text{ g mol}^{-1} \text{ ----- } 1000 \text{ mL} \\ 0,005\text{M} \text{ ----- } x \text{ ----- } 5 \text{ mL} \\ X = 2,774 \times 10^{-3} \approx 0,002774\text{g} = \mathbf{2,8 \text{ mg}} \end{array}$$

Tabela 1. Relação de concentrações utilizadas para síntese de CdSe.

Reagente	Concentração (molar)	Massa	Volume
CdSO ₄	50 mM	64,1 mg	2,5 mL
SeO ₂	5 mM	2,8 mg	
Volume da mistura			5 mL

Fonte: Autoral.

Transferiu-se a solução de contendo SeO₂ e CdSO₄ para um béquer de 10 mL, empregado como célula eletroquímica e mediu-se o pH no valor de igual a 1,2. Em seguida, iniciou-se varredura por voltametria cíclica após o aquecimento da mistura até aproximadamente ou igual 60 °C.

4.3.2. Parâmetros voltamétricos aplicados para síntese de CdSe por eletrodeposição

A síntese de filmes de CdSe por eletrodeposição foram conduzidas por voltametria cíclica mediante a variação do potencial elétrico aplicado entre 0,6 V e -0,75 V. Considerando que a quantidade de ciclos influencia na quantidade de partículas depositadas na superfície de FTO, utilizou-se três ciclos completos para total cobertura da superfície do FTO. A velocidade de varredura empregada foi de 0,01 V s⁻¹. A temperatura da solução foi mantida entre 60 à 65 °C controlada com auxílio de uma chapa de aquecimento e monitorada através de um termômetro inserido na célula à meia altura do volume total da solução, de modo que pudesse ser reproduzido nos demais experimentos de síntese por eletrodeposição.

Tabela 2. Parâmetros voltamétricos para modificação do FTO por eletrodeposição.

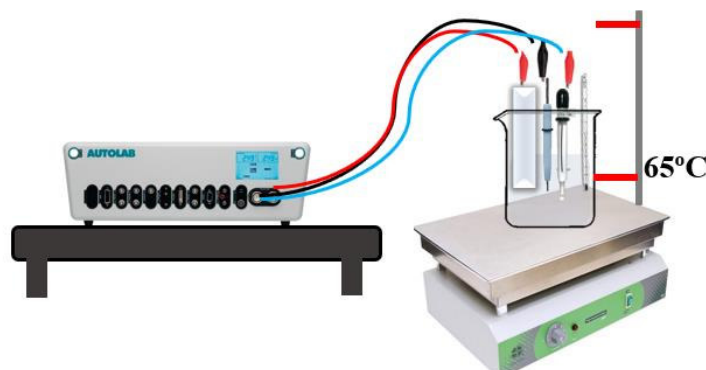
E _{INICIAL}	E _{INTERMEDIÁRIO}	E _{FINAL}	Taxa de varredura	Nº de Ciclos	Aquisição dos dados
- 0,75 V	+ 0,6 V	- 0,75 V	0,01 V s ⁻¹	3	0,0503 s

Fonte: Autoral.

E – Potencial aplicado.

O sistema eletroquímico constou uma célula de trabalho convencional de três eletrodos: Eletrodo de trabalho de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) como substrato, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl (em KCl saturado). A configuração experimental utilizada para eletrodeposição é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Esquema da célula eletroquímica sobre chapa de aquecimento conectada ao potenciostato sobre chapa em aquecimento durante a eletrodeposição de CdSe.



Fonte: Autor.

A fim de estudar o processo de eletrodeposição de selênio e cádmio, preparou-se uma solução 5 mmol L^{-1} de SeO_2 e outra de 50 mmol L^{-1} de CdSO_4 em água deionizada no volume de 5 mL. Deste modo, realizou-se a eletrodeposição dos metais de forma separada utilizando-se uma placa de FTO limpa para cada eletrodo. As soluções foram desaeradas utilizando gás N_2 borbulhado no banho durante 5 minutos. Aplicou-se os mesmos parâmetros e condições experimentais de temperatura e pH utilizados para síntese de CdSe relatada anteriormente.

4.4. Medidas Fotoeletroquímicas e caracterização eletroquímica

4.4.1. Caracterização por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)

O espectro UV-vis do material obtido na região compreendida entre 400 a 1100 nm foi registrado utilizando um computador acoplado a um espectrofotômetro AvaLight 2048 Avates por meio da análise de uma amostra do filme de CdSe em FTO. Antes de iniciar a leitura pelo equipamento, o eletrodo modificado foi posicionado centralizado na caixa da célula espectrofotométrica permitindo deste modo a passagem do feixe luminoso sobre amostra, assim foi possível a obtenção dos dados registrados pelo programa AvaSoft 7.5.

4.4.2. Configuração da célula eletroquímica e medidas de fotocorrentes em estudos por cronoamperometria

O preparo do tampão de Fosfato de Sódio (PBS) empregado como eletrólito de suporte a partir do Na_2HPO_4 procedeu-se do seguinte modo: calculou-se a massa necessária para uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS conforme apresentado a seguir.

$$1 \text{ M} \text{ ----- } 141,96 \text{ g/mol} \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$$

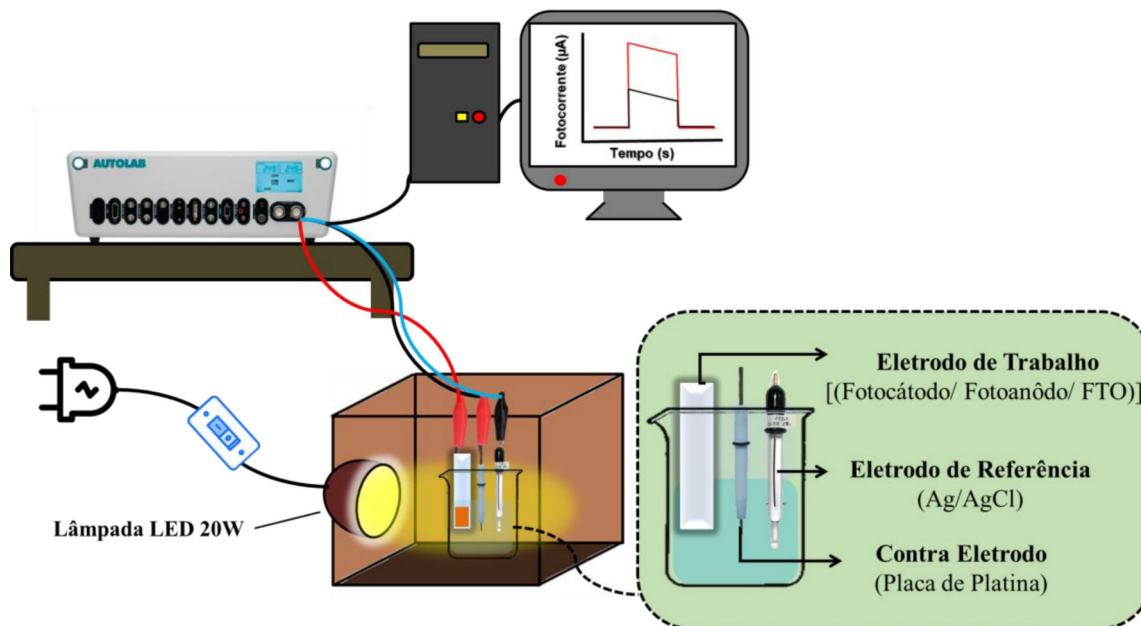
$$0,1 \text{ M} \text{ ----- } X \text{ ----- } 250 \text{ mL}$$

$$X = 3,549 \text{ g}$$

Em seguida utilizou-se 3,549 g de PBS com auxílio da balança analítica e um béquer de 100 mL no qual foi dissolvido totalmente o sal em certa quantidade de água destilada. Em medidor de pH previamente calibrado (utilizando soluções padrões de pH 7,0 e 10,0 a temperatura ambiente) mediu-se o pH da solução, apontando para o valor pH 9,86. Para ajuste do pH adicionou-se solução ácida de H_2SO_4 10 % por gotejamento até atingir neutralização em pH igual a 7,0. Posteriormente, transferiu-se a solução para balão volumétrico e completou-se o volume para 250 mL com água destilada.

As fotocorrentes foram obtidas em um potenciostato/galvanostato da Metrohm-Autolab® modelo 128N da *Echo Chemie* (Utrecht, The Netherlands), onde os eletrodos foram submetidos a teste de fotoatividade em meio tampão PBS 0,1 M previamente preparado. A célula eletroquímica foi montada com um sistema convencional de três eletrodo, o eletrodo de trabalho FTO limpo, um contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl (em KCl saturado), e utilizou-se um béquer de 10 mL de modo que houvesse a passagem de luz. A intensidade da luz LED foi 20 W. Primeiramente, utilizou-se a técnica de cronoamperometria aplicou-se o eletrodo de trabalho para analisar a fotocorrente no branco em meio PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0 e em potenciais positivos pré-definidos, na presença e ausência de luz durante 300 s. Incidiu-se luz na superfície do eletrodo no qual era cortada a cada 25 s. A ilustração do sistema é encontrado na Figura 9.

Figura 9. Esquema de trabalho do sistema fotoeletroquímico utilizado.



Fonte: do Autor.

As medidas amperométricas para a construção da curva de analítica foram realizadas utilizando o tempo de 100 s, a luz permaneceu acesa durante 50 s (25 até 75 segundos). Inicialmente uma medida foi realizada no branco tampão fosfato 0,1 M. Em seguida, preparou-se 6 soluções de concentrações crescentes na faixa de 10 μM , 25 μM , 50 μM , 100 μM , 250 μM e 500 μM preparadas através de alíquotas de solução estoque de 1 mM. Subsequentemente, utilizou-se 5 mL de cada solução para compor a célula eletroquímica e assim iniciar as medidas de fotocorrente.

Tabela 3. Relação da faixa de concentrações crescentes de TBHQ para construção da curva de analítica.

Solução Inicial ($\mu\text{M L}^{-1}$ / mL)	Alíquota (mL)	Concentração Final ($\mu\text{M L}^{-1}$)	Volume final (mL)
1000/ 5	2,5	500	5
	2,5	250	10
250/ 5	2	100	5
	1	50	5
	1	25	10
	0,4	10	10

4.5. Caracterização da plataforma fotoeletroquímica por Espectroscopia de Impedância Fotoeletroquímica.

As propriedades eletrônicas do eletrodo de CdSe/FTO foram estudadas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com auxílio de um galvanostato/potenciostato 128N equipado com módulo de impedância conectado a um computador portando os *softwares* GPES e FRA 2 para monitorar e controlar os parâmetros de impedância. Utilizou-se uma solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como branco, assim como uma solução 1 mM de TBHQ preparado em solução de sulfato de sódio 0,1 M. As medidas para aquisição dos espectros de Nyquist foram realizadas numa faixa de frequência de 10⁻¹ a 10⁴ Hz e potencial dc de 300 mV, na ausência e presença de luz usando uma lâmpada LED como fonte de energia luminosa. Do mesmo modo, as curvas de Mott-Schottky (M-S) foram obtidas no modo potenciodinâmico adotando uma frequência fixa de 100 Hz no intervalo de -0,8 a 0,5 V, além do diagrama de Bode-fase medido somente sob a presença de luz.

4.6. Tratamento e aplicação em amostras reais de suco de maçã

Para avaliar o desempenho do sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO para determinação de TBHQ em amostras reais, utilizou-se uma amostra de suco de maçã de caixa adquirido em supermercado local. Preparou-se uma solução de TBHQ 1 mM que foi diluída em seis concentrações diferentes 10 µM, 25 µM, 50 µM, 100 µM, 250 µM e 500 µM utilizando tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ de pH 7,0 como solvente. Retirou-se uma alíquota de 50 µL da amostra do suco de maçã puro, em que foi adicionado a célula eletroquímica contendo 5 mL de solução de TBHQ na mesma faixa utilizada na curva de calibração. As medidas foram realizadas em ordem crescente de concentração.

4.7. Estudo de interferentes em diferentes analitos

Para investigar a seletividade do sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO preparou-se uma solução de TBHQ 50 µmol L⁻¹ em PBS na presença de possíveis analitos interferente, como o Propil Galato, Ácido Gálico, BHA e BHT. Para isto, preparou-se uma solução de 1 mmol L⁻¹ destes analitos e retirou-se um alíquota com

25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e adicionou-se na solução de TBHQ previamente preparada na célula fotoeletroquímica, e mediu-se a fotocorrente em potencial 0,3 V. Em seguida, acrescentou-se analito interferente para atingir a concentração de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e mediu-se novamente a fotocorrente. Posteriormente, analisou-se o percentual de interferência no sinal de TBHQ na presença desses compostos.

4.8. Tratamento de dados

As informações obtidas de todas as medidas realizadas foram tratadas pelo programa Origin 9.0 e NOVA 2.0 para análise, conversão e avaliação dos dados.

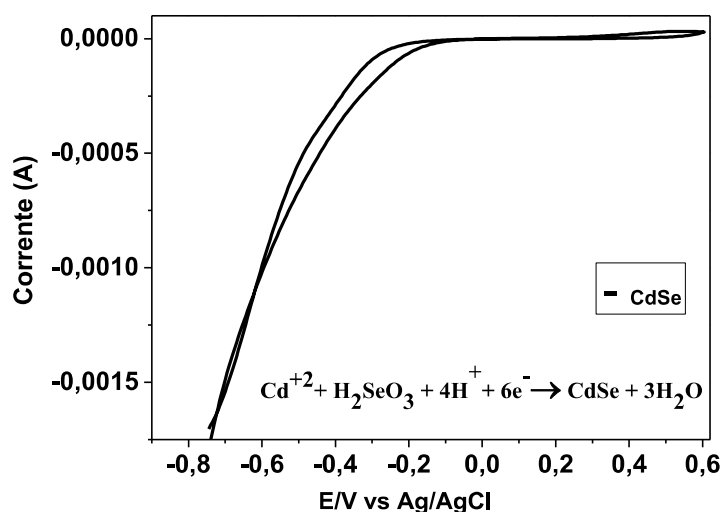
5. RESULTADOS

5.1. Características gerais dos eletrodos modificados

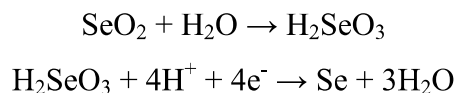
Os eletrodos de CdSe eletrodepositados apresentaram boa aderência e coloração laranja avermelhado. Quanto maior a concentração ou excesso de selênio o filme apresenta-se mais avermelhado. A espessura do filme foi controlado pela eletrodeposição através do número de ciclos por voltametria cíclica, estabelecido em 3 ciclos.

Através da voltametria cíclica foi possível obter os filmes de CdSe sobre a superfície de FTO. A eletrodeposição de seleneto de cádmio foi realizada mediante a realização de ciclos voltamétricos conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10. Voltamograma cíclico da eletrodeposição de CdSe no substrato FTO com taxa de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ em temperatura 60 à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ciclo 01).



Conforme visto na figura anterior, a curva voltamétrica registrada a uma velocidade de varredura $0,01 \text{ V s}^{-1}$ apresenta uma acentuada corrente catódica decorrente de processos eletroquímicos referentes à deposição de CdSe. No sentido catódico, aproximadamente após -200 mV versus Ag/AgCl, a eletrodeposição do CdSe se inicia com a deposição dos metais, onde o selênio é depositado sobre o substrato juntamente com o cádmio. O Se ativo é proveniente de fonte ácida, ácido selenioso (IV), e é produzido no meio reacional conforme equação química a seguir:

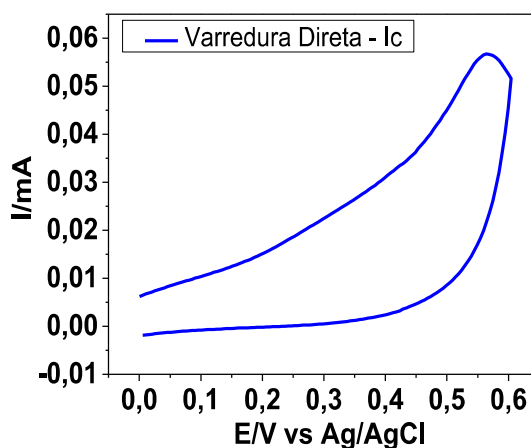


Assim sendo, o selênio livre depositado sobre o eletrodo pode ligar-se ao cádmio para formação de CdSe, onde a energia livre negativa de formação do semicondutor seleneto de cádmio é de $\Delta G^\circ_{f, 298 \text{ K}} = -141,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ao varrer o potencial para regiões de potenciais elétricos mais negativos, mais especificamente entre -500 mV a -750 mV versus Ag/AgCl, a corrente catódica acentua-se em decorrência da eletrodeposição de cádmio.

Na varredura direta em direção a potenciais positivos (Figura 11), em aproximadamente 0,6 V, há surgimento de um pequeno pico anódico, que está relacionado a remoção de parte do excesso de cádmio previamente eletrodepositado (dissolução de Cd) em excesso no filme. Este processo repete-se sobre a camada de CdSe durante os ciclos subsequentes (KIM, HAN e LEE, 2010; SAILON, *et al.*, 1991).

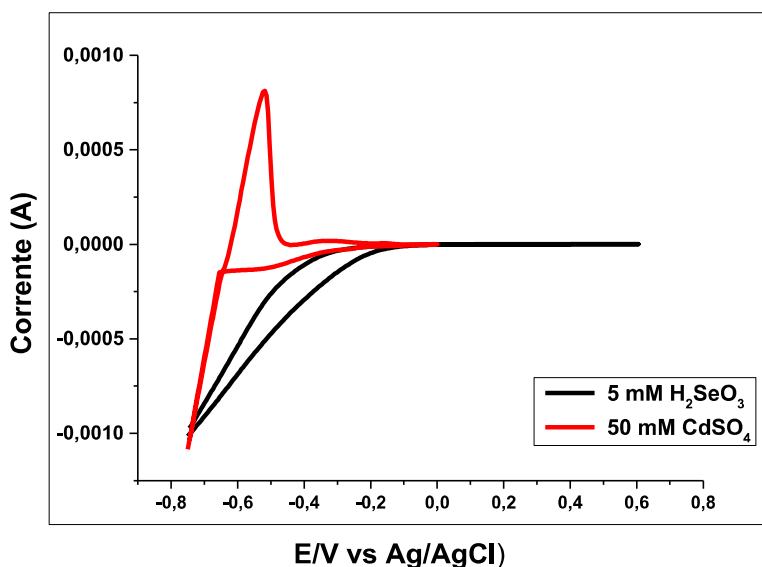
Figura 11. Varredura direta voltamétrica referente à eletrodeposição de CdSe.



Para investigar o potencial de deposição de cádmio e selênio realizou-se a deposição dos metais separadamente na ausência de oxigênio mediante a desareração do sistema com gás nitrogênio por 5 minutos (Figura 12). Conforme pode ser observado, ambos os sistemas apresentaram acentuadas correntes catódicas com início em aproximadamente -200 mV. As respostas relacionadas ao comportamento voltamétrico do Cd e Se observados na Figura 12 foram similares aos encontrados na literatura (KOWALIK, *et al.*, 2016). A onda voltamétrica referente ao processo de eletrodeposição de selênio, revelado pelo aumento da corrente catódica visualizada na

Figura 12, tem crescimento acentuado entre -200 e -400 mV. Por sua vez, durante a deposição de cádmio, a corrente catódica varia acentuadamente entre -0,2 V e -0,7 V. Desta forma, em soluções contendo ambos os metais, as medidas voltamétricas indicam que os processos de deposição dos metais ocorrem simultaneamente.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos de eletrodeposição em diferentes soluções sobre eletrodos de FTO na presença de N_2 . (escala)



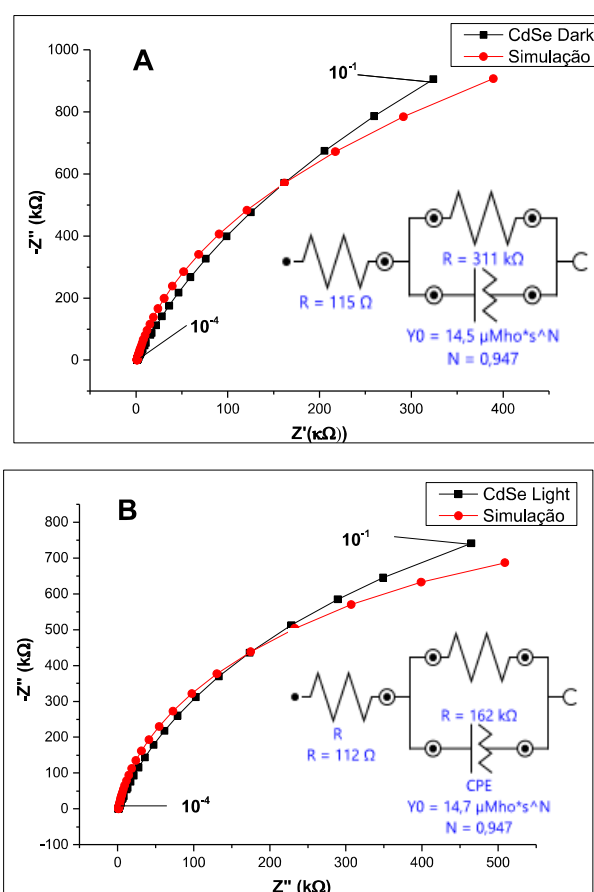
5.2. Características eletroquímicas dos fotoeletrodos de CdSe/FTO

As propriedades eletroquímicas foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A fim de estudar o processo de transferência de carga eletrodo-eletrólito, realizou-se este estudo na presença e ausência de luz. Por meio da análise dos gráficos de EIE é possível identificar a impedância em dada frequência e consequentemente revelar a resistência quanto à transferência de carga do material mediante uma análise dos espectros à luz de um determinado circuito elétrico equivalente adequado (RAULT, LOKHANDE, KILLEDAR, 2017).

Os diagramas de Nyquist registrados nas Figuras 13 e 14 foram obtidos para o eletrodo de CdSe/FTO em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e em 1 mmol L^{-1} de TBHQ, respectivamente. No experimento, ambas as medidas foram realizadas com frequência variando de 10^{-1} a 10^4 Hz com lâmpada LED ligada e desligada aplicando um potencial DC de 0,3 V. Todas as medidas foram realizadas sob uma amplitude de 10 mV. Na faixa de frequência utilizada nota-se a formação de semicírculos que apontam

maior ou menor valor de resistência eletroquímica do material eletrodepositado sob FTO. Para o espectro de CdSe/FTO no escuro apresentado na Figura 13A houve uma resistência alta à transferência de carga comparado ao mesmo obtido na presença de luz na Figura 13B, ou seja a absorção de luz favorece o movimento de carga devido à formação de pares e^-/h^+ . Ainda, estes dois primeiros casos apresentam resistências relativamente altas, provavelmente em função da ausência de moléculas eletroativas presentes no meio.

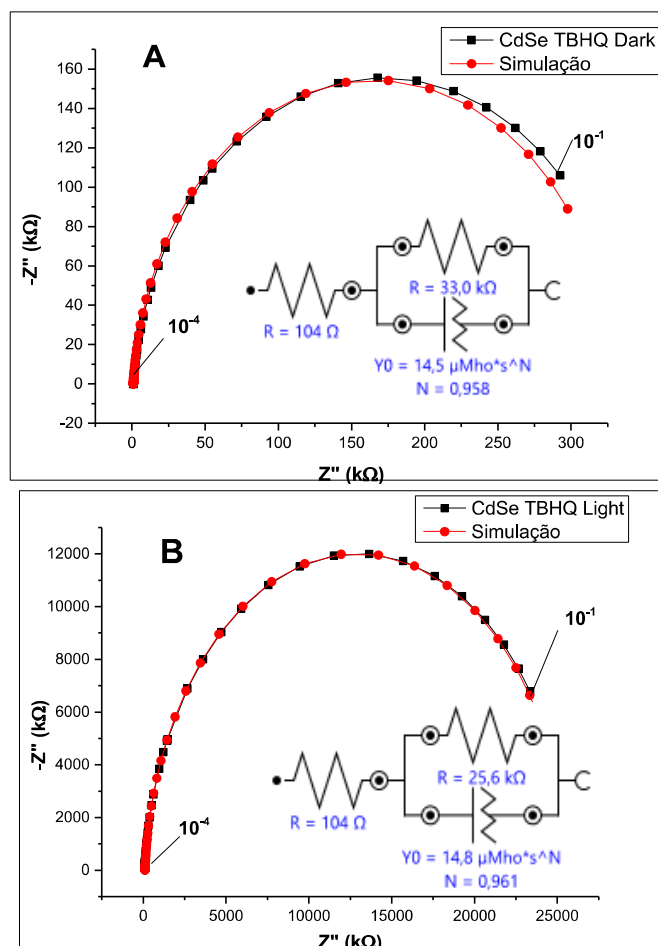
Figura 13. Gráfico Nyquist para o sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 realizado no escuro (A) e na presença de luz LED visível (B) sob potencial de circuito aberto.



Na Figura 14 verifica-se que na presença de moléculas de TBHQ há um efeito mais intenso, em que ocorre uma redução significativa na resistência à transferência de carga mesmo que na ausência de luz. Ao fornecer luz ao sistema, os espectros de impedância apresentam resistência ainda menor indicando maior fluxo dos portadores

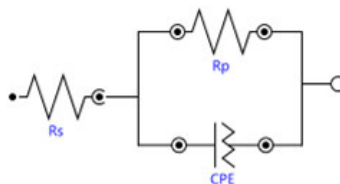
de carga na interface eletrodo/eletrólito, e conseqüentemente aponta para uma aplicação como sensor com boa resposta fotoeletroquímica.

Figura 14. Gráfico Nyquist para o sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO em 1 mM de TBHQ realizado no escuro (A) e na presença de luz LED visível (B) sob potencial de circuito aberto.



Com base nos espectros apresentados, os circuitos equivalentes foram simulados conforme apresentado na Figura 15. O circuito compõe uma resistência de solução (R_s) oferecida pelo eletrólito, além da resistência à transferência de carga (R_p) e um elemento de fase constante devido à capacitância de camada dupla associada ao processo de transferência de carga (CPE) (DATTA, *et al.*, 2006).

Figura 15. Diagrama do circuito equivalente simulados para os espectros de impedância eletroquímica.



Fonte: do Autor.

Um material com baixo valor de R_{ct} e altos valores de C_{ct} podem ser considerados adequados para uso em células fotoeletroquímicas porque conduzem com mais facilidade portadores de carga e armazenam portadores de carga na região de carga espacial (YADAV, *et al.*, 2010). Os valores de R_{ct} são catalogados na tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros R_{ct} de impedância obtidos na análise de EIE do eletrodo CdSe/FTO no escuro e sob condição de iluminação, em 0,1M de Na_2SO_4 e em 1 mM solução de TBHQ.

Condição	CdSe/FTO			
	Sol. Na_2SO_4 0,1 M		Sol. TBHQ 1 mM	
	No escuro	Sob iluminação	No escuro	Sob iluminação
Impedância R_{ct}	311,0 $k\Omega$	162,0 $k\Omega$	33,0 $k\Omega$	25,6 $k\Omega$

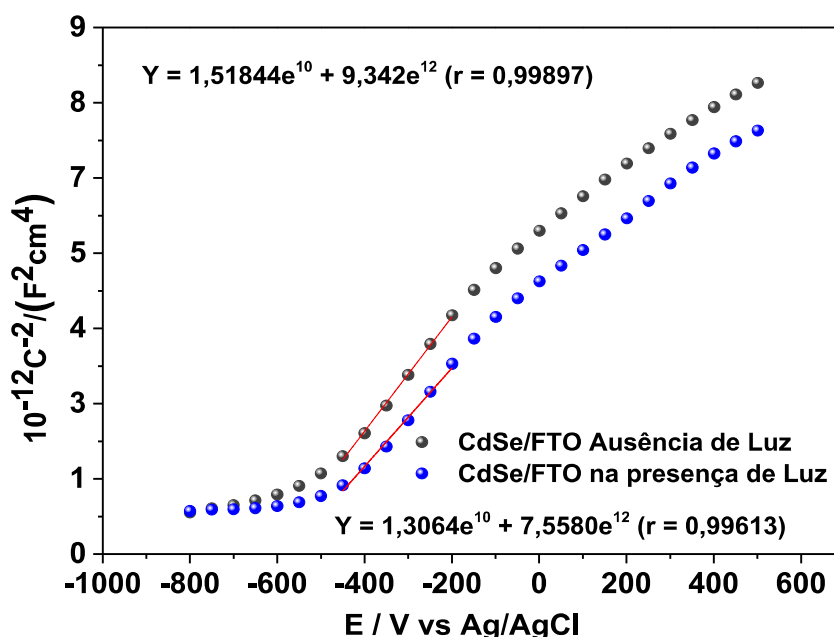
Para definir as características eletrônicas do filme foi aplicado o método de Mott-Schottky, na qual a equação de Mott-Schottky (2) possibilita avaliar o tipo de semicondutor (tipo-n ou tipo-p), o potencial de banda plana (E_{fb}) e a densidade de portadores de cargas (N).

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

Onde, C^{-2} é o inverso quadrado da capacitância, N é densidade de doador ou aceitador de carga, e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$) e ϵ_0 é a permissibilidade no vácuo, ϵ é a permissibilidade do semicondutor (CdSe ~ 10) (RUSSAK, *et al.*, 1980, Apud RAULT, *et al.*, 2017), k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Neste sentido, o inverso do quadrado da capacitância na interface eletrodo-eletrólito foi plotado em função do potencial elétrico aplicado sob frequência fixa em 100 Hz e à temperatura ambiente, na faixa de potencial compreendido entre -0,8 V a 0,5 V. A Figura 16 mostra os gráficos de Mott-Schottky (M-S) para o eletrodo de CdSe sobre o FTO.

Figura 16. Gráfico de Mott-Schottky (C^{-2} vs E) para CdSe/FTO no escuro (preto) e CdSe/FTO na presença de luz (azul) obtidos em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹.



Por meio da análise do gráfico de M-S, constata-se que o CdSe possui uma inclinação de reta no escuro cujo coeficiente angular é de $1,52 \times 10^{10}$ medida para o sentido positivo, ou seja por tratar-se de uma inclinação positiva, indicando que o semicondutor é tipo n. Adicionalmente, o CdSe/FTO sob condição luminosa, permanecendo com inclinação da região linear positiva com coeficiente angular equivalente à $1,30 \times 10^{10}$ também demonstrando comportamento de semicondutor tipo n. O intercepto da inclinação da reta fornece acesso ao potencial de banda plana (V_{pf}) do filme, e conhecendo esse potencial é possível avaliar a capacidade

fotoeletroquímica do filme proposto. Utilizando a equação da reta, os potenciais de banda plana no escuro e na presença de luz foram calculados.

Equação da reta,

$$Y = b + a * X$$

Aplicação da equação da reta para os cálculos de E_{fb} :

$$Y = 9,34x10^{12} + 1,5210^{10} X$$

$$Y = -614,5 \text{ mV para CdSe no escuro}$$

$$Y = 7,558x10^{12} + 1,306x10^{10} X$$

$$Y = -580 \text{ mV para CdSe na presença de luz}$$

Na ausência e presença de luz o potencial de banda plana foi equivalente a -614,5 mV e -580 mV, respectivamente, ou seja, a presença de luz provocou o deslocamento do potencial de banda plana para valores de potenciais mais positivos, revelando que o CdSe é visivelmente sensível à presença de energia luminosa.

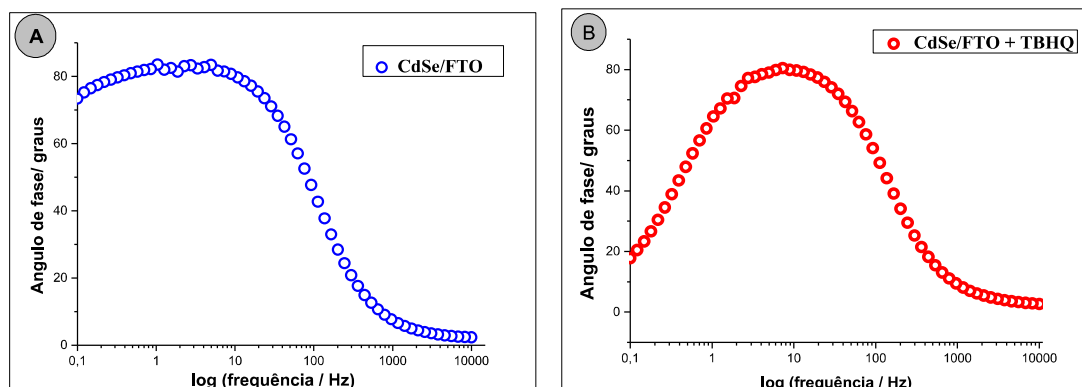
Como relatado, os valores dos coeficientes angulares das curvas M-S da Figura 16, podem ser utilizados para calcular a concentração dos portadores de carga do filme utilizando a equação de densidade (3):

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_s} \frac{1}{s(m-s)} \quad (3)$$

A densidade dos portadores de carga assim calculados com base na curva de Mott-Schottky para o CdSe/FTO no escuro e na luz foram de $9,28x10^{20}$, e na presença luminosa houve um aumento para $1,08x10^{21}$, ou seja na luz a densidade de portadores de carga é 1,16 vezes maior que na ausência de luz. Isto revela que o material tem alta densidade de portadores de carga e espera-se boa resposta fotoeletroquímica.

Para descobrir o tempo de permanência do elétron (τ_e) na borda da banda de condução do CdSe/FTO, analisou-se os gráficos de Bode-fase onde é plotado o ângulo de fase vs logaritmo da frequência (Hz), tanto na ausência de TBHQ (Figura 17A) e na presença de TBHQ (Figura 17B).

Figura 17. A – Gráfico de Bode-fase para CdSe/FTO obtidos em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄; B – Obtida em 1mM de TBHQ em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.



Utilizou-se a equação para calcular o tempo de permanência do elétron (4) na banda de condução, em que f_{max} é a frequência máxima capturada no gráfico de Bode – Fase.

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (4)$$

Sendo assim, as frequências máximas obtidas nos gráficos de Bode-Fase correspondentes aos maiores valores de ângulo de fase foram 4,97 e 1,056 Hz para CdSe/FTO no branco e em TBHQ, respectivamente. Utilizando a equação (4), os valores obtidos de τ_e foram de 0,031 ms e 0,15 ms. Logo, o tempo de permanência do elétron na banda de condução do material é maior quando o fotossensor está em meio que possua moléculas de TBHQ indicando menor taxa de recombinação elétron-lacuna. Ou seja, nessas condições o fotoeletrodo possui maior habilidade em separar os portadores de carga.

3.3. Caracterização óptica do filme de CdSe por estudo espectrofotométrico em radiação ultravioleta visível (UV-Vis)

Medidas de absorção de radiação na região do UV-Vis foram realizadas para estimar as propriedades de absorção de luz e assim descobrir o *band gap* do filme de CdSe em substrato de vidro condutor de FTO. Essa técnica é muito importante para estudar a estrutura eletrônica e os processos envolvidos durante o efeito da radiação sobre a amostra (CHOUDHARY, *et al.*, 2018). O espectro de absorção óptica dos filmes de CdSe foi medido na faixa espectral de comprimento de onda de 400 – 1100

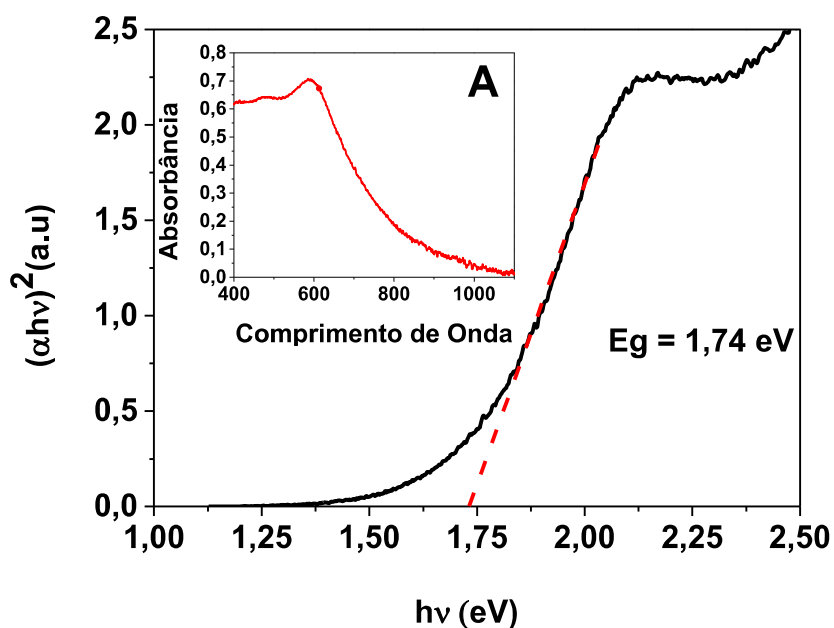
nm. A Figura 18A inserida mostra que a intensidade de absorção de luz da amostra é relativamente maior na faixa de 600 – 900 nm.

A dispersão de luz sobre a superfície do eletrodo favorece a detecção do caminho óptico, que o CdSe como filme semiconductor é propício para a absorção de luz resultando em eficiência para conversão de energia fotoelétrica.

A análise óptica para determinação do *band gap* (E_g) do filme de CdSe foi feita através do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, visto na Figura 18. A variação de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ é linear, ou seja o modo de transição de carga do filme de CdSe é direta. Extrapolando uma linha reta dessa curva na região linear do gráfico em direção ao eixo de energia (x) nos fornece o valor do gap de banda óptica. Assim, o *band gap* do filme de CdSe eletrodepositado nestas condições foi de 1,74 eV em conformidade com valores relatados em Peksoz e Bayramoglu (2019) e Hamood *et al.* (2018) anteriormente, aproximando-se do valor de CdSe a granel ($E_g = 1,7$ eV). A absorção do CdSe é desviada para região do vermelho, isto pode explicar a tendência da coloração do material eletrodepositado para o vermelho acastanhado. A Equação de Tauc ou relação Davis-Mott (5), onde α é o coeficiente de absorção, “ $h\nu$ ” é a fotoenergia incidente, “A” é absorbância e E_g é o *band gap* óptico de energia. O coeficiente “n” corresponde a natureza de transição elétrica do material, igual a 2 para o CdSe pois obedece a regra de transição direta.

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Figura 18. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ no filme de CdSe eletrodepositado; 17A: Espectros de absorção no UV-Vis de CdSe/FTO.

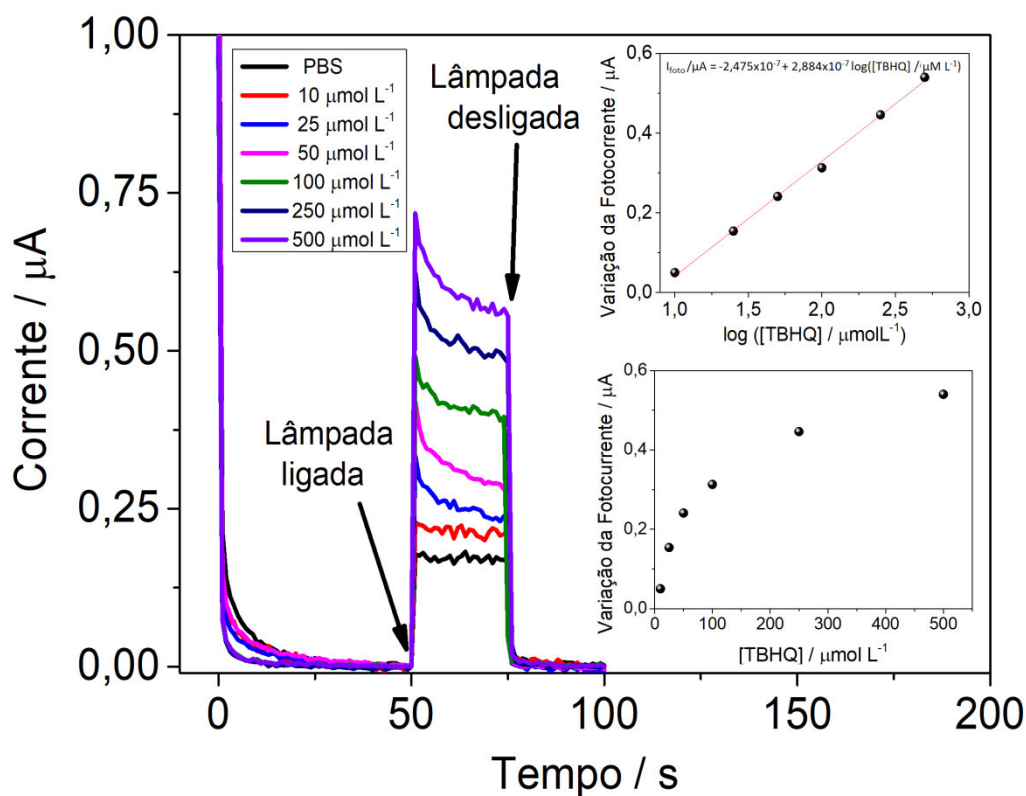


5.3. Medidas amperométricas de fotocorrente e caracterização analítica do CdSe/FTO na detecção de TBHQ

Inicialmente, estabilizou-se os eletrodos com dez medições por cronoamperometria durante 100 s cada com potencial aplicado de 0,3 V em meio PBS 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0. A luz foi incidida sobre a célula eletroquímica com eletrodo de CdSe/FTO em 50 s e apagada em 75 s mediu-se uma vez no branco tampão fosfato. Posteriormente, as medidas de fotocorrente foram realizadas por cronoamperometria para a construção da curva analítica de fotocorrente em TBHQ iniciando pela solução de mais baixa concentração 10 μmol L⁻¹ até a solução mais concentrada 500 μmol L⁻¹.

A Figura 19 revela as fotocorrentes obtidas para as medidas com faixa ampla de concentração entre 10 μmol L⁻¹ à 500 μmol L⁻¹.

Figura 19. Amperogramas das respostas de fotocorrente para o eletrodo de CdSe/FTO modificado na detecção de TBHQ em diferentes concentrações 10, 25, 50, 100, 250, 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em meio tampão PBS (pH 7,0). Figura direita inferior inserida: Curva analítica das medidas com log da concentração de TBHQ; Figura direita superior: Curva analítica padrão.



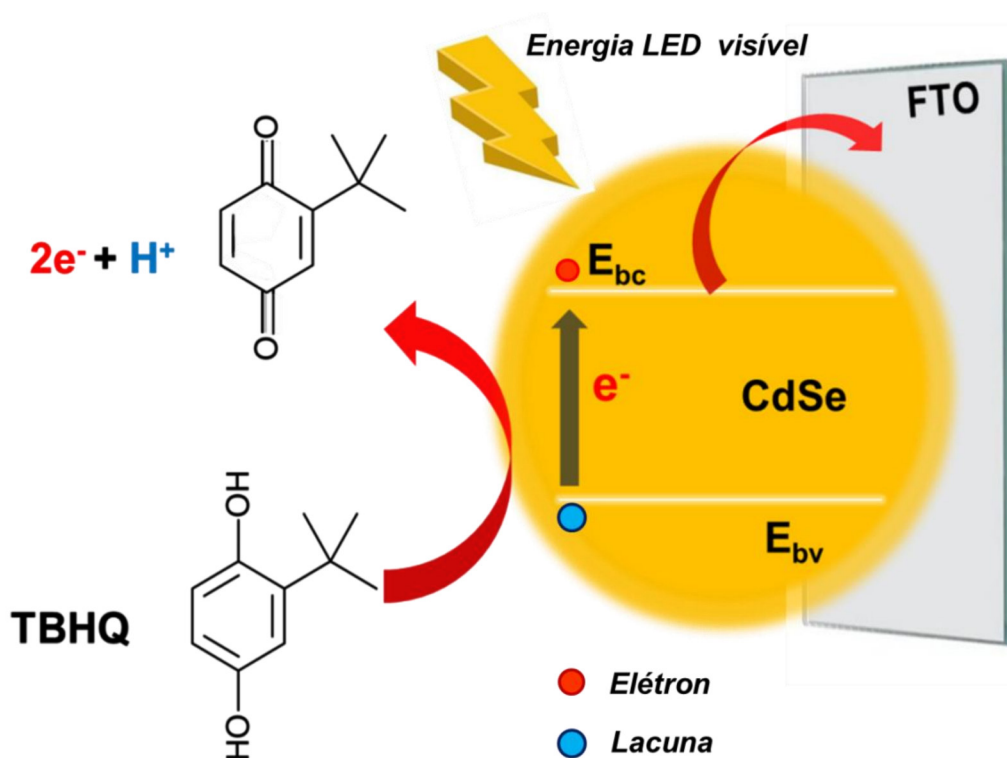
De acordo com estes resultados obtidos, as sinais para o eletrodo de CdSe/ FTO demonstram um aumento do sinal da fotocorrente a medida em que é oferecido uma concentração maior de moléculas de TBHQ, em comparação com a corrente no branco (PBS 0,1 M) dentro da faixa de concentração de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ à 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no potencial aplicado de 3 V, desde modo obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0,99863 (para $n = 5$).

Nas condições aplicadas, é possível verificar na curva analítica da Figura 19 inserida que o conjunto de pontos apresenta um comportamento logarítmico para esse sistema. Isto é constatado com o aumento das concentrações, até que sua detecção começa a saturar sutilmente em concentrações maiores. A equação da regressão linear da resposta do sensor então é expressa da seguinte forma:

$$I_{\text{foto}} / \mu\text{A} = -2,475 \times 10^{-7} + 2,884 \times 10^{-7} \log([\text{TBHQ}] / \mu\text{M L}^{-1}) \quad (6)$$

O filme do semiconductor n-CdSe absorve radiação quando submetido a luminosidade LED visível de forma. Para suprir a ausência de elétrons na banda de valência do CdSe, a molécula TBHQ funciona como espécie doadora de elétrons para o sistema, sofrendo assim uma oxidação provocada pelas lacunas foto geradas do semiconductor. Deste modo, o composto fenólico favorece a separação de cargas foto geradas. Os elétrons do sistema são capturados pelo eletrodo de trabalho e coletados para o equipamento. Esse processo é interpretado pelo potenciostato na forma de fotocorrente anódica no potencial 0,3 V e assim é visualizado o aumento da fotocorrente comprovando a oxidação da molécula de TBHQ. A Figura 20 ilustra o esquema de detecção de TBHQ através do sensor CdSe/FTO.

Figura 20. Representação esquemática do processo de detecção de TBHQ através do sensor CdSe/FTO.

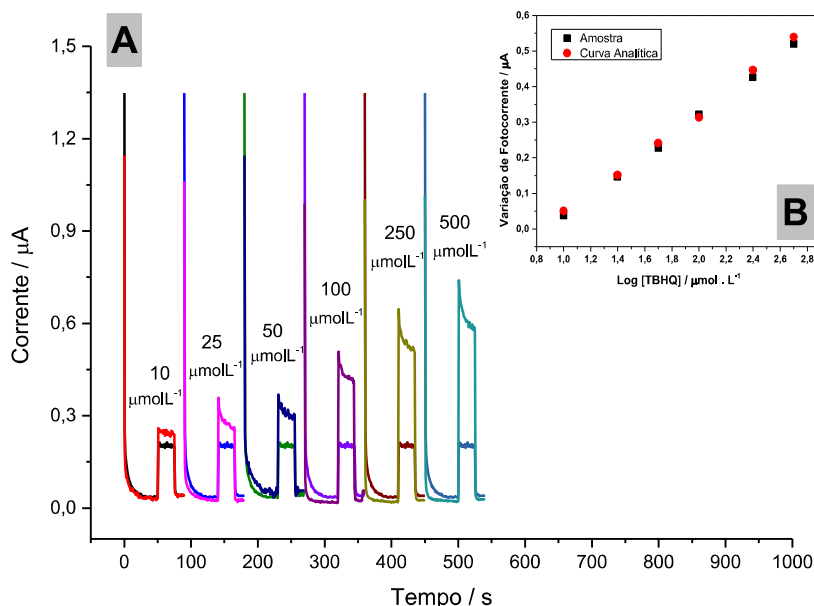


Fonte: do Autor.

5.4. Medidas da determinação de TBHQ pelo eletrodo de CdSe/ FTO em amostras de suco de maçã através de adição do analito.

Conforme relatado no item 4.6 da sessão experimental, a determinação de TBHQ em amostras de suco de maçã se deu através de adição padrão. Adicionou-se uma alíquota da amostra de suco de maçã a uma solução de TBHQ em concentrações de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ à $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ em potencial de 0,3 V. Em seguida, ao incidir luz sobre a célula fotoeletroquímica contendo o sensor CdSe/FTO obteve-se um aumento da fotocorrente de acordo com a concentração de TBHQ inserida na célula eletroquímica. Percebe-se uma diferença significativa nas magnitudes das medidas de fotocorrente. Nos resultados da Figura 21, observa-se a diferença da fotocorrente do sinal para o TBHQ pelo eletrodo de CdSe/ FTO em relação ao valor do sinal obtido em meio PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0.

Figura 21. A – Amperogramas do sensor fotoeletroquímico CdSe/FTO em diferentes concentrações de analito em amostras de suco de maçã; B – Gráfico de fotocorrente vs Concentração de TBHQ da amostra e curva analítica sobrepostos.



Em vista disso, compararam-se os sinais de fotocorrente obtidas para o TBHQ no suco de maçã, com as medidas anteriormente realizadas apenas em TBHQ e PBS. Observa-se que não houve variação significativa, no qual é possível verificar que os pontos são praticamente equivalentes entre si. As amostras de suco de maçã

possuem quantidades de TBHQ ou não possui em quantidade suficiente para causar perturbação ao ponto de ser detectada pelo sensor. Sendo assim, constata-se que para a mostra do suco de maçã há ausência de TBHQ em sua composição original.

Desta forma, a tabela 5 descreve a quantidade de analito adicionado e o percentual de recuperação obtido para as amostras de suco de maçã.

Tabela 5. Adição e recuperação do analito nas amostras de suco de maçã empregando CdSe através do método de cronoamperometria.

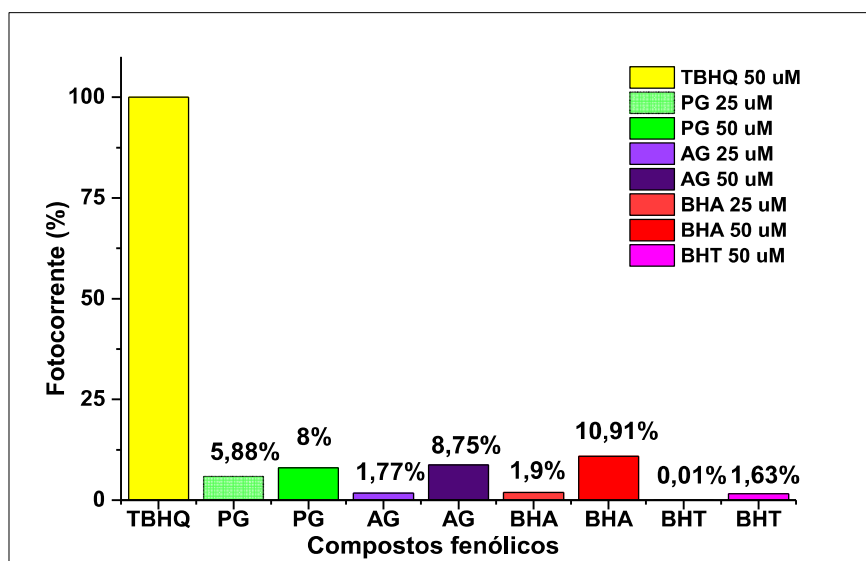
Amostra	Concentração Adicionada [TBHQ $\mu\text{mol L}^{-1}$]	Concentração Encontrada [TBHQ $\mu\text{mol L}^{-1}$]	Recuperação (%)
Suco de maçã	10	9,88	98,80
	25	23,71	95,01
	50	45,70	91,40
	100	94,56	94,57
	250	224,23	89,60
	500	463,04	92,60

Obteve-se bons valores de recuperação que variaram entre 89,6% à 98,8% para o sensor de CdSe. Nota-se que o sensor desenvolvido demonstra-se aceitável para determinação de TBHQ.

5.5. Estudo de Interferentes

A seletividade do fotossensor CdSe/FTO foi verificada na presença de solução de concentração 50 μM de TBHQ e em 25 μM de possíveis compostos fenólicos interferentes tais como propil galato, ácido gálico, BHA e BHT contendo o analito de interesse. Percebe-se na Figura 22, que não houve variação maior que 5,88% para esta concentração interferente utilizada. Em seguida, dobrou-se a concentração para 50 μM e verificou-se através das medidas de fotocorrente realizada obteve-se uma variação inferior a 10,91% da fotocorrente de TBHQ obtida, conforme observado nos dados da Figura 22. Isto revela que o CdSe/ FTO desenvolvido nas condições estabelecidas neste trabalho possui uma boa seletividade para detecção de TBHQ em meio a espécies coexistentes.

Figura 22. Percentual de interferência na fotocorrente de TBHQ na presença de diferentes analitos.



6. CONCLUSÃO

Os eletrodos desenvolvidos por meio da síntese de filmes de n-CdSe foram obtidos com sucesso através da técnica de voltametria cíclica, e mostraram-se com bons sinais de fotoatividade. Os aspectos físicos ou morfológicas dos eletrodos modificados são característicos dos semicondutores de CdSe eletrodepositados em conformidade com a literatura. O mesmo pode-se dizer dos aspectos químicos do CdSe comportando-se como um semicondutor tipo n, conforme analisado pelos gráficos Mott-Schottky. As caracterizações por Impedância Eletroquímica (EIS) revelou que a incidência de luz LED sobre o material diminui a resistência a transferência de carga, tornando o material mais sensível a detecção nessa condição em função de sua eficiência na separação de cargas fotogeradas. O eletrodo de CdSe nas condições experimentais relatadas e discutidas mostrou-se um bom componente aplicável à sistemas fotoeletroquímicos, e que pode ser combinado com outras espécies químicas em virtude de suas características contra resistência à transferência de carga e promoção da separação dos pares elétron-lacunas.

O eletrodo de CdSe apresentou uma boa fotocorrente e maior estabilidade, menor sinal de ruído e maior fotocorrente quando aplicado a detecção do composto fenólico antioxidante TBHQ. A quantidade de moléculas de TBHQ influencia no aumento ou diminuição do sinal de fotocorrente dependendo de sua concentração no sistema, conforme certificado nas curvas analíticas.

Então, pode-se afirmar que os filmes de CdSe tem excelente capacidade de oxidação das moléculas de TBHQ, tendo em vista fotocorrentes de anódicas obtidas em diferentes concentrações. A amostra de suco de maçã mostrou-se isenta de TBHQ em sua composição após análise utilizando o sensor construído. O estudo de interferência revelou que o CdSe/FTO possui uma boa seletividade para o TBHQ, uma vez que as outras espécies demonstraram baixo percentual de interferência na fotocorrente detectada para o TBHQ. Sendo assim, a plataforma fotoeletroquímica construída utilizando o semicondutor CdSe/FTO tem ótima aplicação para desenvolver sensores fotoeletroquímicos na detecção de antioxidantes como o TBHQ.

REFERÊNCIAS

- AL- KABBI, A. S.; SHARMA, K.; SAINI, G. S. S.; TRIPATHI, S. K.; Effect of doping on transport properties of nanocrystalline CdSe thin film. **Thin Solid Films**, v. 586, p.1-7, 2015.
- AL-KUHAILI, M. F.; MEKKI, M. B.; ABDALLA, S. A. Influence of vacuum annealing on the photoresponse of thermally evaporated cadmium telluride thin films. **Thin Solid Films**. v. 686, p. 137-412, 2019.
- AMARAL, R. N. P. Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TTNT e Ag₃PO₄ Ativos no Espectro Visível / Ricardo Nascimento Pombo do Amaral. Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.
- AMLASHI, N. E.; HADJMOHAMMADI, M. R.; NAZARI, S. S. S. J. Vortex-assisted microextraction method based on surfactant contained in water combined with liquid chromatography for the determination of synthetic antioxidants from edible oil. **Journal of Chromatography A**. v. 1361, p. 9 – 15, 2014.
- ANDREO, D. Efeito antioxidante do extrato de gengibre (*Gengiber officinale*) em óleo de soja submetido ao aquecimento. **Revista Do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66(2), p.212–212, 2007.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**. vol.66, n.1, p. 01- 09, 2017.
- ARAÚJO, M. S.; BARRETTO, T. R.; GALVÃO, J. C. R.; TARLEY, C. R. T.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; MATOS, R.; MEDEIROS, R. A. Visible Light Photoelectrochemical Sensor for Acetaminophen Determination using a Glassy Carbon Electrode Modified with BiVO₄ Nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 33, p. 663, 2021.
- ARCA, E.; FLEISCHER, K.; SHVETS, I. V. An alternative fluorine precursor for the synthesis of SnO₂:F by spray pyrolysis, **Thin Solid Films**, Volume 520, n. 6, p.1856-1861, 2012.
- ARRUDA. T. S.; ALVES, G. J. Electrochemical Activation in Carbon Paste Electrodes for Simultaneous Detection of TBHQ and BHA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. vol 8, no.5, 2016.
- AYAL, A. K.; LIM, Y. C.; FARHAN, A. M. Sensitization of Mn with CdS nanoparticles via electrochemical deposition technique for photocurrent enhancement of photoelectrochemical cells sensitized by nanomaterials. **Res Chem Intermed**, v. 44, p.7231-7240, 2018.
- BACCARO, A. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BALRAM, D.; LIAN, K. Y.; SEBASTIAN, N.; Al-Mubaddel, F. S.; NORMAN, M. T. A sensitive and economical electrochemical platform for detection of food additive tert-butylhydroquinone based on porous Co_3O_4 nanorods embellished chemically oxidized carbon black. **Food Control**, v. 136, p. 108844, 2022.

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

BAYRAMOGLU, H.; PEKSOZ, A. Electronic energy levels and electrochemical properties of co-electrodeposited CdSe thin films, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 90, p. 13-19, 2019.

BHOSALE, C. H.; PAWAR, S. M.; MOHOLKAR, A. V.; RAJPURE, K.Y. Photoelectrochemical investigations on electrochemically deposited CdSe and Fe-doped CdSe thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 1, p. 45-49, 2008.

BLUMHORST, M. R.; MAHAN, T.; STANLEY, K.; GRIFFITH, A.; COLLISON, M. W. Identification of a TBHQ interference peak in crude canola oil using the official AOCS Ce 6-86 method and its chromatographic resolution. **J Am Oil Chem Soc.**, v. 94, ed. 10, p. 1323–1328, 2017.

BOSCOLLI, B. P.; **Aditivos alimentares: conceitos, aplicações e toxicidade; Monte Carmelo, MG. FUCAMP, 2013.**

BRAGA, G. B.; OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C. **Eletroanálise**, vol. 30, p. 2176, 2018.

BUENO, R. T. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Quím. Nova**. São Paulo, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.

CARVALHO, R. M. S.; NETO, Y. S.; SILVA, F. C.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. A sensitive based on CuTSPc and reduced graphene oxide for simultaneous determination of BHA and TBHQ sensors in a biodiesel sample. **Electroanalysis**, v.28, p. 2930–2938, 2016.

CHEN, L.; CHEN, Y.; MIAO, L.; GAO, Y.; DI, J. Photocurrent switching effect on BiVO_4 electrodes and its application in development of photoelectrochemical glucose sensor, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, p. 411–420, 2020.

CHOUDHARY, R.; CHAUHAN, R. P.; SHARMA, A. Ar^+ Ion Implantation Induced Surface, Structural and Optical Modifications in Cadmium Selenide Thin Films. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 10, p. 5889-5895, 2018.

DATTA, J.; BHATTACHARYA, C.; BANDYOPADHYAY, S. Synthesis and characterization of electro-crystallized Cd–Sn–Se semiconductor films for application

in non-aqueous photoelectrochemical solar cells. **Appl. Surf. Sci.**, v. 252, p. 7493, 2006.

DECKER, E. A.; AKOH, C.C.; MIN, D.B. Antioxidant mechanisms. In: Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology. **New York: Marcel Dekker**, ed. 2. p. 517-42, 2002.

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

DEFLAOUI, L.; SETYANINGSIH, W.; PALMA, M.; MEKHOUKHE, A.; TAMENDJARI, A. Phenolic compounds in olive oil by solid phase extraction – Ultra performance liquid chromatography – Photodiode array detection for varietal characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, Issue 4, 2021.

dos REIS, F. M.; SILVA, S. M.; FREIRES, A. S. GOULART, M. Photoelectrochemical platform for detection of propyl gallate in edible oil samples based on CdTe and poly (D-glucosamine) quantum dots. **Solid State Electrochem.** v.23, p.725-734, 2019.

da SILVA, C. P. **Eletrodo modificado com surfactante Zwitteriônico para detecção de antioxidantes**. 2014. 74p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós- Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC, 2014.

DU, L.; LEI, Y. Synthesis and photovoltaic characteristic of n-type CdSe nanobelts. **Mater. Lett**, vol. 73, p. 95–98, 2012.

ESKANDANI, M.; HAMISHEHKAR, N.; DOLATABADI, J. Cytotoxicity and DNA damage properties of tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive. **Food Chemistry**, vol. 153, p. 315-320, 2014.

FARAJZADEH, M. A.; AFSHAR, M. R.; MOGADD, A. M. Low-density-solvent-based air-assisted liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography with flame ionization detection for the determination of synthetic phenolic antioxidants in milk samples. **Journal of Separation Science**, v.39 (6), p. 1160-1167, 2016.

FERREIRA, A. R. **Detecção fotoeletroquímica de propil galato empregando uma plataforma baseada em CdS e ZnO e explorando luz proveniente de lâmpada led**. 2019. 87f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química/CCET), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

Finlays Tea Solutions. **Food Ingredientes Brasil**. Nº 6, 2009.

FREITAS, K. H. G.; FATIBELLO-FILHO, O.; Simultaneous determination of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in food samples using a carbon composite electrode modified with $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ immobilized on polyester resin. **Talanta**, v. 81, p. 1102 – 1108, 2010.

GHARAVI, N.; HAGGARTY, S.; EL-KADI, A. O. Chemoprotective and carcinogenic effects of tert-butylhydroquinone and its metabolites. **Curr Drug Metab**, vol. 8, n. 1, p. 1-7, 2007.

GILL, R.; ZAYATS, M.; E WILLNER, I. Semiconductor Quantum Dots for Bioanalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 47, p. 7602-7625, 2008.

GOLUB, E.; PELOSSOF, G.; FREEMAN, R.; ZHANG, H.; WILLNER, I. Electrochemical, photoelectrochemical and plasmon resonance detection of cocaine surface using supramolecular aptamer complexes and metallic or semiconductor nanoparticles. **Anal. Chem.**, v. 81, p. 9291 – 9298, 2009.

GONG, L.; DAI, H.; ZHANG, S.; LIN, Y. Silver Iodide-Chitosan Nanotag Induced Biocatalytic Precipitation for Self-Enhanced Ultrasensitive Photocathodic Immunosensor. **Analytical Chemistry**. v. 88, p. 5775-5782, 2016.

GÜLÇİN, I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. **Arquivos Toxicol.**, vol. 86, p. 345, 2012.

HAMILAKIS, S.; BALGIS, D.; MILONAKOU-KOUFOUDAKI, K.; MITZITHRA, C.; KOLLIA, C.; LOIZOS, C. Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives. **Materials Letters**, v. 145, p. 11-14, 2015.

HAMILAKIS, S.; BALGIS, D.; MILONAKOU-KOUFOUDAKI, K.; MITZITHRA, C.; KOLLIA, C.; LOIZOS, C. Development of CdSe thin films for application in electronic devices. **J. Mater. Sci. Mater. Electron**, v. 26, p. 1066-1076, 2015.

HAMOOD, R.; EL-SADEK, M. S. A.; GADALLA, A. Facile synthesis, structural, electrical and dielectric properties of CdSe/CdS core-shell quantum dots. **Vacuum**, vol. 157, p. 291-298, 2018.

HAO, P. P.; NI, J. R.; SUN, W. L.; HUANG, W. Determination of tertiary butylhydroquinone in edible vegetable oil by liquid chromatography / ion trap mass spectrometry. **Food Chemistry**. v. 105, p. 1732 – 1737, 2007.

HATAM, E. G.; GHOBADI, N.; Effect of deposition temperature on structural, optical properties and configuration of CdSe nanocrystalline thin films deposited by chemical bath deposition. **Mater. Sci. Semicond. Process**, v. 43, p. 177 –181, 2016.

HUA, R.; HAO, N.; LU, J.; QIAN, J.; LIU, Q.; LI, H.; WANG, K. A sensitive Potentiometric resolved ratiometric Photoelectrochemical aptasensor for Escherichia coli detection fabricated with non-metallic nanomaterials, **Biosensors and Bioelectronics**, volume 106, p. 57-63, 2018.

JANA, A.; HAZRA, M. & DATTA, J. Periodic voltammetry as a successful technique to synthesize CdSe semiconductor films for photoelectrochemical application. **J. Solid State Electrochem.**, v. 21, p. 3083–3091, 2017.

PLAZA, J. L.; MARTINEZ, O.; RUBIO, S.; HORTELANO, V.; DIEGUEZ, E. Growth of CdS and CdTe films by near space vapor sublimation using SiC resistive elements. **Crys Eng Comm.** v. 15, p. 2314 – 2318, 2013.

JUNG, W.; HAN, J.; CHOI, J. W.; AHN, C. H. **Microelectron. Eng.** v. 132, p. 46-57, 2015.

KAMBLE, A. S.; PATIL, V. L.; SINHA, B. B.; VANALAKA, S. A.; DHERE, S. L.; KALE, S. S.; PATIL, P. S.; KIM, J. H. Influence of surfactants on electrochemical growth of CdSe nanostructures and their photoelectrochemical performance. **J. Solid State Electrochem.**, v. 21, p.2649–2653, 2017.

KASHANIAN, S.; DOLATABADI, J. E. N. DNA binding studies of 2-tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive. **Food Chemistry**, vol. 116, n. 3, p. 743-747, 2009.

KIM, S. H., HAN, W. K.; LEE, J. H. Electrochemical characterization of CdSe and CdTe thin films using cyclic voltammetry, **Current Applied Physics**, v.10, Issue 3, p. S481-S483, Supplement, 2010.

KAUR, J.; TRIPATHI, S. K. Pb dopant induced changes in structural, optical and electrical properties of CdSe thin films. **J. Alloy. Compd.**, vol. 622, p. 953-959, 2015.

KOWALIK, R.; KAZIMIERCZARK, H.; ŻABIŃSKI, P. Electrodeposition of cadmium selenide. **Materials Science in Semiconductor Processing.** v. 50, p.43-48, 2016.

KUMAR, K.; KIM, A. H. **Deep, Biosens. Bioelectron.**, v. 70, p. 469-481, 2015.

LI, J.; BI, Y.; SUN, S.; PENG, D. Simultaneous analysis of tert-butylhydroquinone, tert-butylquinone, butylated hydroxytoluene, 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole, alpha-tocopherol, gamma-tocopherol and delta-tocopherol in edible oils by chromatography high-performance liquid in normal phase. **Food Chemistry**, v. 234, p. 205 – 211, 2017.

LIN, X.; NI, Y.; KOKOT, S. Glassy carbon electrodes modified with gold nanoparticles for the simultaneous determination of three dietary antioxidants. **Analytica Chimica Acta**, v. 765, p. 54 - 62, 2017.

LIU, D.; ZHENG, Z.; WANG, C.; YIN, Y.; LIU, S.; YANG, B.; JIANG, Z. CdTe Quantum Dots Encapsulated ZnO Nanorods for Highly Efficient Photoelectrochemical Degradation of Phenols. **Phys. Chem. C**, v. 11, n.50, p. 26529–26537, 2013.

MA, C.; WANG, Z. L. **Adv. Mater.** vol. 17, p. 2635, 2005.

MALASHCHONAK, M. V.; STRELTSOV, E. A.; MAZANIK, A.; KULAK, A.; DERGACHEVA, M.; URAZOV, K.; PILKO, V. Size-dependent photocurrent exchange in CdSe quantum films deposited in a chemical bath. **J. Solid State Electrochem.**, v. 21, p. 905 – 913, 2017.

MASUCHI, M. H.; COLEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantification of TBHQ (tert butyl hydroquinone) and oxidative stability evaluation of commercial sunflower oils. **Quimica Nova**, v. 31(5), p.1053-1057. 2008.

MENDES, A.; LOPES, T; ANDRADE, L.; RIBEIRO, H. A. Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 20, 2010.

MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z. X.; TANG, J.; Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. **Energy Environ. Sci.**, v.8, p.731, 2015.

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

MURPHY, C. J.; COFFER, J. L., Quantum Dots: A Primer, Focal Point, v. 56, n.1, p.16-27, 2002.

NAHID, S.; MAGHSUDI, M.; KIANI, Z.; POURFOULAD, M. Multispectroscopic studies on the interaction of 2-tert-butylhydroquinone (TBHQ), a food additive, with bovine serum albumin. **Food Chemistry**, vol. 124, n. 3, p. 1063-1068, 2011.

NETO, S. Y.; LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S. Development of a photoelectrochemical sensor for detection of TBHQ antioxidant based on LiTCNE-TiO₂ composite under visible LED light. **Electrochem. Comm.**, v. 62, p. 1-4, 2016.

NEVEN, L.; SHANMUGAM, S. T.; TRASHIN, V. R. S.; SLEEGERS, N.; GORUN, S. M.; CARRIÓN, E. N.; WAEL, K. E. D. Optimized photoelectrochemical detection of essential drugs containing phenolic groups. **Anal. Chem.**, v.91, ed.15, p. 9962-9969, 2019.

NG, K. L.; TAN, G. H.; KHOR, S. M. Graphite nanocomposites sensor for multiplex detection of antioxidants in food. **Food Chemistry**, vol. 237. p. 917-920, 2017.

NING, X.; HUANG, J.; LI, S.; LI, L.; GU, Y.; LI, X.; KIM, B. H. Influence of nanobranched growth on photoelectrochemical performance of TiO₂ nanotree arrays films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 94, p. 156-163, 2019.

OKSUZOGLU, F.; GUBUR, H. M.; HAVARE, A. K.; OZMEN, S. I.; UNAL, M.; TOZLU, C. Structural properties of cadmium selenide nanowires prepared by chemical bath deposition for the electrical and photosensitive characteristics of the p-Si/CdSe heterojunction. **Journal of Photonics for Energy**, vol. 10 (2), p. 025502-025502, 2020.

OKUBO, T.; NAGAI, F.; USHIYAMA, K.; KANO, I. Contribution of oxygen radicals to DNA cleavage by quinone compounds derived from phenolic antioxidants, tert-butylhydroquinone and 2,5-di-tert-butylhydroquinone. **Toxicology Letter**, V. 90, p. 11-18, 1997.

OLIVEIRA, R. **Eletródos de óxido de estanho dopado com flúor modificados por eletrodeposição direta de ouro: preparação, caracterização e aplicação como sensores eletroquímicos**. Tese de Doutorado (Doutorado em Química). Alfenas/MG, 2016. 116 f.

ORDÓÑEZ, J. A. *et al.* **Tecnologia de alimentos: componentes de alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005.

WANG, P.; HAN, C.; ZHOU, F.; LU, J.; HAN, X.; WANG, Z. Electrochemical determination of tert-butylhydroquinone and butylated hydroxyanisole at the graphene interface supported by choline-functionalized film. **Sensors and Actuators B**, v. 224, p. 885 – 891, 2016.

PENNER, R. M.; XING, W.; KUNG, S.; VEER, W. E. V.; YAN, W.; AYVAZIAN, T.; KIN, Y. J. High-Throughput Fabrication of Photoconductors with High Detectivity, Photosensitivity, and Bandwidth. **ACS Nano**, vol. 6(6), p. 5627-5634, 2012.

RIBEIRO, G. A. C. **Aplicação de sistemas de análise por injeção em batelada com detecção eletroanalítica para determinação de substâncias bioativas**. 2010. 144f. Tese (Doutorado em química) – Programa de Pós- graduação em Rede – Rede de biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/CCBS, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís – MA, 2019.

ROSA, E. D. L.; MORA-SERÓ, I.; BENÍTEZ, A. M.; PASARÁN, A. C.; OLIVA, J.; LUKE, T. T.; ESPARZA, D. Enhancement of Efficiency in Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on CdS/CdSe/CdSeTe Heterostructure by Improving the Light Absorption in the VIS-NIR Region. **Electrochemical acta**, v. 247, p. 899-909, 2017.

ROSSETTO, L. T. **Dispositivo para análise e caracterização de materiais semicondutores utilizados como sensores de gás**. 2021. 137f. **Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**, Porto Alegre, RS, 2021.

RUSSAK, M. A.; REICHMAN, J.; WITZKE, H.; DEB, S. K.; CHEN, S. N. Thin Film CdSe Photoanodes for Electrochemical Photovoltaic Cells. **The Electrochemical Society Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, p.725 1980.

RYU, K. The characteristics of performance and exhaust emission of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants. **Bioresouce Technology**, v. 101, p. 578-582, 2010.

SANTOS, E. R. **Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes**. 2009. 219p. Tese de Doutorado (Engenharia elétrica). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SAILOR, M. J.; KRESSIN, A. M.; DOAN, V. V.; KLEIN, J. D. Synthesis of Stoichiometric Cadmium Selenide Films via Sequential Monolayer Electrodeposition. **Chem. Mater.**, vol. 3, p. 1015-1020, 1991.

SABRI, H.; SALER, S.; ZYOUD, A.; ABDEL-RAHMAN, N. N.; SAADEDDIN, I.; CAMPET, G.; PARK, D.; FAROUM, M.; HILAL, H. S. Enhancement of CdSe film electrode PEC characteristics by metalloporphyrin/polysiloxane matrices. **Electrochimica Acta**, volume 136, p. 138-145, 2014.

SARKAR, R.; SARKAR, S.; PRAMANIK A.; SARKAR, P.; SOUGATA, P. Isoelectronically doped CdSe/Te nanoalloys as alternative solar cell materials: insight from computational analysis. **RSC Adv.**, v. 6, p. 86494-86501, 2016.

SCHAUMLÖFFEL, L. S.; DAMBROS, J. W. V.; FERNANDES, P. R. B.; GUTTERRES, M.; PIATNICKI, C. M. S.; Direct and simultaneous determination of four phenolic antioxidants in biodiesel using differential pulse voltammetry assisted by artificial neural networks and variable selection by decision trees. **Fuel**, vol. 236, p. 803-810, 2019.

SHAHABADI, N.; MAGHSUDI, M.; KIANI, Z.; POURFOULAD, M. Multispectroscopic studies on the interaction of 2-tert-butylhydroquinone (TBHQ), a food additive, with bovine serum albumin. **Food Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 1063-1068, 2011.

SHAHIDI, F.; JANITHA. P. K.; WANASUNDARA P. D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.32(1), p. 67-103, 1992.

SILVA, D. C. S. **Síntese e caracterização de heteroestruturas de Ag_2MoO_4 e ZnO e investigação da sinergia nas propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes.** Dissertação (mestrado em química). Catalão/GO, 2017, 76 f.

ŠIMURDA, M.; NĚMEC, P.; TROJÁNEK, F.; MALÝ, P.; MIYOSHI, T.; KASATANI, K. Single-step light-assisted patterning of photonic properties of chemical-bath-deposited CdSe nanocrystalline films. **Thin Solid Films**. v. 480, p. 457-461, 2005.

SOARES, L.; ALVES, A. Photocatalytic properties of TiO_2 and TiO_2/WO_3 films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. **Materials Letters**. Vol. 211, p. 339-342, 2018.

SOUSA, K. A. P.; LIMA, F. M. R.; MONTEIRO, T.O., *et al.* Amperometric photo sensor based on acridine orange/ TiO_2 for the determination of chlorogenic acid in food samples. **Food Anal. Methods**, v. 11, p.2731–2741, 2018.

SOUZA, D.; MACHADO S. A. S.; AVACA, L. A. **Quim. Nova**. v.26, p. 81, 2003.

SREEDEVI, P. D.; VIDYA, R.; RAVINDRAN, P. Earth-abundant nontoxic direct band gap semiconductors for photovoltaic applications by ab-initio simulations. **Solar Energy**, v. 190, p.350-360, 2019.

TANG, H.; de GUZMAN, R. C.; K. SIMON-NG, K.; SALLEY, S. O. Effect of Antioxidants on the Storage Stability of Soybean-Oil-Based Biodiesel. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2028-2033, 2010.

TIVERON, A. P. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.** 2010, 106p. Dissertação de mestrado. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2010.

TORMIN, T. F.; CUNHA, R. R.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. **Talanta**, v. 99, p. 527-531, 2012.

RAUT, V. S.; LOKHANDE, C. D.; KILLEDAR, V. V. Photoelectrochemical studies on electrodeposited indium doped CdSe thin films using aqueous bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 788, p. 137-143, 2017.

WANG, G.; XU, J.; CHEN, H. Progress in the studies of photoelectrochemical sensors. **Science In China Series B: Chemistry**, v. 52, n. 11, p.1789-1800, 2009.

WANG, J.; YUD, X.; ZHU, W.; MA, S.; YU, S.; ZHANG, Y.; WANG, J.; WANG, Y.; ZHANG, D. Highly Sensitive and Selective Determination of Tertiary Butylhydroquinone in Edible Oils by Competitive Reaction Induced "On-Off-On" Fluorescent Switch J. Agric. **Food Chemistry**, v.64, n.3, p. 706-713, 2016.

WANG, K. *et al.* Ultrasensitive photoelectrochemical sensing of nicotinamide adenine dinucleotide based on graphene-TiO₂ nanohybrids under visible irradiation. **Analytica Chimica Acta**, v. 745, p.131-136, 2012.

WANG, S.; MANI, V.; INCI, F.; de LIBERO, G.; SINGHAL, A.; DEMIRCI, U. **Adv Drug Deliv. Rev.** v., 78, p. 105-117, 2014.

WANG, W.; SUN, C.; MAO, L.; MA, P.; LIU, F.; YANG, J.; GAO, Y. The biological activities, chemical stability, metabolism and delivery systems of quercetin: A review. **Trends in Food Science & Technol**, v. 56, p. 21-38, 2016.

WANG, Y.; CAO, W.; YIN, C.; ZHUANG, Q.; NI, Y. Nonenzymatic Amperometric Sensor for Nitrite Detection Based on a Nanocomposite Consisting of Nickel Hydroxide and Reduced Graphene Oxide. **Electroanalysis**, v. 30, p. 2916, 2018.

WANG, Z.; YANG, F.; ZHENG, H.; QIN, X.; LUO, J.; LI, Y.; XIAO, D. **Analyst**, v. 139, p. 3622-3628, 2014.

WU, H.; TAN, H. L.; TOE, C. Y.; SCOTT, J.; WANG, L.; AMAL, R.; NG, Y. H. Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems: Similarities and differences. **Adv. Mater.** v. 32, p. 1904717, 2020.

XIE, M.; SHEN, M.; LI, C.; JIA, H.; SHEN, M.; WANG, Y.; NIE, S.; CHEN, Y.; ZHOU, Y.; WANG, Y. Antioxidants Inhibit Formation of 3-Monochloropropane-1,2-

diol Esters in Model Reactions. **J. Agric. Food Chemistry**, v.63, n. 44, p. 9850-9854, 2015.

YADAV, A. A.; BAROTE, M. A.; MASUMDAR, E. U. Photoelectrochemical properties of spray deposited n-CdSe thin films. **Solar Energy**. Volume 84, n.5, p.763-770, 2010.

YANG, B.; KONG, W.; ZHANG, X.; GUO, T.; HE, G.; LIU, H.; ZHANG, S. TiO₂@PCN core-shell nanoarrays decorated with Au nanoparticles for enhanced photoelectrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 376, p. 138036, 2021.

YU, X.; LIU L.; YANG, Q.; ZHU, W.; ZHANG, W.; WANG-T, J. O.; YOKOYAMA, Y.; KANO, K.; KANO, I. Cell death induced by the phenolic antioxidant tert-butylhydroquinone and its metabolite tertbutylquinone in U937 human monocytic leukemia cells. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 679 – 688, 2003.

YUE X.; LUO, X.; ZHOU, Z.; BAI, Y. Selective electrochemical determination of tertiary butylhydroquinone in edible oils based on an in-situ assembly molecularly imprinted polymer sensor, **Food Chemistry**, v. 289, p.84-94, 2019.

YUSA, V.; MILLET, M.; COSCOLLA, C.; ROCA, M. **Anal. Chim. Acta**, v. 891, 12 p.15-31, 2015.

ZHAO-XIA, Z.; CHANG-ZHI, Z. Progress of photoelectrochemical analysis and sensors. **Chinese journal of analytical chemistry**, v. 41, n.3, p. 436-444, 2013.