



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**



GREICY KELLY CERQUEIRA CALDAS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMAS
FOTOELETROQUÍMICAS À BASE DE TANTALATO DE SÓDIO (NaTaO_3) e
TANTALATO DE CÁLCIO E BISMUTO ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE IMUNOSSENSORES APLICÁVEIS PARA A
DETECÇÃO DA TROPONINA I (cTnI)**

Imperatriz- Ma

2023

GREICY KELLY CERQUEIRA CALDAS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMAS
FOTOELETROQUÍMICAS À BASE DE TANTALATO DE SÓDIO (NaTaO_3) e
TANTALATO DE CÁLCIO E BISMUTO ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE IMUNOSSENSORES APLICÁVEIS PARA A
DETECÇÃO DA TROPONINA I (cTnI)**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências dos Materiais.

Área de Concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Flávio Santos Damos

Imperatriz – MA

2023

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

Cerqueira Caldas, Greicy Kelly.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMAS
FOTOELETROQUÍMICAS À BASE DE TANTALATO DE SÓDIO NaTaO_3 e
TANTALATO DE CÁLCIO E BISMUTO $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE IMUNOSSENSORES APLICÁVEIS PARA A
DETECÇÃO DA TROPONINA I cTnI / Greicy Kelly Cerqueira
Caldas. - 2023.

154 p.

Orientador(a): Flávio Santos Damos.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência
dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão,
Imperatriz, 2023.

1. $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. 2. Imunossensoreres
fotoeletroquímicos. 3. Materiais cerâmicos. 4. NaTaO_3 .
5. Troponina I. I. Santos Damos, Flávio. II. Título.

BANCA EXAMINADORA

GREICY KELLY CERQUEIRA CALDAS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMAS
FOTOELETROQUÍMICAS À BASE DE TANTALATO DE SÓDIO (NaTaO_3) e
TANTALATO DE CÁLCIO E BISMUTO ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE IMUNOSSENSORES APLICÁVEIS PARA A
DETECÇÃO DA TROPONINA I (cTnI)**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências dos Materiais.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORES

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter
Universidade Federal Uberlândia– UFU

Prof. Dr. Dênio Emanuel Pires Souto
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Prof. Dr. Flávio Santos Damos/Presidente
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

*Dedico este trabalho ao meu Deus. As
minhas sobrinhas Lorena Oliveira e Laís
Eloah e ao meu sobrinho Laerte Asafe.*

AGRADECIMENTO

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

Agradeço a minha mãe Eliete Santos e ao meu pai Antônio Santos que me ensinaram a importância de ir atrás dos sonhos e me encorajaram todo o momento. Agradeço as minhas irmãs Grasielle e Gabrielle e ao meu irmão Elias pelo apoio, cuidado e incentivo.

Agradeço ao meu esposo Paulo Henrique, uma pessoa incrível que se fez presente durante todos os momentos não me deixando desistir.

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Flávio Santos Damos. Uma pessoa importante nessa conquista. Obrigada pelo acolhimento, por toda orientação, pelos conhecimentos compartilhados, pela paciência, compreensão e dedicação durante toda a trajetória acadêmica. És um excelente orientador.

Agradeço a professora Dra. Rita de Cássia Silva Luz, pelo acolhimento, pelas contribuições nos artigos publicados e pela cordialidade.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), por todo incentivo, cooperação, paciência e carinho.

Aos professores do PPGCM pela contribuição na minha formação.

Aos alunos do PPGCM pela receptividade e companheirismo.

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

Agradeço ao centro de Microscopia da UNICAMP.

Agradeço a Central Analítica (UFMA) pelas análises de FTIR.

Agradeço ao laboratório de bionalítica.

Aos laboratórios LEVI e CeMAT da UFMA pelas análises de Raman e DRX respectivamente.

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

O meu muito obrigada!

“Se alguém tem falta de sabedoria, peça-a a Deus com fé, sem duvidar, porque o que duvida é semelhante à onda do mar, levada e agitada pelo vento.”

(Tiago 1:5,6)

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidas duas plataformas fotoeletroquímicas baseadas em materiais cerâmicos, especificamente tantalato de sódio (NaTaO_3) e tantalato de cálcio e bismuto ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$), para detecção do biomarcador troponina cardíaca I (cTnI) em amostras de soro humano. A primeira plataforma foi formada por NaTaO_3 dopado com bismuto ($\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$) sensibilizada com nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre (S-g- C_3N_4) e oxiodeto de bismuto (BiOI). A segunda plataforma foi construída com base em $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e sensibilizada com oxiodetos de bismuto (BiOI/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$). Ambas as plataformas foram utilizadas para imunodeteção fotoeletroquímica com polarização do eletrodo de trabalho em zero volts em relação ao eletrodo de referência para detecção do biomarcador troponina cardíaca I (cTnI). As características espectroscópicas, estruturais, morfológicas e composicionais dos materiais fotoeletroquímicos (PEC) foram avaliados por espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). Os efeitos dos fótons na resistência à transferência de carga nas plataformas fotoeletroquímicas foram investigados pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) sob a incidência e ausência de luz proveniente de uma lâmpada LED. Ambas as plataformas foram incubadas com anticorpos de cTnI (anti-cTnI) e nomeados como FTO/ $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)S-g-C}_3\text{N}_4$ /BiOI/anti-cTnI e FTO/ $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ / $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ /BiOI/anti-cTnI. O imunossensor FTO/ $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)S-g-C}_3\text{N}_4$ /BiOI/anti-cTnI apresentou uma resposta linear na faixa de concentração de $0,001\text{-}50\text{ ng mL}^{-1}$, com um limite de detecção de $0,1\text{ pg mL}^{-1}$ para o biomarcador cTnI. O imunossensor FTO/ $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ / $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ /BiOI/anti-cTnI apresentou faixa linear de $0,001\text{-}200\text{ ng mL}^{-1}$, com limites de detecção de $0,17\text{ pg mL}^{-1}$. Os imunossensores foram aplicados em amostra de soro humano e apresentaram valores de recuperação entre 95,6 a 108%. Os dois imunossensores apresentaram seletividade frente às várias espécies interferentes encontradas em amostra de soro humano.

Palavras-chave: NaTaO_3 ; $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$; materiais cerâmicos; imunossensores; fotoeletroquímica; troponina I.

ABSTRACT

In this work, two photoelectrochemical platforms based on ceramic materials specifically sodium tantalate (NaTaO_3) and calcium tantalate and bismuth ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$), for detection of the cardiac troponin I (cTnI) biomarker in Human serum samples were development. The first platform was formed by bismuth-doped NaTaO_3 ($\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$) sensitized with sulfur-doped graphitic carbon nitride (S-g- C_3N_4) and bismuth iodide oxide (BiOI). The second platform was built based on $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and sensitized with bismuth oxyiodides ($\text{BiOI/Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$). Both platforms were used for zero-biased photoelectrochemical immunosensing of cardiac troponin I (cTnI) biomarker. The spectroscopic, structural, morphological, and compositional characteristics of the photoelectrochemical (PEC) materials were evaluated by Raman and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed under the incidence and absence of light to investigate the effects of photons on the charge transfer resistance of the photoelectrochemical platform. Both platforms were incubated with cTnI binding (anti-cTnI) and named as anti-cTnI/BiOI/S-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi-NaTaO}_3/\text{FTO}$ and anti-cTnI/BiOI/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{FTO}$ immunosensors. cTnI for detection of the cTnI biomarker. The anti-cTnI/BiOI/S-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi-NaTaO}_3/\text{FTO}$ immunosensor showed a linear response in the concentration range of $0.001\text{-}50\text{ ng mL}^{-1}$, with a detection limit of 0.1 pg mL^{-1} for the cTnI biomarker. The anti-cTnI/BiOI/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{FTO}$ immunosensor showed linear ranges of $0.001\text{-}200\text{ ng mL}^{-1}$, with detection limits of $0,17\text{ pg mL}^{-1}$. The immunosensors applied to a human serum sample showed recovery values between 95,6 and 108%. The two immunosensors showed selectivity against interfering species found in human serum samples.

Keywords: NaTaO_3 ; $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$; ceramic materials; immunosensors; photoelectrochemical; troponin I.

LISTA DE ABREVIATURAS

IAM	Infarto Agudo do Miorcádio
cTnT	Troponina T
cTnI	Troponina I
cTnC	Troponina C
NTO	Tantalato de Sódio
CBTO	Tantalato de Cálcio e Bismuto
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
eBC^- / hBV^+	Par elétron/lacuna
E_g	<i>Band gap</i>
E_{apl}	Potencial Aplicado
DCV	Doenças Cardiovasculares
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor

FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
LD	Limite de Detecção
LED	Diodo Emissor de Luz
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TF	Tampão Fosfato
PECs	Sistemas Fotoeletroquímicos

LISTA DE EQUAÇÕES

t = $\frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ (1)..... 27

$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$ (2)..... 33

$I(\mu A) = a + b \times [\log C \text{ (ng/mL)}]$ (3)..... 71

$\tau_e = 1/(2\pi f_{max})$ (4)..... 83

LISTA DE FIGURA

Figura 1. Cella unitária de uma estrutura perovskita ideal (A) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (B).....	25
Figura 2. Estrutura do tipo Aurivillius para diferentes números de camadas de pseudo-perovskita.	26
Figura 3. Estrutura cristalina perovskita do NaTaO_3 simples (A), e sua estrutura tridimensional (B).....	28
Figura 4. Estrutura do tipo Aurivillius de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	29
Figura 5. Diagrama de fase NaCl-KCl.	31
Figura 6. Esquema do fenômeno de difração de raios-X.	33
Figura 7. Modos vibracionais de moléculas poliatômicas.....	35
Figura 8. Representação do espalhamento da radiação eletromagnética: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico Stokes e espalhamento inelástico anti-Stoke.	36
Figura 9. Bandas eletrônicas e formação do par $eBC - / hBV +$ em um semicondutor.....	41
Figura 10. Ilustração dos processos fotoeletroquímicos envolvidos em sistemas PEC: A) Fotocorrente anódica e B) Fotocorrente catódica.....	42
Figura 11. Representação esquemática de um imunossensor eletroquímico.....	49
Figura 12. Representação esquemática da síntese de NaTaO_3	56
Figura 13. Etapas de preparação do material completo: A) materiais macerados; B) com 30 mL de água; C) em processo de agitação; D) em repouso; E) após 2h na estufa; F) macerado.....	58
Figura 14. Representação esquemática da síntese de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	59
Figura 15. Etapas de preparação do material completo: A) materiais macerados; B) formação da pasta preta; C) em processo de agitação; D) em repouso; E) na estufa 80 °C/1h; F) na mufla 400 °C/2h.	60
Figura 16. Preparo das plataformas de $\text{FTO}/\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ e $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$	61
Figura 17: Eletrodeposição do fotocátodo CuBi_2O_4	62
Figura 18. Esquema ilustrativo da construção da plataforma $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}/\text{anti-cTnI}$ e $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$	64
Figura 19. Microscopia Eletrônica de Varredura Quanta 250.....	65
Figura 20. Difratorômetro de Raio-X.	66
Figura 21. Espectrômetro Raman triplo Horiba-Jobin-Yvo.	67
Figura 22. Espectrofotômetro Shimadzu FT-IR Prestige-21.	67
Figura 23. Potenciostato/Galvanostato utilizado para as medidas de EIE e fotoeletroquímicas.	68
Figura 24. Ilustração das células fotoeletroquímicas	69
Figura 25. Ilustração do preparo da amostra de soro humano.....	73

Figura 26. Padrões de DRX para material sintetizado NaTaO ₃ e NaTaO ₃ dopado com bismuto	74
Figura 27. Estudo de fotocorrente das amostras NaTaO ₃ puro (amperograma preto), NaTaO ₃ -Bi(W) (amperograma vermelho), NaTaO ₃ -Bi(X) (amperograma azul) e NaTaO ₃ -Bi(Y) (amperograma rosa) em solução de 0,1 mol L ⁻¹ de TF na presença de 5 mmol TBHQ em E _{apl} =0 V.	75
Figura 28. Espectro Raman dos compósitos de NaTaO ₃ e NaTaO ₃ -Bi(W).	76
Figura 29. Padrões DRX de NaTaO ₃ -Bi(W), BiOI, S-g-C ₃ N ₄ e NaTaO ₃ -Bi(W)/ S-g-C ₃ N ₄ /BiOI.	77
Figura 30. Espectros de FTIR de S-g-C ₃ N ₄ , BiOI, NaTaO ₃ -Bi(W) e NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI.	78
Figura 31. Imagens MEV para a perovskita NaTaO ₃ -Bi(W) (A) para o compósito NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI (B). Mapeamento elementar de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (C) e espectro EDS para uma amostra do compósito NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI (D).	80
Figura 32. Gráfico de Nyquist para FTO/NaTaO ₃ , FTO/S-g-C ₃ N ₄ , FTO/BiOI e FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz e sob incidência de luz.	81
Figura 33. Gráfico de Nyquist para FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz e sob incidência e ausência de luz.	82
Figura 34. Gráficos de fase de Bode para FTO/NaTaO ₃ -Bi(W), FTO/S-g-C ₃ N ₄ , FTO/BiOI FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz e incidência de luz.	82
Figura 35. Fotocorrentes obtidas para o FTO modificado com NaTaO ₃ -Bi(W), S-g-C ₃ N ₄ , BiOI e NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ em TF 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7) sob um potencial aplicado de 0,0 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) sob iluminação intermitente da luz LED.	84
Figura 36. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em diferentes soluções tampão: TF (amperograma preto), BR (amperograma rosa) e HEPES (amperograma azul). Todos os testes foram realizados em 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ sob E _{aplic.} = 0 V.	85
Figura 37. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em diferentes pH na presença de 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7) sob E _{apl.} = 0 V vs. Ag/AgCl(sat).	86
Figura 38. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em diferentes potenciais (-0,3 V-0,0 V) na presença de 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7).	87
Figura 39. (A) Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI em diferentes concentrações de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7).(B) Gráfico da [TBHQ]/mmol L ⁻¹ vs fotocorrente para o eletrodo.	88
Figura 40. (A) Amperogramas obtidos em TBHQ após incubação da plataforma FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI com diferentes concentrações de anticorpo anti-	

cTnI. (B) Fotocorrentes obtidas após incubação da plataforma FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI com diferentes concentrações de anticorpo anti-cTnI.....	89
Figura 41. (A) Resposta fotocorrente para imunossensor FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI/anti-cTnI para branco (amperograma preto) e após incubação em diferentes concentrações do biomarcador cTnI. Inserção da Fig. 41 (B): Curva analítica para detecção de biomarcador cTnI com a plataforma imunossensor FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI/anti-cTnI. Medições realizadas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ. E _{appl.} = 0,0 V vs Ag/AgCl _(KCl_{sat}) . Tempo de incubação = 10 min.....	91
Figura 42. Representação esquemática proposta para a detecção do biomarcador cTnI com o imunossensor FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI/anti-cTnI.....	92
Figura 43. Resposta fotocorrente para imunossensor FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI /anti-cTnI após 12 medidas sussecivas de irradiação on/off de luz LED por 500 s. Medições realizadas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ. E _{apl} = 0,0 V vs Ag/AgCl _(KCl_{sat}) . Tempo de incubação = 10 min.....	93
Figura 44. Estudo das espécies de interferentes em porcentagem de inibição da resposta do imunossensor FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI/anti-cTnI após incubação com 20 ng mL ⁻¹ de: BSA, PCR, Mb e cTnI. Medições realizadas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L ⁻¹ de TBHQ. E _{apl.} = 0,0 V vs Ag/AgCl _(KCl_{sat}) . Tempo de incubação = 10 min.	94
Figura 45. Padrões de DRX do CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ e BiOI.....	97
Figura 46. Padrões de DRX de (A) Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I, (B) CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I e (c) CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI.....	98
Figura 47. Imagens SEV (A) e espectro EDS (B) para o compósito CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI. (C-H) Mapeamento elementar de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia para uma amostra do compósito CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI.....	100
Figura 48. Espectro de Raman CuBi ₂ O ₄	101
Figura 49. Diagrama de Nyquist obtido para: (A) FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ , FTO/Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I, FTO/BiOI e FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI em tampão HEPES 0,1 mol L ⁻¹ contendo 10 mmol L ⁻¹ de TBHQ sob a incidência de luz. (B) Figura inserida referente ao diagrama de Nyquist para FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI na presença e ausência de luz.	102
Figura 50. Fotocorrentes obtidas para o FTO modificado com CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ , BiOI, Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I e CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI em 10 mmol L ⁻¹ de TBHQ em tampão HEPES 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7), E _{apl} 0,0 V vs Ag/AgCl _(KCl Sat.)	103
Figura 51. Efeitos de parâmetros experimentais na fotocorrente do fotoeletrodo FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI para TBHQ 10 mmol L ⁻¹ : (A) tipo de solução tampão (pH 7,0 e 0,1 mol L ⁻¹) e (B) pH.	104
Figura 52. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI em diferentes potenciais na presença de 10 mmol L ⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7).	106
Figura 53. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI em diferentes concentrações de TBHQ em	

tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH=7). (B) Gráfico da [TBHQ]/mmol L ⁻¹ vs fotocorrente para o eletrodo e os desvios padrão.	107
Figura 54. Amperogramas obtidos em TBHQ após incubação da plataforma FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI com diferentes concentrações de anticorpo anti-cTnI.....	108
Figura 55. Resposta de fotocorrente para imunossensor FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI/anti-cTnI em diferentes concentrações do biomarcador cTnI. (A) célula eletroquímica de três eletrodos. (B) Curva analítica para detecção do biomarcador cTnI usando a célula eletroquímica de três eletrodos. (C) Resposta fotocorrente para em uma célula eletroquímica de dois eletrodos. (D) Curva analítica para detecção do biomarcador cTnI usando a célula eletroquímica de dois eletrodos. Medições realizadas em solução de HEPES 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) contendo 10 mmol L ⁻¹ TBHQ. E _{appl.} = 0,0 V vs Ag/AgCl _(KCl_{sat}) . Tempo de incubação = 10 min..	109
Figura 56. Representação esquemática proposta para a detecção do biomarcador cTnI com o imunossensor FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI/anti-cTnI (A) célula fotoeletroquímica com três eletrodos (B) célula fotoeletroquímica com dois eletrodos.	111
Figura 57. Estudo do efeito de espécies interferentes sobre a resposta do imunossensor. Resposta do FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI/anti-cTnI com 20 ng mL ⁻¹ de BSA, PCR, Mb e PSA e 10 ng mL ⁻¹ de cTnI. Experimentos realizados em solução 0,1 mol L ⁻¹ de solução tampão HEPES contendo 10 mmol L ⁻¹ de TBHQ, sob E _{appl.} = 0,0 V e t _{inc.} = 10 min.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações dos reagentes utilizados	54
Tabela 2. Concentração de bismuto na dopagem de NaTaO ₃	57
Tabela 3. Parâmetros de simulação dos componentes do circuito equivalente	81
Tabela 4. Comparação do desempenho analítico da plataforma fotoeletroquímica para detecção de troponina I com alguns trabalhos previamente relatados.....	95
Tabela 5. Valores de recuperação para detecção de cTnI em amostras de soro humano usando o imunossensor FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI/anti-cTnI.	96
Tabela 6. Comparação do desempenho analítico da plataforma fotoeletroquímica para detecção de troponina I com alguns trabalhos previamente relatados.....	114
Tabela 7. Valores de recuperação para detecção de cTnI em amostras de soro humano usando o imunossensor FTO/CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₅ O ₇ I/BiOI/anti-cTnI.....	115

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 Materiais cerâmicos	24
2.1.1 Estruturas Perovskitas / Pseudoperovskitas	25
2.2.2 Materiais cerâmicos: NaTaO_3 e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	27
2.2.3 NaTaO_3 e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e seus métodos de sínteses	29
2.2 Técnicas de caracterização dos materiais	32
2.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	32
2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	34
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	35
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	37
2.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	38
2.3 Sistemas Fotoeletroquímicos (PECs).....	39
2.3.1 Materiais Semicondutores Fotoativos.....	43
2.3.2 Bismuto(Bi).....	45
2.3.3 Nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre (S-g- C_3N_4).....	45
2.3.4 Oxiiodetos de Bismuto ($\text{BiOI}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$).....	47
2.3.5 Bismutato de cobre (CuBi_2O_4)	47
2.4 Imunossensores fotoeletroquímicos.....	48
2.4.1 Infarto Agudo do Miocárdio (IAM) e a cTnI.....	50
3. OBJETIVOS	53
3.1. Objetivo Geral:	53
3.2. Objetivos Específicos:	53
4. METODOLOGIA.....	54
4.1 Materiais e Soluções	54
4.1.1 Materiais	54
4.1.2 Preparo das Soluções Tampão.....	55
4.2 Sínteses dos Materiais que compõem os Imunossensores	55
4.2.1 Tantalato de sódio dopado com bismuto ($\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$).....	55
4.2.2 Modificação do tantalato de sódio dopado com bismuto combinado com nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre e com oxiiodeto de bismuto ($\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$)	57

4.2.3 Tantalato Cálcio e Bismuto ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) combinado com oxiidetos de bismutos.....	58
4.2.4 Tantalato de cálcio e bismuto com oxiidetos de bismutos	59
4.3 Modificações das Plataformas de $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(X)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$ e $\text{FTO/CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{/Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{/Bi}_5\text{O}_7\text{I/BiOI}$	61
4.4 Preparação do fotocátodo de CuBi_2O_4	62
4.5 Preparação do eletrodo com anticorpo (anti-cTnI) e antígeno (cTnI)	63
4.6 Caracterizações Morfológicas e Espectroscópicas dos materiais	64
4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	64
4.6.2 Difração de Raios X (DRX).....	65
4.6.3 Espectroscopia Raman.....	66
4.6.4 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier.....	67
4.7 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e foeletroquímicas ..	68
4.8 Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais	70
4.8.1 Solução tampão	70
4.8.2 Concentração da molécula doadora	70
4.8.3 Concentração do anticorpo (anti-cTnI)	70
4.8.4 Potencial aplicado (E_{apI})	70
4.9 Curva Analítica dos imunossensores	71
4.9.1 Estudo da repetibilidade das medidas	71
4.9.2 Teste de Interferentes	72
4.9.3 Preparação do Soro Humano e Determinação de cTnI.....	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
□ Plataforma: $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$	74
5.1 Caracterizações Morfológica, Espectroscópica e Eletroquímica dos materiais....	74
5.2 Desempenho fotoeletroquímico da plataforma de FTO modificada com $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W), S-g-C}_3\text{N}_4, \text{BiOI}$ e $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$	83
5.3 Avaliação da solução tampão, pH, concentração de TBHQ e potencial aplicado	84
5.4 Desempenho analítico do imunossensor $\text{FTO/NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI/anti-cTnI}$ empregado em uma célula foeletroquímica.....	89
5.5 Aplicação analítica do imunossensor fotoeletroquímico $\text{FTO/CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{/Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{/Bi}_5\text{O}_7\text{I/BiOI/anti-cTnI}$ em amostras de soro humano.....	96
□ Plataforma: $\text{FTO/CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{/Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{/Bi}_5\text{O}_7\text{I/BiOI}$ e $\text{FTO/CuBi}_2\text{O}_4$	97
5.6 Caracterizações Morfológica, Espectroscópicas e Eletroquímica dos materiais ..	97

5.7	Desempenho fotoeletroquímico da plataforma de FTO modificada com $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, BiOI e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$	103
5.8	Avaliação da solução tampão, pH, concentração de TBHQ e potencial aplicado	104
5.9	Desempenho analítico do imunossensor $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}/\text{anti-cTnI}$ empregado em uma célula fotoeletroquímica com três eletrodos e como fotoânodo em uma célula fotoeletroquímica com dois eletrodos	108
6.0	Aplicação analítica do imunossensor fotoeletroquímico $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}/\text{anti-cTnI}$ em amostras de soro humano	114
6.	CONCLUSÃO	116
	REFERÊNCIAS	118

1. INTRODUÇÃO

O Infarto Agudo do Miocárdio (IAM) é considerado uma das principais causas de mortalidade da população mundial. O IAM pode ser identificado por meio da alteração da quantidade de biomarcadores de necrose miocárdica (GOMES-FILHO *et al.*, 2013). Entre os biomarcadores de IAM, a troponina I (cTnI) é um importante indicador de diagnóstico e prognóstico em pacientes com sintomas de infarto uma vez que é encontrada apenas no músculo cardíaco e se destaca por sua excelente especificidade e sensibilidade para a detecção de lesão cardíaca (NEZAMI *et al.*, 2018).

O ensaio imunoenzimático (ELISA), a eletroquimioluminescência e a fluorescência tem sido empregados para a quantificação de troponinas. No entanto, apesar de serem considerados robustos e confiáveis tais procedimentos apresentam instrumentações de alto custo e etapas complexas e demoradas no processamento de amostras. Desta forma, algumas características destes métodos vão de encontro ao rápido e baixo custo diagnóstico dos marcadores associados ao IAM (PALANISAMY *et al.*, 2020; POURALI *et al.*, 2021). Nesse contexto, os imunossensores fotoeletroquímicos aparecem como um método de baixo custo para a detecção de várias espécies e uma melhor alternativa para o desenvolvimento de plataformas de diagnóstico *point of care* via miniaturização. Para tanto, é importante explorar materiais que proporcionem o desenvolvimento de imunossensores fotoeletroquímicos mais sensíveis e estáveis (SHANMUGAM *et al.*, 2016; SUPRAJA *et al.*, 2019).

As cerâmicas com estruturas do tipo perovskita vêm atraindo considerável atenção da comunidade acadêmica por apresentarem propriedades ferroelétricas, supercondutoras e piezoelétricas (JIA *et al.*, 2017). Além do mais, esses materiais têm demonstrado serem excelentes candidatos como fotocatalisadores para produção de hidrogênio, células solares e sistemas fotoeletroquímicos (SU *et al.*, 2016; ASSIREY, 2019; WANG *et al.*, 2021). Adicionalmente, tem sido relatado que materiais cerâmicos consistindo em cátions metálicos d^0 (como Ti^{IV} , Nb^V e Ta^V) e d^{10} (tais como, In^{III} e Ga^{III}) têm mostrado boa atividade fotocatalítica para a decomposição da água (SUN *et al.*, 2011).

Os fotocatalisadores heterogêneos, tais como os tantalatos (principalmente TaO_3^- e $Ta_2O_6^{2-}$), tem se mostrado hábeis para o desenvolvimento de células solares devido à peculiar supercondutividade, propriedades fotocatalíticas, capacidade de redução eletroquímica e características eletromagnéticas (ACAR *et al.*, 2014). Os tantalatos exibem alta atividade fotocatalítica tendo em vista que o Ta apresenta banda de condução

consistindo em orbitais 5d localizados em uma posição relativa mais negativa que os titanatos (Ti(3d)) no que tange sua energia e não são tóxicos (LI e ZANG, 2009; SUN *et al.*, 2011).

O método de reação mais simples para obtenção dos tantalatos é o método de reação no estado sólido realizado a partir da mistura de materiais sólidos que não reagem juntos a temperatura ambiente, necessitando, portanto, de aquecimento em temperaturas elevadas (tipicamente entre 1100-1300 °C) (LI e ZANG, 2009). Uma estratégia recente como alternativa para produzir tais materiais é o emprego do método de sais fundidos como meio reacional, visto que esses métodos podem operar em temperaturas mais baixas e em tempo mais curto de síntese. Neste sentido, o método do sal fundido se apresenta como uma proposta de método relativamente simples para preparar tantalatos como o NaTaO₃ e CaBi₂Ta₂O₉ de forma que o sal fundido é usado como meio reacional para dissolução e precipitação de reagentes (LI e ZANG, 2009; SUN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2021).

O NaTaO₃ (NTO) e o CaBi₂TaO₉ (CBTO) são materiais cerâmicos avançados importantes empregados em indústrias de alta tecnologia devido a suas excelentes propriedades ópticas, elétricas, piezoelétricas e fotocatalíticas. Esses materiais estão presentes em produtos como fibras ópticas, rolamentos de esferas cerâmicas, isoladores térmicos e sensores (SOUSA, 2018). Embora esses materiais apresentem grande atividade fotocatalítica, os seus altos valores *band gaps* (E_g) impossibilitam suas aplicações na região do visível. Portanto, a combinação destes tantalatos com outros materiais fotoativos utilizando estratégias de dopagem, heterojunções e outros métodos de sensibilização pode facilitar a sua exploração na luz “visível” por meio da adequação do *band gap* e, portanto, podem ser explorados em sensores fotoeletroquímicos (DOSCHER *et al.*, 2014; JU *et al.*, 2014).

Os sensores fotoeletroquímicos (PEC) têm se destacado como alternativa do tipo *point of care*. Estes sistemas apresentam características únicas no que diz respeito ao princípio de transdução de sinal visto que possibilitam o estímulo do sistema analítico com um sinal de origem ótica e possibilitam a detecção usando um sinal elétrico. Como resultado, tais sistemas tem como vantagem uma grande detectabilidade devido à elevada razão sinal/ruído já que a fonte de estímulo (luz) não interfere no detector (fotoeletrodo) tendo em vista que se tratam de fenômenos distintos (NETO *et al.*, 2016; SANTOS, 2019).

Os sistemas PEC aparecem como uma interessante alternativa ao desenvolvimento de imunossensores, uma vez que exploram as melhores características

das técnicas eletroquímicas e ópticas. Nessa perspectiva, os sistemas fotoeletroquímicos aparecem como um excelente sistema de transdução para o desenvolvimento de sistemas de detecção de moléculas com alta sensibilidade e baixo custo. De fato, os imunossensores fotoeletroquímicos aparecem como uma alternativa promissora para detecção de biomarcadores relacionados ao IAM, uma vez que a imobilização de antígenos e anticorpos sobre a superfície de transdutores permite o desenvolvimento de sistemas rápidos, sensíveis, e de baixo custo (RICCARDI e YAMANAKA, 2002; SANTOS, 2019). Portanto, este trabalho propõe sintetizar e caracterizar dois compósitos com estruturas baseadas em perovskitas e combiná-los a outros materiais para desenvolvimento de plataformas fotoeletroquímicas. A primeira plataforma consiste em utilizar NaTaO_3 dopado com bismuto combinado com $\text{S-g-C}_3\text{N}_4$ e BiOI . A segunda plataforma é composta de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ combinado com óxido de bismuto. Ambas as plataformas foram utilizadas na exploração das propriedades dos sistemas fotoeletroquímicos para o desenvolvimento de imunossensores aplicáveis na detecção de troponina I (cTnI) em amostra real de soro humano.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais cerâmicos

A cerâmica foi um dos primeiros materiais explorados pela humanidade em decorrência de suas várias propriedades de forma que sua importância e aplicabilidade é notável até os dias atuais. O termo cerâmico tem origem na palavra grega “keramicos” que significa matéria queimada e são normalmente sólidos inorgânicos não metálicos preparados a partir de materiais na forma de pós (RIO *et al.*, 2022; WONG-NG, 2019; FERNADES, 2022).

Os materiais cerâmicos são formados por ligações que são totalmente iônicas ou combinação de covalentes e iônicas de forma que tais materiais apresentam propriedades interessantes incluindo: isolamento térmico, boa resposta eletromagnética, resistência a corrosão e excelente estabilidade química (OTITOJU *et al.*, 2020; PELZ *et al.*, 2021). Existem dois tipos de cerâmicas: a primeira é a cerâmica tradicional, que engloba argilas usadas na fabricação de porcelanatos e louças, assim como a sílica usada em vidros (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). O segundo tipo consiste nas cerâmicas avançadas constituídas por óxidos, compostos de nitrato, carbonetos e vidro não-silicato e são exploradas em diversos campos das engenharias (ANDRASKAR *et al.*, 2022).

As cerâmicas avançadas formadas por óxidos com estruturas perovskitas se destacam pela ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade (ALKATHY *et al.*, 2022). De forma resumida, um material ferroelétrico exibe um momento de dipolo elétrico na ausência de um campo elétrico aplicado visto que no estado ferroelétrico o centro das cargas positivas do material não coincide com o centro das cargas negativas (PEREIRA, 2004; REIS, 2009). Esses materiais ferroelétricos apresentam características análogas ao comportamento elétrico dos materiais dielétricos (JUNIOR, 2008). Por sua vez, o grupo dos materiais dielétricos abrangem os piezoelétricos e piroelétricos. Os piezoelétricos se caracterizam por gerar polarização a partir de uma pressão mecânica convertendo em corrente elétrica, enquanto os piroelétricos são caracterizados por uma variação da polarização com a temperatura conhecida (PEREIRA, 2004; CARVALHO, 2016).

Os estudos de materiais cerâmicos vem favorecendo a expansão de pesquisas no ramo da tecnologia das cerâmicas e culminando no surgimento de novos materiais e várias aplicações como: sensores, transdutores, sistemas eletrônicos, computadores, automotivas e semicondutores (LIANG E DUTTA, 2001; OTITOJU *et al.*, 2020; MING

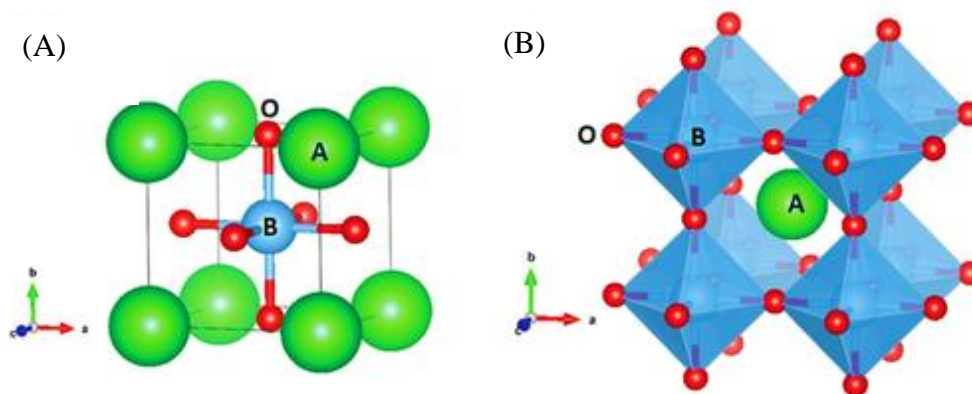
et al., 2020; WENDARI *et al.*, 2022). Dessa forma, as cerâmicas com estruturas perovskitas vêm sendo exploradas como materiais promissores em diversas áreas.

2.1.1 Estruturas Perovskitas / Pseudoperovskitas

As cerâmicas de óxidos do tipo perovskitas são formadas de óxidos metálicos binários de estrutura cristalina do tipo ABX_3 , onde os íons do sítio A são cátions formados por metal alcalino ou metais alcalinos, elementos raros ou alcalino-terrosos. Por sua vez, os íons do sítio B comumente são cátions de metais de transição e o elemento X podendo ser um halogênio, nitrogênio ou oxigênio (LI *et al.*, 2022; MAHMOUDI *et al.*, 2022). Em particular, as perovskitas obtidas a partir de óxidos apresentam estrutura cristalina mais simples e não distorcida com célula unitária cúbica contendo octaedros compartilhados consistindo em seis ânions de oxigênio ao redor do cátion do sítio B (menor volume) que está localizado no centro da estrutura e os cátions do sítio A (maior volume) localizados nos vértices da célula unitária. Para perovskita ideal o grupo espacial cúbico é o grupo $Pm-3m$ (Figura 1(A)) (CHOI e PARK, 2022; SUN *et al.*, 2021; THOPPIL *et al.*, 2022).

Como pode ser visto na Figura 1(B), os octaedros BO_6 compartilham vértices nas três direções do cristal enquanto os cátions do tipo A são circundados por 12 ânions equidistantes (SUN *et al.*, 2021). Em um contexto geral, a simetria cúbica ideal não é observada em todos os materiais com estrutura perovskita ABO_3 a temperatura ambiente de forma a ocorrer algumas distorções na rede de alguns materiais produzindo simetrias principalmente, tetragonal ou ortorrômbica (SINDHU *et al.*, 2012).

Figura 1. Cella unitária de uma estrutura perovskita ideal (A) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (B).



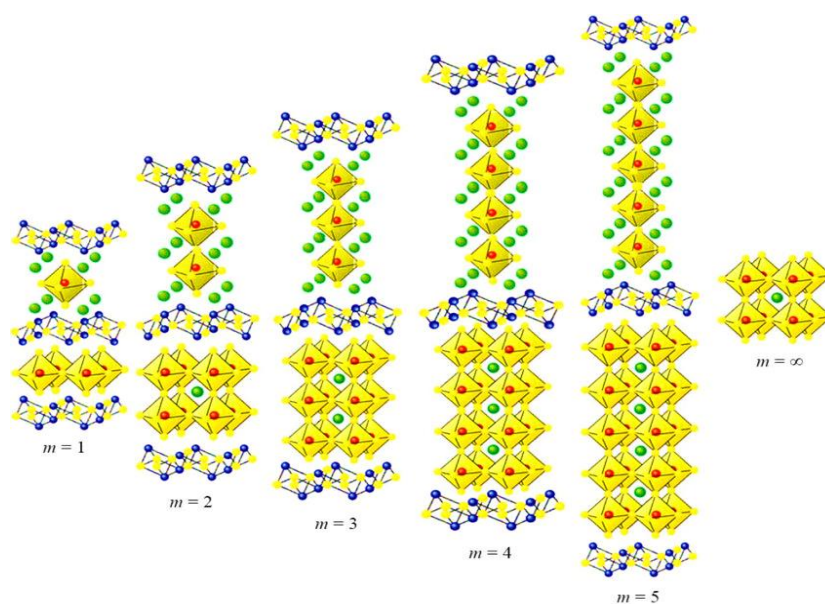
Fonte: SUN *et al.*, (2021).

Essas estruturas são capazes de oferecer excelentes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, piezoelectricidade, estabilidade térmica e química, variações no teor de oxigênio, bem como a mobilidade de certos íons dentro do cristal (TALAPATRA *et al.*, 2021; MAHMOUDI *et al.*, 2022).

Outro tipo de estrutura baseada em perovskitas (considerados pseudoperovskitas) que vem se destacando por apresentar excelente ferroelectricidade é a fase Aurivillius de fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-} = \text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$. A referida fase é formada por camadas de óxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ que estão intercaladas com camadas de perovskitas ABO_3 e apresentam célula unitária ortorrômbica de face centrada (CUI *et al.*, 2013; WENDARIA *et al.*, 2021).

O sítio A dos compostos Aurivillius podem ser ocupados por cátions monovalentes, divalentes ou trivalentes, como por exemplo, Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} e Bi^{3+} que se adequem ao sítio dodecaédrico, enquanto o sítio B é ocupado por cátions tetravalentes, pentavalentes ou hexavalentes de um metal de transição (por exemplo: Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} e V^{6+}) e ocupam a posição octaédrica. Por sua vez, o “m” representa número de camadas de perovskitas ($m = 1$ a ∞) contendo octaédros BO_6 entre as camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (SANCHO, 2013; CUI *et al.*, 2013; CHAKRABART e MOLLA, 2018). A Figura 2 mostra a ilustração da estrutura da fase Aurivillius em função do número de camadas de perovskitas.

Figura 2. Estrutura do tipo Aurivillius para diferentes números de camadas de pseudo-perovskitas.



Fonte: MOURE (2018).

A maioria das fases Aurivillius exibe o comportamento ferroelétrico e altas temperaturas de Transição de Curie (T_c), o que é associado às características das duas camadas constituintes. As camadas de bismuto são importantes para reduzir a mobilidade dos portadores de carga e as camadas do tipo perovskita com cátions predominantemente de configuração d^0 e octaedros BO_6 distorcidos dão origem à polarização elétrica (WENDARI *et al.*, 2021; WENDARI *et al.*, 2022).

As estruturas perovskitas podem apresentar distorções no octaedro atribuída a distorção dos comprimentos de ligação do octaedro BO_6 , ou a rotação do octaedro e ainda a inclinação do octaedro BO_6 . Estas distorções na estrutura da perovskita são determinadas em termo do fator de tolerância de Goldschmidt (t), definido pela seguinte fórmula:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

onde r_A e r_B são os raios iônicos dos cátions dos sítios A e B, respectivamente, e r_O é o raio iônico do ânion (TRAVIS *et al.*, 2016).

Geralmente, o $t=1,0$ indica um ajuste perfeito para uma estrutura de perovskita cúbica ideal. Se $t > 1$ indica que o tamanho da célula unitária é governado pelo íon do sítio A e favorece na formação da estrutura hexagonal. Por outro lado, se $t < 1$, o tamanho da célula unitária é governado pelo íon do sítio B e o cátion A é muito pequeno e a estrutura cúbica muda para simetria cristalina ortorrômbica como resultado da rotação e inclinação do octaedro BO_6 (FEDOROV, 2013; TRAVIS *et al.*, 2016; MELO, 2007; RODRIGUES, 2019; KUMAR *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2023). Em materiais cerâmicos de fase Aurivillius, o “ t ” deve satisfazer as mesmas condições para as estruturas perovskitas, devendo estar no intervalo $0,85 < t < 1,0$ para serem consideradas estáveis (REIS, 2015). Nesse sentido, dois materiais cerâmicos geralmente ortorrômbicos podem ser destacados como promissores materiais em virtude de suas propriedades únicas, são eles: o tantalato de sódio ($NaTaO_3$) e tantalato de cálcio e bismuto ($CaBi_2Ta_2O_9$).

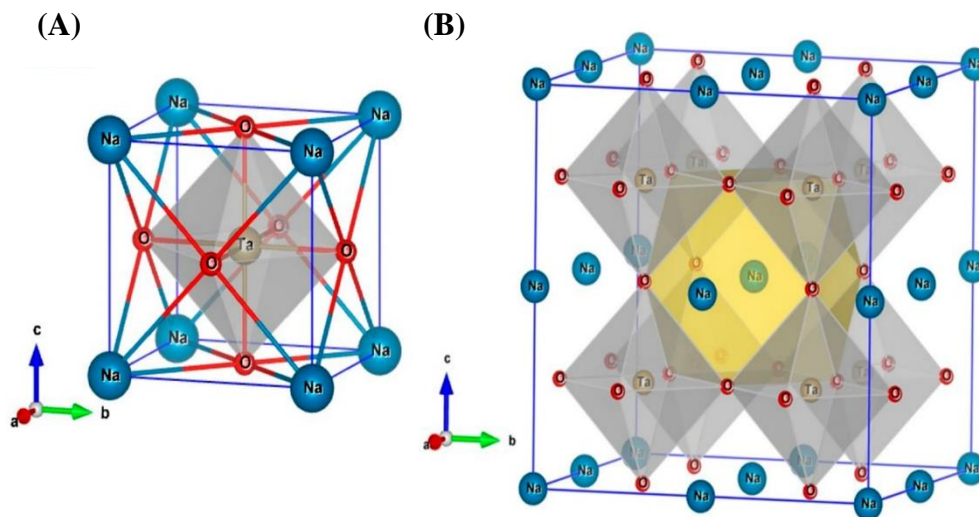
2.2.2 Materiais cerâmicos: $NaTaO_3$ e $CaBi_2Ta_2O_9$

Dentre os muitos materiais cerâmicos avançados conhecidos cujas propriedades e aplicações são de grande importância pode-se também destacar o $NaTaO_3$ e o $CaBi_2Ta_2O_9$ com suas interessantes propriedades tais como: ópticas, ferroelétricas, piezoelétricas, e propriedades fotocatalíticas (JINGFANG *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2008).

Esses materiais possuem potenciais aplicações em nanoeletrônica, capacitores de atividade, memórias eletrocerâmicas, transistores ferroelétricos e sensores (NELSON, e WANGNER, 2003).

O NaTaO_3 também conhecido pela sigla NTO é uma estrutura perovskita de fórmula ABO_3 que contém dois cátions com tamanhos diferentes em que o sítio A é representado pelo cátion monovalente Na^+ e o sítio B pelo cátion pentavalente Ta^{5+} e geralmente de estrutura ortorrômbica (KATO e KATO, 2001; ONISHI, 2019) (Figura 3 (A)). De acordo com a Figura 3 (A), na célula unitária de NaTaO_3 , o Ta^{5+} que ocupa o sítio B é coordenado octaédricamente por 6 ânions de oxigênio (O^{2-}), enquanto o Na^+ ocupa o sítio A coordenados por 12 íons de oxigênio (Figura 3 (B)) (TEXEIRA, 2012; KARNA *et al.*, 2020).

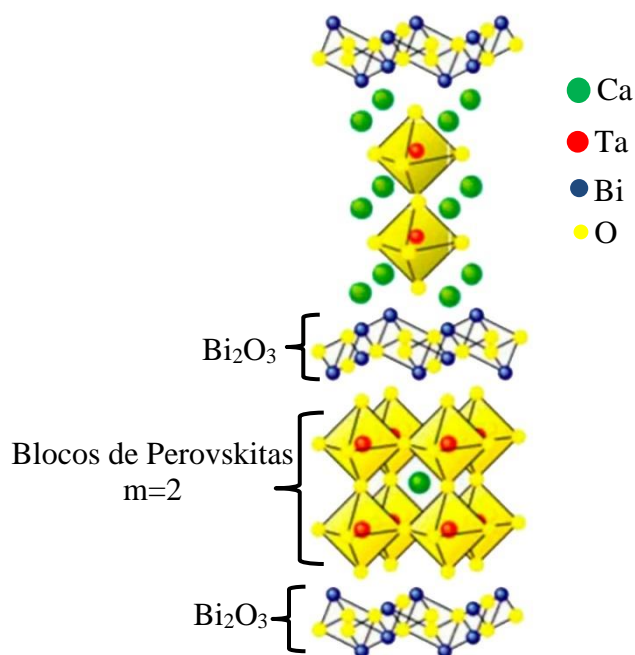
Figura 3. Estrutura cristalina perovskita do NaTaO_3 simples (A), e sua estrutura tridimensional (B).



Fonte: KARNA *et al.*, (2020).

Já o $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, (CBTO) contém como sítio A o cátion divalente Ca^{2+} e o sítio B ocupado pelo Ta^{5+} pentavalente. A estrutura é formada por duplos octaédros de TaO_6 dentro do $(\text{CaTa}_2\text{O}_7)^{2-}$ dos blocos de perovskita ($m=2$) empilhados entre as camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (IRIE, 2000; PENG *et al.*, 2012; CHAKRABARTI e MOLLA 2018) (Figura 4).

Figura 4. Estrutura do tipo Aurivillius de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.



Fonte: Adaptação de MOURE (2018).

A estrutura cristalina do $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ é ortorrômbica de grupo espacial $A21am$ (XU *et al.*, 2008). Esse material apresenta Temperatura de Curie (T_c) de $923\text{ }^\circ\text{C}$ e neste sentido é considerado um grande candidato para o desenvolvimento de sensores de alta temperatura. Porém, existem poucos relatos sobre propriedades piezoelétricas para as cerâmicas de CBTO pela dificuldade de avaliar as propriedades devido ao problema de polarizar um grande campo coercitivo (TOKUSU *et al.*, 2010; WI *et al.*, 2020). Mesmo assim, a exploração desse material vem aos poucos surgindo nos meios acadêmicos. O CBTO, assim como o NTO, podem ser sintetizados por vários métodos, no entanto, esse trabalho têm ênfase no método de síntese mediado por sal fundido.

2.2.3 NaTaO_3 e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e seus métodos de sínteses

Os tantalatos alcalinos como, por exemplo, NaTaO_3 e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ podem ser sintetizados por diversos métodos. No que tange aos tantalatos são relatados diferentes precursores para obtenção destes materiais e de acordo com o método utilizado pode resultar em tamanhos, morfologia, estruturas e propriedades diferentes (SIMÕES, 2016; SU *et al.*, 2016). Os métodos disseminados para síntese desses materiais são: sol-gel, estado sólido, sal fundido, hidrotermal, entre outros métodos.

Em geral, os tantalatos são geralmente sintetizados através do método de Reação de Estado Sólido (RES) (REIS, 2015). Apesar dos métodos como sol-gel e hidrotermal proporcionarem controle da composição, morfologia e reatividade do pó, apresentam desvantagens como um alto custo e um baixo rendimento que não favorecem as suas aplicações em larga escala (SUN *et al.*, 2011; SU *et al.*, 2016; MENDES 2019).

O método RES é também conhecido como método cerâmico convencional e possui as vantagens em ser um método simples com alto rendimento que envolve processos de misturas dos materiais precursores na forma de pós de óxidos e/ou carbonatos em proporções estequiométricas desejáveis através da moagem intensiva para uma boa homogeneização seguido posteriormente pela exposição do material a um tratamento térmico a elevadas temperaturas (1000-1300 °C) chamada de calcinação (SOUTO, 2018; GWÓZDZ *et al.*, 2023). As altas temperaturas para reações em fase sólida favorecem o crescimento no tamanho dos grãos e a obtenção de grandes partículas. Adicionalmente, as reações em fase sólida ocorrem lentamente devido ao baixo coeficiente de difusão de espécies no estado sólido de forma a provocar uma diminuição da velocidade da reação (SILVA, 2018). Sendo assim, o método do sal fundido é considerado uma alternativa para o método de estado sólido.

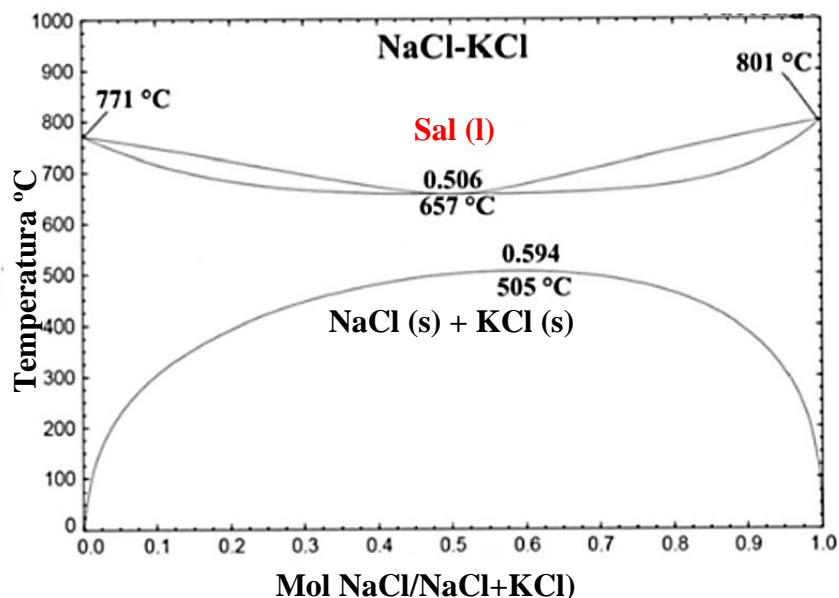
O método de síntese do sal fundido na obtenção de pós cristalinos é baseado nas misturas de materiais precursores (óxidos e/ou carbonatos) com um único sal ou mistura eutética de sais. Quando os materiais precursores são misturados com uma composição eutética, os pós são aquecidos a uma temperatura acima do ponto de fusão da mistura eutética que atua como solvente na reação. Nesta temperatura, moléculas precursoras se dispersam, dissociam, rearranjam e então difundem pelo sais e as partículas do produto se formam. A massa reagida é resfriada à temperatura ambiente e logo após, o excesso dos sais pode ser simplesmente eliminado por lavagem com água deionizada e assim, o material é obtido após a secagem e maceração (KIMURA, 2010; SOARES, 2010; SUN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2021).

Esse tipo de síntese utilizando sal líquido inerte como meio reacional pode aumentar a taxa de reação dos reagentes, diminuindo assim a temperatura da reação e aumentando a distribuição homogênea dos elementos constituintes resultando em tamanhos de partícula controláveis (CHEN *et al.*, 2021; FENG *et al.*, 2023; HU *et al.*, 2023). Desta forma, o material cerâmico final é obtido a temperaturas mais baixas do que a síntese convencional.

As características deste método de síntese estão relacionadas com a superfície e energias de interface entre os constituintes e o sal resultando na formação da morfologia específica (SUN *et al.*, 2011). Além do mais, em comparação com a reação em estado sólido, a taxa de difusão dos íons dos reagentes na fase líquida do sal fundido é muito maior do que na fase sólida (HU *et al.*, 2023).

Como já mencionado, o método do sal fundido é considerado uma alternativa para o método de estado sólido. Dessa forma, o uso de uma mistura eutética de sais utilizados na síntese é um eletrólito de grande importância para a reação (BAI *et al.*, 2022). Sais como cloretos de sódio (NaCl) e potássio (KCl) possuem ponto de fusão de aproximadamente 801 °C para NaCl e 770 °C para KCl quando tratados individualmente (SUN *et al.*, 2011). No entanto, quando forma uma mistura eutética (NaCl–KCl) chegando no ponto conhecido como eutético, a temperatura permanece constante até que a precipitação ocorra com a temperatura de 657 °C. Dessa forma, é possível reduzir a temperatura de síntese e tamanho de partículas. A Figura 5 mostra o diagrama de fase do sistema NaCl-KCl (SANTOS, 2010; MOURE, 2018).

Figura 5. Diagrama de fase NaCl-KCl.



Fonte: Gupta e Mao (2021).

A mistura eutética de NaCl-KCl possui grande importância como solvente tornando a difusão mais eficiente e a reação dos reagentes precursores. Ressalta-se que as etapas do método do sal fundido envolve mistura, difusão, nucleação e crescimento

(GUPTA E MAO, 2021). Todas essas etapas de síntese são muito importantes para a obtenção do material proposto, e para confirmar se o material final é o desejado as técnicas de caracterização devem ser utilizadas após a conclusão da síntese, visto que, a caracterização refere-se ao estudo das características de um material como sua composição, estrutura e várias propriedades físicas, químicas, elétricas, magnéticas, etc (CALLISTER e RETHWISCH, 2016; CHIRAYIL *et al.*, 2017).

2.2 Técnicas de caracterização dos materiais

Para as análises das cerâmicas em estudo, foram feitas algumas caracterizações para avaliar os materiais sintetizados no que tange estrutura, morfologia, propriedades eletroquímicas etc. Dessa forma, é apresentada a seguir uma breve abordagem das técnicas e métodos empregados neste trabalho, sendo elas: Difração de Raios X (DRX), a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a Espectroscopia Raman, a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

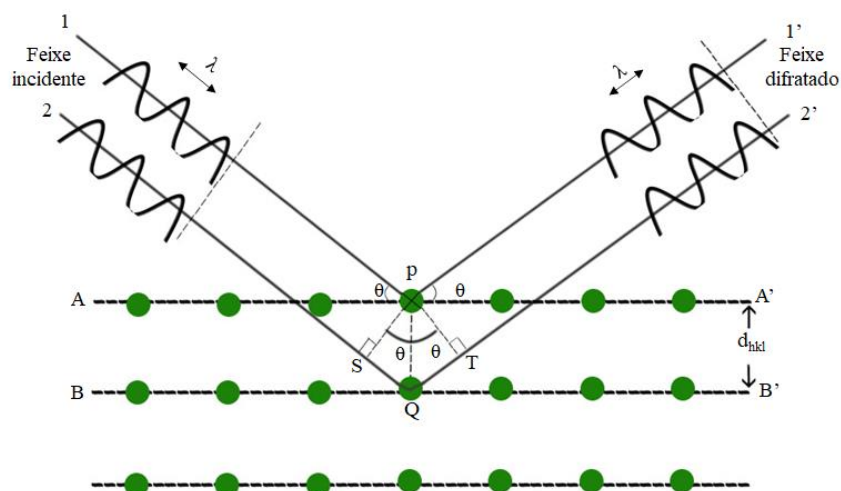
2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A DRX é uma técnica não destrutiva e uma das principais para estudar a estrutura dos materiais cristalinos obtendo-se algumas informações importantes por meio dos difratogramas, tais como: a identificação das fases formadas, estrutura cristalina, orientação cristalográfica, os parâmetros de rede da célula unitária do cristal, dentre outros (SILVA, 2018; AMEH, 2019).

A DRX é baseada na interferência construtiva de raios X monocromáticos quando o sólido se encontra em um arranjo ordenado da estrutura atômica (BUNACIU, 2015; AMEH, 2019). O princípio desta técnica se baseia na interação entre os elétrons dos átomos de um material cristalino e o feixe de raios X incidente (GOBBO, 2009). A condição para interferência construtiva diante de ondas produzidas por átomos de um determinado conjunto de planos cristalográficos deve obedecer a condição de Bragg (MIOTTO, 2010).

Sendo assim, considere dois planos paralelos A-A' e B-B' (Figura 6) com os mesmos índices de Miller (hkl) que encontram-se separados em uma distância de interplanar $d_{(hkl)}$.

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



Fonte: CALLISTER E RETHWISCH, (2016).

Considerando esses dois planos paralelos atingidos por feixe de raios X (1 e 2) monocromático com comprimento de onda λ sob um ângulo θ , são difratados em 1' e 2'. Os raios 1 e 2 são espalhados pelos átomos P e Q e a diferença de caminho óptico 1-P-1' e 2-Q-2' (isto é $SQ + QT$) for igual a um número inteiro (n) do comprimento de onda será dada origem a uma interferência construtiva em um ângulo θ em relação aos planos. A condição da difração é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = SQ + QT = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

onde n é a ordem da reflexão, podendo ser qualquer número inteiro, e o $\sin \theta$ não pode exceder a unidade (CALLISTER e RETHWISCH, 2016; SANSONE 2018). Quando essa lei é obedecida a interferência é construtiva, caso contrário a interferência será destrutiva produzindo um feixe difratado de baixa intensidade (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

O equipamento utilizado para determinar os ângulos de difração do material é o difratômetro de raios-X. Para isso, cada uma das partículas é considerada um cristal. Quando esses cristais estão em conjunto alguns podem estar orientados aleatoriamente, no entanto, outras partículas estarão orientadas adequadamente de tal forma que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para a difração (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

O difratômetro na geometria bragg Brentano theta-theta contém uma parte central chamada de goniômetro constituído de uma fonte de raios X, um porta amostra e o detector móvel capaz de produzir um difratograma ou um padrão de difração com um conjunto de dados obtidos através da difração de raio X com informações valiosas referente ao material analisado (EPP, 2016).

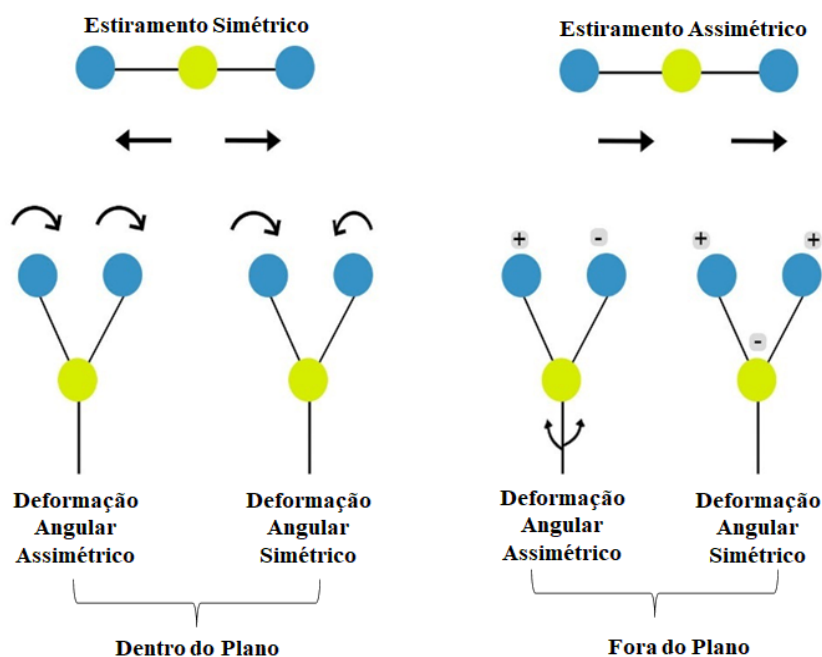
2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR é uma técnica amplamente utilizada que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância usando o feixe de radiações infravermelhas (IR) (KHAN *et al.*, 2018). A uma temperatura superior ao zero absoluto todos os átomos e moléculas encontram-se sob vibração constante em relação uns aos outros. Neste sentido, a técnica permite medir a vibração e a rotação das moléculas influenciadas pela absorção da radiação infravermelha em um comprimento de onda específico (GONÇALVES, 2012; FAGHIHZADEH *et al.*, 2016).

Uma molécula pode absorver a radiação infravermelha recebida de mesma frequência que um dos seus modos fundamentais de vibração molecular. Isso significa que o movimento vibratório de uma pequena parte da molécula aumenta enquanto o restante da molécula não é afetado. Sendo assim, para absorver a radiação IR, uma molécula deve ser submetida a uma variação no momento dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Apenas sob estas circunstâncias, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos (STUART, 2004; HAACK, 2010).

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de números de onda entre 14.290 e 200 cm^{-1} , porém a que apresenta número de ondas entre 4000 - 400 cm^{-1} é denominada infravermelho médio comumente utilizada por aparecer modos vibracionais fundamentais (CARVALHO, 2017; KHAN *et al.*, 2018). Na Figura 7 estão ilustradas as vibrações moleculares que são classificadas em estiramentos (deformações axiais) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano). Por sua vez, os movimentos também podem ser classificados em simétricos ou assimétricos.

Figura 7. Modos vibracionais de moléculas poliatômicas.



Fonte: Adaptação de GONÇALVES, (2012).

Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico de flexões realizados pelos átomos quando estão ligados a um átomo central que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. Já na deformação angular, os átomos permanecem fixos e as vibrações ocorrem em um eixo perpendicular à ligação, produzindo deformações para fora e dentro do plano cartesiano (GONÇALVES, 2012; CARVALHO, 2017; LIMA, 2023).

A técnica de espectroscopia FTIR utiliza-se de feixes de radiação eletromagnética a fim de se obter um interferograma. O interferômetro é a ferramenta utilizada que faz uso de uma fonte contínua de radiação infravermelho capaz de chegar ao divisor de feixe que percorre uma rota diferente chamado caminho, em seguida recombinados antes de alcançar um detector. Os espectros são obtidos aplicando radiação a uma amostra e medindo a intensidade da radiação que passa em um número de onda específico (GONÇALVES, 2012; FAGHIHZADEH *et al.*, 2016).

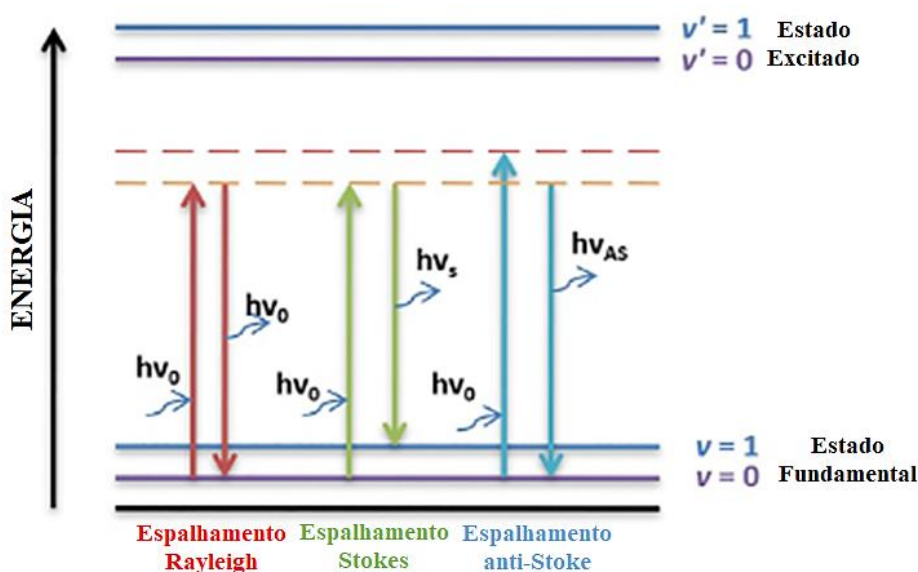
2.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode ser usada para obter informações sobre a composição química e estrutura de um material de forma a fornecer informações para a

identificação das diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras (LOBO *et al.*,2005). A espectroscopia Raman está fundamentada na propriedade que átomos e moléculas têm de absorver ou espalhar energia em uma determinada região do espectro eletromagnético (SANTOS *et al.*,2019; BRAHIM *et al.*,2023).

Nessa técnica, uma fonte de luz monocromática visível ou infravermelho próximo de um laser incide sobre a amostra podendo ocorrer a absorção e a transmitância juntamente com o espalhamento da luz com energia ligeiramente diferente da luz incidente. A diferença de energia está associada aos diferentes níveis vibracionais do cristal (SABINO, 2010; SHAH *et al.*,2023). Em geral, dois tipos de espalhamento da luz são conhecidos e são eles: espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh e espalhamento inelástico ou espalhamento Raman. O espalhamento inelástico ainda pode ser formado pelos espalhamentos Stokes e anti-Stokes. A Figura 8 mostra a representação dos espalhamentos citados.

Figura 8. Representação do espalhamento da radiação eletromagnética: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico Stokes e espalhamento inelástico anti-Stoke.



Fonte: SHAH *et al.*, (2023).

No espalhamento Rayleigh a luz incidente e a radiação espalhada contêm a mesma frequência e a mesma energia incidida. Sendo assim, a molécula passa a níveis de energia vibracional para um estado de mais alta energia (absorção) e depois retornar a um estado de energia mais baixo pela emissão de um fóton (HERRENO, 2008). Já o espalhamento Stokes ocorre quando uma molécula é excitada para um estado de maior energia e ao

emitir energia somente uma pequena parte da radiação é espalhada inelasticamente de forma que a radiação espalhada de frequência inferior que a incidente. Por outro lado, caso a radiação espalhada seja de frequência maior que a incidente trata-se de um espalhamento anti-Stokes pois a molécula pode estar em um nível vibracional mais elevado (MEDEIROS, 2010; MATA, 2021).

A espectroscopia Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho estão associadas a vibrações moleculares e por esse motivo se constituem em técnicas espectroscópicas vibracionais. A diferença entre elas reside na natureza do fenômeno físico envolvido já que a espectroscopia Raman tem sua maior ênfase no espalhamento da radiação (FARIA *et al.*, 2002). Por meio do espelhamento de energia é possível obter um gráfico denominado espectro Raman onde é observado uma série de picos ou bandas espectrais correspondentes a uma frequência vibracional que são características de movimentos específicos da molécula em função da intensidade da excitação (NOBREGA, 2015; YIN *et al.*, 2023).

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) é utilizado para visualizar as estruturas da superfície de um determinado material. A SEM é um instrumento capaz de fornecer imagens ampliadas do tamanho, morfologia, composição, cristalografia e outras propriedades químicas e físicas de uma amostra. Quando a SEM é acoplado com detectores como Espectrômetro de Dispersão de Raio X (EDS) possibilita o mapeamento elementar dando a determinação da composição qualitativa e quantitativa na área desejada da amostra (ZHOU *et al.*, 2006; URAL 2021).

O princípio da SEM consiste em utilizar um feixe de elétrons que reagem com a amostra para produzir uma imagem topológica e composição relativa. Ao feixe incidir sobre a amostra será provocado uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Alguns dos sinais que são produzidos pela interação do elétron com a matéria incluem elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios-X característico que são então detectados com os respectivos detectores e finalmente exibidos no monitor (BARRETO, 2014; OLIVEIRA, 2015; MUTALIB *et al.*, 2017).

Os elétrons secundários são produzidos a partir do espalhamento inelástico que ocorre entre os elétrons de alta energia do feixe primário com os átomos da amostra e

acaba escapando com energias mais baixas de aproximadamente 5-50eV e são eficazes na geração de imagens de topografia da amostra. Já os elétrons de retroespalhados são resultado de uma série de colisões elásticas e inelásticas produzidas entre elétrons primários do feixe e os átomos da amostra onde a mudança da direção durante a interação é o responsável pela emissão dos elétrons da amostra com energia maiores de 50 eV que carregam informações sobre a composição da amostra (OLIVEIRA, 2015; MELO 2018).

A associação da SEM com o detector EDS permite a identificação de elementos químicos, o mapeamento químico para quantificação da composição de uma determinada área e o perfil químico para determinar a variação da composição da superfície ao longo de uma linha preestabelecida. Isso acontece por meio do EDS, que a partir da interação do feixe primário com a amostra permite obter informações de interesse através dos Raios-X captados pelo detector (DUARTE *et al.*,2003; CRUZ,2019).

Os principais componentes da SEM consiste em: fonte de elétrons, coluna que contém lentes eletromagnéticas, elétron detector, câmara de amostra e o visor do computador (MUTALIB *et al.*,2017). Essa técnica é uma importante caracterização capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra de aparência tridimensional com características que são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (MELO, 2018).

2.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em uma caracterização elétrica que permite estudar as interfaces (foto)eletrodo/eletrólito (MARQUES, 2011; MOZAFFARI *et al.*,2014). Atualmente, a EIS é utilizada em ampla gama de estudos abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos (CARVALHO *et al.*,2006).

As medições EIS envolvem a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente geralmente de pequena amplitude no sistema sob investigação de forma que os fenômenos eletroquímicos sejam investigados próximos ao estado de equilíbrio eletroquímico. Sendo assim, a perturbação aplicada inicialmente é comparada com a resposta do sistema mediante medidas das mudanças na corrente e voltagem e suas amplitudes. O sistema é investigado em uma faixa ampla de frequências para a captação

da resposta do mesmo utilizando-se um analisador de resposta no domínio da frequência (DAMOS *et al.*,2004; RIBEIRO *et al.*,2015).

As medidas de impedância eletroquímica envolvem avaliar a resposta do sistema sob investigação em termos de elementos ativos e passivos como resistências, capacitâncias, indutâncias, entre outros. As medidas de impedância eletroquímica são normalmente apresentadas na forma de gráficos como os digramas de “Nyquist” (Componente real *versus* imaginária da impedância), gráfico de “Bode” (Módulo da impedância e ângulo de fase *versus* frequência), entre outros formatos (BONANNI e VALLE, 2010; RIBEIRO *et al.*,2015).

O diagrama de “Nyquist” é também conhecido como representação de Argand ou Colo-Cole e consiste em valores experimentais de Z_r e Z_i que são representados no gráfico com $Z_{\text{imaginário}}$ *vs* $-Z_{\text{real}}$. Por meio do Diagrama de Nyquist é possível visualizar os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema. Já o diagrama de “Bode” é representado por duas grandezas como: logaritmo da impedância absoluta ($\log |Z|$) e ângulo de fase (ϕ) em ohms *vs* log da frequência em Hz. Quando representado como no primeiro caso é possível obter resposta da resistência da solução e a impedância total. Já no segundo caso (ϕ *vs* $\log(f/\text{Hz})$) fornece informações se o sistema apresenta diferentes constantes de tempo (t) (WOLYNEC, 2003; DAMOS *et al.*,2004; VIANA, 2013; RIBEIRO *et al.*,2020).

Ressalta-se que a técnica de EIS já é estabelecida para caracterização de sistemas de estado estacionário e uma grande ferramenta nos estudos de caracterização dos materiais sobre a superfície do eletrodo de forma a ser relacionado aos aspectos da microestrutura com características eletroquímicas. Além do mais, a técnica é considerada de análise rápida e não destrutiva (CARVALHO *et al.*,2006; VIANA, 2013; RIBEIRO *et al.*,2020). Desta forma, técnicas de caracterizações são necessárias para sistemas fotoeletroquímicos visto que o estudo do material semicondutor auxilia na escolha correta de um material fotoativo.

2.3 Sistemas Fotoeletroquímicos (PECs)

A pioneira descoberta do efeito fotovoltaico por Alexandre Edmond-Becquerel em 1839 estabeleceu as bases para a possibilidade de converter energia luminosa em energia elétrica. Com o passar dos anos, novas investigações sobre os sistemas que

exploram radiação eletromagnética como fonte de energia resultaram em avanços científicos significativos.

A fotodecomposição da água utilizando as propriedades do dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador descoberta por Akira Fujishima e Kenichi Honda 1967, marcou a história fotocatalise. Tais sistemas são capazes de promover a fotodecomposição da água de forma a produzir H_2 e O_2 após a irradiação de luz sobre o TiO_2 . A partir da descoberta de Fujishima e Honda, outros fotocatalisadores foram desenvolvidos, tais como: ZnO , ZrO_2 , CuS , WO_3 , CdS , ZnS , SiTiO_3 , Fe_2O_3 e outros (SALES, 2010; ZHAO *et al.*, 2014; MUNIR *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019).

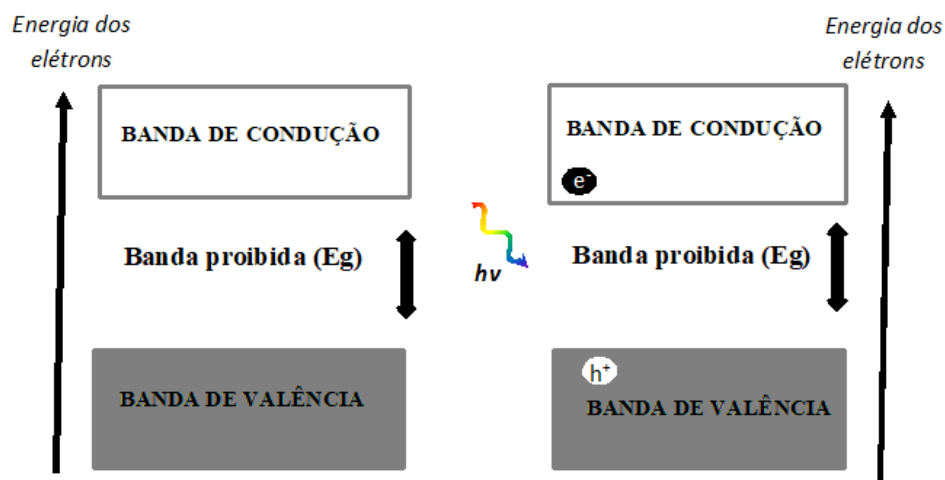
Recentemente, os óxidos de perovskita e os óxidos com camadas de perovskita ganharam muita atenção dos pesquisadores como materiais semicondutores fotocatalíticos promissores no desenvolvimento de sistemas fotoeletroquímicos devido a suas propriedades de flexibilidade estrutural, eletrônicas, estabilidade química e não toxicidade (KUMAR *et al.*, 2020). Além do mais, esses materiais fotocatalisadores carregam características importantes como a separação fotocatalítica da água possuindo banda de condução (BC) mais negativa que o potencial de redução do $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (0,0 V vs NHE) para geração de H_2 e com o nível da banda de valência (BV) mais positivo do que o potencial de oxidação de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 vs NHE) para gerar O_2 (KAHNG *et al.*, 2020; TEXEIRA *et al.*, 2020).

O fotocatalisador semicondutor deve possuir energia de *band gap* (banda proibida - E_g) superior a 1,23 eV para permitir a divisão da água, ter eficiência de separação de carga de forma a evitar a recombinação elétron /lacuna (e^-/h^+), facilidade na transferência de carga e tempo de vida de elétrons e lacunas fotogerados suficientemente elevados para que as cargas possam ser coletadas experimentalmente. Nesse sentido, os semicondutores podem ser explorados em sistemas fotoeletroquímicos (PECs) já que atuam como um material fotoeletroquímico capaz de gerar o par e^-/h^+ . Em geral, os semicondutores podem ser empregados em sistemas fotoeletroquímicos na forma de filmes obtidos por eletrodeposição, deposição a partir de *spray*, imobilização de pó na superfície de um eletrodo, entre outros métodos (WU *et al.*, 2020; YANAGI *et al.*, 2022; ALI E AHMAD, 2023).

O processo de detecção em PECs se baseia em utilizar um semicondutor fotoativo capaz de absorver radiação eletromagnética de forma que os seus elétrons são promovidos de orbitais de estado de menor energia (banda de valência (BV)) para os orbitais de um estado de maior energia chamado banda de condução (BC). Logo, quando

o semiconductor recebe radiação eletromagnética com frequência de onda igual ou superior a diferença de energia existente entre essas bandas (E_g) ocorre a promoção do elétron da BV para BC (e_{BC^-}) e o elétron fotoexcitado gera simultaneamente uma lacuna na banda de valência (h_{BV^+}) (Figura 9) (CATANHO *et al.*, 2006; IBRAHIM, *et al.*, 2018; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2021).

Figura 9. Bandas eletrônicas e formação do par e_{BC^-} / h_{BV^+} em um semiconductor.

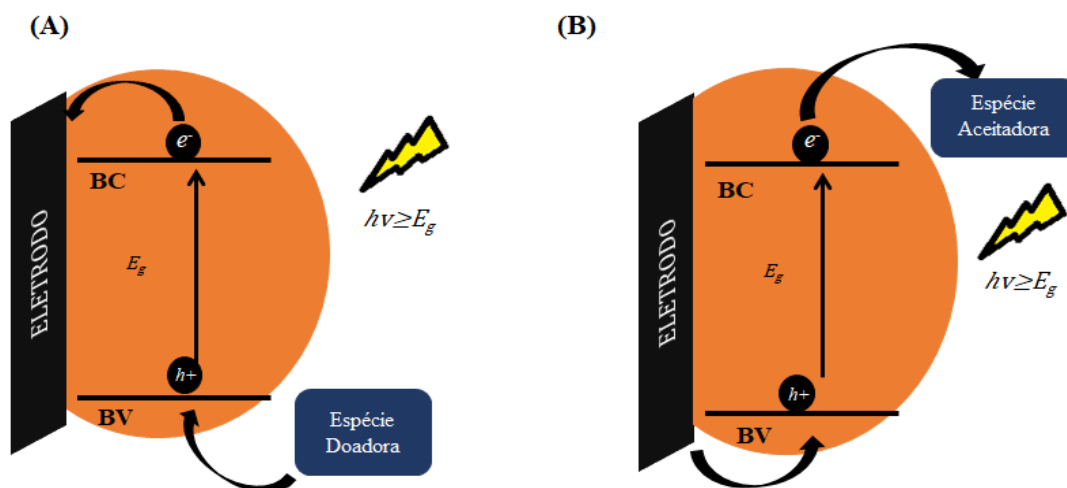


Fonte: Adaptado de Bard, (1980).

Dessa maneira, quando o semiconductor absorve energia maior que seu E_g , os elétrons fotoexcitados são transferidos para BC formando o par fotogerado elétron-lacuna (e_{BC^-}/h_{BV^+}). Se a recombinação desse par fotogerado for suprimida de maneira apropriada os elétrons podem: (1) ser transferidos para o eletrodo ou (2) o eletrodo pode se tornar um doador de elétrons possibilitando a geração de dois tipos de fotocorrentes (ZHANG e ZHAO, 2013). No primeiro tipo de fotocorrente, os elétrons fotoexcitados são promovidos para BC e uma espécie em solução é oxidada (agente redutor) de forma a doar elétrons para as lagunas fotogeradas na BV. Concomitantemente, os elétrons fotoexcitados presente na BC do semiconductor são capturados pelo eletrodo de trabalho gerando uma fotocorrente anódica (Figura 10 (A)). Já no segundo caso, os elétrons fotoexcitados são capturados pela espécie em solução (agente oxidante) e a lacuna formada na BV é suprimida por elétrons proveniente do eletrodo de trabalho gerando uma

fotocorrente catódica (Figura 10 (B)) (WANG, *et al.*, 2009; SANTOS, 2019; YANAGI *et al.*, 2022).

Figura 10. Ilustração dos processos fotoeletroquímicos envolvidos em sistemas PEC: A) Fotocorrente anódica e B) Fotocorrente catódica.



BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução

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

Os sistemas PECs podem operar com células contendo três eletrodos e com dois eletrodos. A célula com três eletrodos é semelhante a uma célula eletroquímica convencional e suas medidas são realizadas comumente utilizando um único compartimento como célula contendo o eletrólito, o eletrodo de referência (ER), o contra-eletrodo (CE) e o eletrodo de trabalho (ET). Neste caso, o potenciostato/galvanostato é empregado para promover o ajuste do potencial elétrico ou corrente aplicada ao semicondutor em relação ao eletrodo de referência. Por sua vez, o contra-eletrodo (CE) é usado para que a corrente elétrica que flui no sistema seja minimizada no eletrodo de referência sendo predominantemente transferida para o CE evitando distúrbios no ER. Adicionalmente, um sistema externo à célula de medida eletroquímica baseado em uma fonte de luz é empregado para produzir os efeitos fotoeletroquímicos desejados (ESPOSITO *et al.*, 2009; HODES, 2013; BOSSEREZ *et al.*, 2015, BRITO, 2016).

Nos últimos anos, as células fotoeletroquímicas compostas por dois fotoeletrodos vem ganhando destaque. As células fotoeletroquímicas contendo dois fotoeletrodos também são conhecidas como sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados e podem operar com ou sem membrana de separação entre os fotoeletrodos.

Nesse tipo de sistema, as reações fotoanódicas e fotocatólicas podem ocorrer em compartimentos separados por meio de uma membrana permeável ou em um único compartimento sem separação por membrana de forma que ambos os fotoeletrodos compartilham o mesmo compartimento.

Os fotoeletrodos podem gerar um sinal elétrico proporcional à concentração do analito de forma que o sistema opera coletando a energia luminosa do ambiente em que está inserido de maneira suficiente para proporcionar a detecção produzindo fotovoltagem e fotocorrente podendo operar sem necessitar de nenhuma fonte externa. Nesse tipo de sistema, o fotoânodo é conectado ao ET, enquanto o ER e CE são conectados simultaneamente ao fotocátodo. Esse tipo de célula permite medir a corrente entre CE e o ET e a diferença de potencial medida entre o ER e o ET (YAN *et al.*, 2018; SANTOS, 2019; HUANG *et al.*, 2020; CAO *et al.*, 2022).

Para o bom desenvolvimento das células fotoeletroquímicas, a escolha de um semicondutor fotoativo é fundamental. Nesse sentido, o tópico a seguir abordará sobre os materiais fotoativos utilizados nesse trabalho.

2.3.1 Materiais Semicondutores Fotoativos

Os materiais semicondutores à base de perovskitas apresentam alta eficiência fotocatalítica por possuírem altas estabilidades térmicas e químicas, assim como a possibilidade de modificação estrutural o que permite que algumas de suas propriedades eletrônicas sejam melhoradas por meio do processo de dopagem utilizando uma ampla gama de elementos com energia de banda proibida modificável (GRABOWSKA, 2016; PATTANAYAK *et al.*, 2022; MAHMOUD *et al.*, 2022). A alta cristalinidade destes materiais também favorece a formação e separação de pares elétron-lagunas fotoexcitados evitando o efeito de recombinação (GREWE *et al.*, 2014).

Dentre os semicondutores fotoativos à base de perovskitas podemos destacar o NaTaO_3 (NTO) e o $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (CBTO), cujas propriedades de flexibilidade estrutural, estabilidade e excelente eficácia na separação das cargas os favorecem na exploração em sistemas fotoeletroquímicos. Contudo, o NTO apresenta um *band gap* de aproximadamente 4,0 eV e o CBTO apresenta *band gap* relatado na literatura de cerca de 3,67 eV. Desta forma, o largo *band gap* é uma desvantagem desses semicondutores pois absorve radiação principalmente na região ultravioleta. Além do mais, esses materiais puros, são mais propícios em sofrer o processo de recombinação do par e^-/h^+ , o que faz

necessário utilizar estratégias para melhorar seu desempenho fotoeletroquímico (LI *et al.*, 2008; PENG *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2018; MORA-HERNADEZ *et al.*, 2020; PORTUGAL *et al.*, 2023).

A recombinação ocorre quando a separação dos pares fotogerados não acontece de forma efetiva e assim a lacuna gerada na BV tende a recombinar-se com o elétron ejetado da BC (SANTOS, 2019; LIMA, 2022). Nesse sentido, a dopagem interacionalmente de íons de impurezas no hospedeiro é uma das estratégias amplamente utilizadas para alterar a estrutura da banda do material e induzir a absorção de luz visível. Outra estratégia é a combinação de perovskitas com materiais ativos na região visível (KANHERE *et al.*, 2011; CALDAS *et al.*, 2023).

A dopagem pode ser substitucional ou intersticial. No caso de impureza substitucional, a espécie dopante pode apresentar valência maior ou menor que a do material hospedeiro e pode introduzir portadores de carga na forma de elétrons na banda de condução (dopagem do tipo n) ou lacunas na banda de valência (dopagem do tipo p). Neste caso, o tamanho e a carga iônica do dopante devem ser próximos aos do íon do material hospedeiro. Por outro lado, o defeito intersticial ocorre mediante o preenchimento dos espaços vazios ou interstícios entre os átomos do material hospedeiro (PERREIRA 2004; CALLISTER e RETHWISCH, 2016; YOSHIMURA *et al.*, 2020). Como resultado do processo de dopagem, o nível de Fermi, que está associado à afinidade eletrônica dos semicondutores, pode deslocar-se para próximo da BC (tipo n) ou da BV (tipo p) (SANTOS, 2019).

Mesmo que o elemento estranho substitua um átomo da estrutura ou ocupe um local intersticial estando em concentração adequada, efeitos nas propriedades físico-químicas do sistema metálico hospedeiro podem ser alterados, como o ajuste das propriedades eletrônicas e de transporte, mudanças de parâmetros de rede, transições de fase, estabilidade térmica e propriedades químicas, dentre outros (CHEN *et al.*, 2021).

A combinação de dois ou mais materiais também tem sido uma estratégia adotada para melhorar as propriedades de materiais em sistemas PECs. Nesse caso, a utilização de materiais orgânicos e inorgânicos ou a combinação de dois semicondutores inorgânicos com *band gaps* diferentes são favoráveis em sistemas fotoeletroquímicos para melhorar a conversão de fotocorrente (WANG *et al.*, 2011; LIMA, 2023). Desta forma, podemos destacar alguns materiais que por dopagem ou combinadas com NTO ou CBTO são promissoras em sistemas PECs.

2.3.2 Bismuto(Bi)

A utilização de óxido de bismuto (Bi_2O_3) vem se destacando como um íon aplicável usado na dopagem de NTO. O Bi_2O_3 é um semicondutor do tipo p com E_g relativamente baixo (2,5–2,7 eV) capaz de exibir atividade fotoeletroquímica sob incidência de luz visível (BASALEH *et al.*, 2021; AL-MASWARI *et al.*, 2021). Desta forma, a dopagem com bismuto é capaz de estreitar o intervalo de banda através da introdução de estados eletrônicos intermediários favorecendo a atividade fotocatalítica de luz visível do NTO (ALVES *et al.*, 2021; JOO *et al.*, 2015).

Na literatura são encontrados alguns trabalhos utilizando o bismuto (Bi) como dopante em NTO. Kanhere e seus colaboradores (2011), verificaram que a razão molar Na/Ta dos materiais precursores tem seus sítios Na ou Ta ocupados na rede pela dopagem de Bi alterando as propriedades ópticas e fotocatalíticas. Joo e seus colaboradores (2015), realizaram estudos teóricos mostrando que o Bi pode substituir tanto os cátions Ta^{5+} quanto os cátions Na^+ na rede da perovskita, dependendo das condições de preparação do material. Alves e colaboradores (2021), relataram a dopagem com Bi^{3+} no NTO diminuiu o gap óptico de 4,0 eV para aproximadamente 3,6 eV e atribuiu essa melhoria principalmente ao intervalo de banda estreita devido à formação de estados de elétrons intermediários em virtude das substituições de $\text{Bi}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$.

Apesar do bismuto contribuir para menores valores de *band gap*, a dopagem de perovskitas com Bi não introduz valores de *band gap* menores que 3.0 eV de forma que estes materiais ainda que dopados possivelmente serão poucos competitivos quando explorados em sistemas fotoeletroquímicos na região do visível. Assim sendo, a combinação de NTO-Bi com outros materiais, como S-g- C_3N_4 e oxiodetos de bismuto, pode favorecer uma maior resposta de fotocorrente de sistemas fotoeletroquímicos.

2.3.3 Nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre (S-g- C_3N_4)

O nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4) é um semicondutor com excelente resistência química, baixa toxicidade, fácil processo de síntese e propriedades eletrônicas aprimoradas com *band gap* de aproximadamente 2,7 eV que favorece a sua exploração na luz visível (KESAVAN e CHEN, 2020). O g- C_3N_4 é uma substância bidimensional com estrutura polimérica formada por átomos de carbono e nitrogênio que se misturam

para formar anéis aromáticos de 6 membros resultando em unidades de tri-s-triazina ou s-triazina ligadas umas as outras por amins secundárias ou terciárias. Devido à presença do par isolado, o nitrogênio tem mais elétrons do que o carbono dando assim ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ propriedades de superfície ricas com tendência a interagir fortemente com materiais deficientes em elétrons através de transferência de cargas (FRONCZAK, 2020; SARAVANAN *et al.*, 2021; ANADEBE *et al.*, 2022).

Apesar de suas vantagens mencionadas acima, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possui algumas desvantagens como baixa área de superficial e alta taxa de recombinação de portadores fotogerados reduzindo a eficiência fotoeletroquímica (ZHANG *et al.*, 2014; WOJTYŁA *et al.*, 2020). Nesse contexto, a dopagem de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pode ser considerada uma alternativa para reduzir a recombinação de pares e^-/h^+ fotogerados e pode melhorar as características de superfície do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. A adição de um dopante no $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pode introduzir níveis de energia adicionais dentro do *band gap* deste material mediante a introdução de doadores ou aceitadores de elétrons de forma que mais portadores podem alcançar com sucesso a superfície do semiconductor e podem participar da reação fotoeletroquímica sob a luz visível (HONG *et al.*, 2012; WOJTYŁA *et al.*, 2020). Diversos metais podem ser usados na dopagem de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, são eles: ouro, fósforo, ferro, potássio, oxigênio e enxofre (HUANG *et al.*, 2019).

O S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ consiste no $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre (S) obtido por meio do precursor de tioureia que é facilmente acessível. Nesse sentido, o S contribui para a melhora do desempenho fotocatalítico do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ uma vez que o enxofre apresenta uma alta energia de ionização e eletronegatividade. A dopagem de nitreto carbonoso grafítico com enxofre substitui principalmente o átomo de nitrogênio da matriz $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e confere-lhe uma área de superfície substancialmente melhorada, diminuição do *band gap* e favorecimento na absorção de luz, e a separação dos pares elétron-lacuna (HONG *et al.*, 2012; PATNAIK *et al.*, 2021).

A utilização de S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ para melhorar as propriedades de materiais cerâmicos perovskitas são mencionados na literatura (ZENG *et al.*, 2019; SILVA e SU, 2023; BOTELHO *et al.*, 2022). Nesse sentido, a exploração do S- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ combinado ao NaTaO₃-Bi pode favorecer uma melhor atividade na presença da luz visível do material fotoeletroativo, assim também, como a utilização de óxido de bismuto.

Apesar de materiais à base de perovskitas e nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre possuírem excelentes propriedades, recentemente uma classe de materiais que tem recebido bastante atenção na área de sistemas fotoeletroquímicos são os

oxiidetos de bismuto uma vez que estes materiais apresentam valores de *band gap* menor que 2 eV. Neste sentido, a combinação do NTO-Bi, S-g-C₃N₄ e oxiidetos de bismuto pode ser uma proposta promissora para produzir materiais compósitos mistos de alta eficiência fotoeletroquímica.

2.3.4 Oxiidetos de Bismuto (*BiOI/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I*)

Os oxiidetos de bismuto (BixOyIz) têm sido relatados como excelentes semicondutores ternários com estrutura cristalina composta de camadas de [Bi₂O₂] que são intercaladas com duplas placas de átomos de halogênio [I₂]²⁻ que favorecem a esse material excelentes propriedades ópticas e elétricas com aplicações promissoras em produtos farmacêuticos, pigmentos, catalisadores, bem como sensores (CHENG *et al.*, 2014). A estrutura em camadas destes materiais e seus derivados pode induzir um campo elétrico interno que pode promover uma separação de carga eficiente bem como favorecer a mobilidade dos portadores de carga. Além disso, esses materiais apresentam seus *band gaps* adequados a serem explorados em sistemas fotoeletroquímicos (HE *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; CHANG *et al.*, 2019).

Entre os materiais de fórmula química BixOyIz pode-se destacar o BiOI, Bi₄O₅I₂ e Bi₅O₇I. No entanto, o BiOI é o mais estudado devido à sua razão estequiométrica atômica mais simples e menor *band gap* (1,7-1,9 eV). Já o Bi₄O₅I₂ possui intervalo de banda de cerca de 2,3 eV, enquanto Bi₅O₇I possui gap de 2,70-2,97 eV. Apesar da utilização de BiOI em combinação com outros semicondutores fotocatalíticos e o mesmo se apresentar como um material promissor para aplicações na região da luz visível devido ao seu menor *bandgap*, foi relatado que o BiOI pode sofrer com a alta recombinação de portadores fotogerados (HUANG *et al.*, 2017; MAFA *et al.*, 2021, DING *et al.*, 2023; CHEN *et al.*, 2023).

Além disso, a posição da banda de valência do BiOI é menos negativa em comparação com a posição da banda de valência do Bi₄O₅I₂ e Bi₅O₇I, o que pode reduzir a capacidade do BiOI de oxidar moléculas doadoras. Assim, o uso combinado de diferentes oxiidetos pode oferecer uma nova perspectiva no desenvolvimento de plataformas fotoeletroquímicas para detecção de espécies.

2.3.5 Bismutato de cobre (*CuBi₂O₄*)

O CuBi_2O_4 (CBO) tem atraído atenção significativa, por ser fabricado sobre substratos através de técnica como a eletrodeposição considerada de baixo custo para produção de filmes (NAKABAYASHI *et al.*, 2014). Os métodos eletroquímicos para obtenção de CBO possibilitam a obtenção de filmes uniformemente revestidos com grande área superficial e podem ser preparados por eletrodeposição catódica e anódica (PUZIKOVA *et al.*, 2019).

O CBO tem se destacado como candidato a fotocátodo do tipo p devido à sua baixa energia de *band gap* (1,5–1,8 eV), o que lhe permite produzir uma alta resposta de fotocorrente sob irradiação da luz visível (BRUZIQUESI *et al.*, 2023). Em sistema PEC o CBO tem uma fotocorrente mais favorável para redução da água com banda de condução fixada no potencial muito mais negativo, confirmando que os elétrons fotoinduzidos têm energia suficiente para reduzir a água. (PUZIKOVA *et al.*, 2019). Desta forma, o CBO, é um promissor fotocátodo para operar em sistemas PECs autoalimentado.

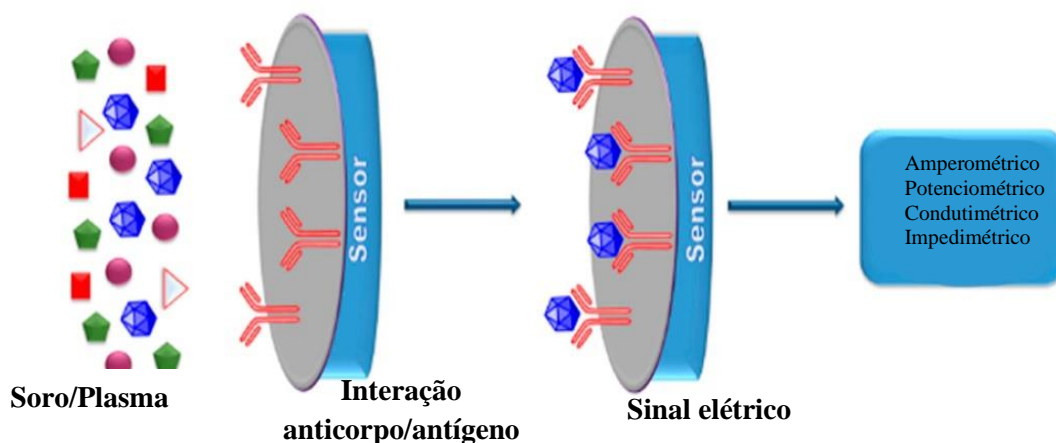
Diante do que foi mencionado, é de extrema importância a escolha dos materiais aplicável ao sistema PECs. Ressalta-se que o funcionamento de sistemas PECs aparecem como uma interessante alternativa ao desenvolvimento de imunossensores fotoeletroquímicos, uma vez que explora as melhores características das técnicas eletroquímicas e ópticas e são excelentes para detecção biossensível. A utilização do componente fotoativo é parte integrante da construção do imunossensor PEC (YAN *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2023).

2.4 Imunossensores fotoeletroquímicos

Um imunossensor é um biossensor de afinidade constituído essencialmente por um biorreceptor que consiste em uma biomolécula responsável por reconhecer o analito alvo produzindo respostas biológicas que são convertidas em sinais elétricos por transdutores. Sendo assim, nos imunossensores a interação entre anticorpo e antígeno (Ab-Ag) permite o acompanhamento de interações Ab-Ag mesmo em amostras complexas (TSEKENIS *et al.*, 2019; MOLLARASOULI *et al.*, 2019). Nesse tipo de dispositivo, a superfície do transdutor pode ser modificada com o anticorpo ou o antígeno. No primeiro caso, a detecção do antígeno como um analito alvo é feita através da interação com o anticorpo imobilizado mediante uma interação específica com o biorreceptor (anticorpo) na superfície do eletrodo. A interação Ab-Ag produz alterações

em sinais que são comumente: amperométricos, potenciométricos, impedimétricos ou condutimétricos (Figura 11) (BAHADIR e SEZGITURK, 2015; TSEKENIS *et al.*, 2019; MOLLARASOULI *et al.*, 2019).

Figura 11. Representação esquemática de um imunossensor eletroquímico.



Fonte: BAHADIR e SEZGINTÜRK (2015)

O imunossensor fotoeletroquímico é um novo tipo de biossensor que se destaca pela sua alta especificidade, sensibilidade e estabilidade. Desta forma, esses sistemas processam como um sistema fotoeletroquímico, ou seja, a interação do reconhecimento entre os elementos de biorreconhecimento e seus analitos de alvo é provocada mediante incidência de luz no material fotoativo escolhido. Ao material fotoativo absorver radiação ocorre a excitação do elétron que gera pares elétron-lagunas foto gerados. Como resultado, ocorre sinal de fotocorrente observadas pela mudança de corrente ou do potencial ou da impedância ou da condutância após a reação da determinação quantitativa da ligação entre anticorpo e antígeno (LU *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2022; BAI *et al.*, 2023).

Os imunossensores fotoeletroquímicos apresentam diversas vantagens, tais como: baixo consumo de amostra, baixo ruído de fundo, instrumentos de baixo custo, operação simples, menor tempo de análise e fácil miniaturização de forma a viabilizar dispositivos portáteis (XU *et al.*, 2023; BAI *et al.*, 2023). Diante de suas vantagens, os imunossensores fotoeletroquímicos são uma grande ferramenta para atendimento *point-of-care* (POC) com métodos para detectar e monitorar biomarcadores específicos que indicam estado do paciente (saudável ou doente) (HOSU *et al.*, 2018). Nesse sentido, o desenvolvimento de imunossensores fotoeletroquímicos para auxílio em diagnósticos de doenças cardiovasculares (DCV) tem sido cada vez mais investigados visto que doenças

cardiovasculares como o infarto agudo do miocárdio (IAM) estão entre as doenças com maiores taxas de mortalidade (DEMIRBAKAN e SEZGINTÜRK, 2020; WANG *et al.*, 2020).

2.4.1 Infarto Agudo do Miocárdio (IAM) e a cTnI

O IAM é uma das mais graves ameaças à saúde humana. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) de 2019 cerca de 17,9 milhões de pessoas morreram por doenças cardiovasculares sendo 85% dos casos resultando em óbitos relacionados a ataques cardíacos e derrames. De acordo com o Ministério da Saúde (2022) estima-se que no Brasil ocorrem 300 a 400 mil casos de IAM por ano com 30% de óbitos. Dados estatísticos já relatam que até 2030 aproximadamente 23,3 milhões de pessoas no mundo morrerão anualmente de IAM. Nesse sentido, o IAM exige um diagnóstico precoce, rápido e eficaz para melhorar a taxa de sobrevivência e garantir a saúde dos pacientes (FATHIL *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2023).

O IAM é a necrose cardíaca causada por isquemia resultante da obstrução aguda de uma artéria coronária ocorrendo a ausência de sangue rico em oxigênio para o coração (HONG *et al.*, 2021). A diminuição do volume sanguíneo eleva a atividade cardíaca, como um mecanismo compensatório, e leva ao aumento da isquemia no músculo. Os principais sintomas que podem estar associados ao IAM são dores no peito mais à esquerda com irradiação para os membros superiores, elevação da pressão arterial, náuseas ou vômitos, falta de ar e palpitações (LIMA, 2023). Desta forma, o IAM é diagnosticado mediante detecção de sinais e/ou sintomas de isquemia miocárdica, variações nos eletrocardiográficos e biomarcadores de detecção de lesão miocárdica (NEZAMI *et al.*, 2018; HONG *et al.*, 2021; DOMENICO *et al.*, 2023).

O eletrocardiograma é um exame importante em pacientes com IAM, porém muitas pessoas apresentam resultados normais ou inconclusivos de forma a dificultar um diagnóstico precoce e preciso. Neste sentido, é flagrante a necessidade de quantificar marcadores cardíacos em amostras de sangue de pacientes para tratamentos, monitoramento e orientação mais rápidos e eficientes (YANG e ZHOU, 2006; LIMA 2023).

Os marcadores para diagnóstico de IAM incluem troponina cardíaca I (cTnI), troponina cardíaca T (cTnT), troponina cardíaca C (cTnC), mioglobina, proteína reativa C (PCR), e alguns outros biomarcadores (NEZAMI *et al.*, 2018). As troponinas (I, T e C)

são encontradas no músculo cardíaco e por isso são altamente benéficos para o prognóstico de infarto. No entanto, o principal marcador é a cTnI, que após a lesão do miocárdio aumenta rapidamente e permanece por muito tempo no soro sanguíneo sem sofrer a influência por outros subtipos de troponinas. Portanto, a cTnI é considerada a mais sensível e específica para lesões miocárdicas conhecida como “padrão-ouro” (REZAEI *et al.*, 2018; MI *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2021; HONG, *et al.*, 2021).

A troponina cardíaca I (cTnI) é considerada como padrão-ouro para diagnóstico de IAM uma vez que é produzida no sangue apenas no caso de dano direto do miocárdio. O peso molecular da cTnI é de 21 kDa e sua concentração em pacientes normais pode ser muito baixo (aproximadamente 1 pg/mL), mas pode aumentar cerca de 100 ng/mL em casos de insuficiência cardíaca (QURESH *et al.*, 2012; FATHIL *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2017; ÇIMEN *et al.*, 2020). Os procedimentos de testes laboratoriais para determinar cTnI são precisos e confiáveis (SZUNERITS *et al.*, 2019). No entanto, eles são demorados, exigem pessoal especializado e não são adequados para testes momentâneos (REZAEI *et al.*, 2018; SZUNERITS *et al.*, 2019). Portanto, o desenvolvimento de novos métodos analíticos para a detecção cTnI é fundamental para o diagnóstico clínico precoce.

O reconhecimento de biomarcadores sanguíneos baseado em interações de bioafinidade tem sido amplamente considerado para diagnósticos clínicos para detecção de cTnI pois garante alta precisão diagnóstica, como o ensaio imunoenzimático (ELISA) (CHEN *et al.*, 2022). Contudo, o método de ELISA sofre problemas como longo tempo de diagnóstico, necessidade de operadores bem treinados, longo tempo de incubação e instrumentação cara, o que acaba limitando seus usos (SZUNERITS *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2022). Na literatura têm sido mencionada várias técnicas para detecção de cTnI, tais como: ressonância de plasmon de superfície (SINHA, 2021), cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (SCHNECK, *et al.*, 2018), microscopia de fluorescência (SONG *et al.*, 2011), e o uso de um imunossensor cromatográfico (SEO *et al.*, 2016). Porém, esses métodos apresentam desvantagens como um custo elevado e longo tempo para as análises (WANG *et al.*, 2014).

Como já mencionado, os imunossensores fotoeletroquímicos são dispositivos analíticos simples, sensíveis, seletivos e eficientes na detecção de grupo de biomarcadores específicos como cTnI, uma vez que a informação da interação anticorpo-antígeno nesse tipo de dispositivo pode fornecer índices de diagnóstico clínico mais rápidos (YANG *et al.*, 2018).

Pelo exposto acima, o presente trabalho visa a obtenção e caracterização de NaTaO_3 e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ para o desenvolvimento de dois imunossensores fotoeletroquímicos para IAM na detecção de cTnI. O primeiro imunossensor proposto tem como enfoque a utilização de NaTaO_3 dopado com bismuto combinada com S-g- C_3N_4 e BiOI. O segundo imunossensor tem como propósito utilizar $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ combinados com oxiodetos de bismutos ($\text{BiOI}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$) e abordar o CuBi_2O_4 como fotocátodo em um imunossensor fotoeletroquímico autoalimentado.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral:

Sintetizar, caracterizar e explorar tantalato de sódio dopado com bismuto ($\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$) e tantalato de cálcio e bismuto ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) no desenvolvimento de plataformas fotoeletroquímicas visando a construção de imunossensores para detecção biomarcador cardíaco cTnI. Para isso, desenvolveram-se duas plataformas: a primeira utilizando NaTaO_3 dopado com bismuto combinada com S-g- C_3N_4 e BiOI; e a segunda composta por $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ combinados com oxiodetos de bismutos (BiOI/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$). Ambas foram empregadas na detecção de cTnI em amostras de soro humano.

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

3.2. Objetivos Específicos:

- a) Obter as partículas de tantalato de sódio dopado com bismuto e tantalato de cálcio e bismuto, assim como os materiais utilizados em suas sensibilizações (S-g- C_3N_4 , BiOI e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$);
- b) Caracterizar as partículas de tantalato de sódio dopado com bismuto combinado com S-g- C_3N_4 , BiOI, como também tantalato de cálcio e bismuto combinados com BiOI/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$;
- c) Estudar os parâmetros experimentais do sistema;
- d) Avaliar o limite e detecção, faixa linear de trabalho, precisão, exatidão do método e possíveis espécies interferentes;
- e) Aplicar os imunossensores em amostras de soro humano.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e Soluções

4.1.1 Materiais

Todos os experimentos foram realizados com reagentes de grau analítico com alta pureza e usados sem etapas de purificação adicional. As soluções foram preparadas com água purificada em um sistema OS100LXE da GEHAKA Company. Carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3), iodeto de potássio (KI), óxido de tântalo (Ta_2O_5), óxido de bismuto (Bi_2O_3), nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Ácido acético (CH_3COOH), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), tiourea (H_2NCSNH_2), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sódio, tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) foram adquiridos da Isofar. Ácido 2- [4- (2-hidroxi-etil)-piperazin-1-il]-etanossulfônico (HEPES), PIPES ácido piperazin-N,N'-bis(2-etanosulfônico) e tris (hidroximetil)-aminometanoterc-butil-hidroquinona (TBHQ), quitosana (1%), glutaraldeído (GLU), albumina de soro bovino (BSA), anticorpos monoclonal para troponina I e o antígeno de troponina I foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A Tabela 1 apresenta a marca e a pureza dos reagentes precursores para realização das sínteses deste trabalho.

Tabela 1. Informações dos reagentes utilizados

REAGENTE	MARCA	PUREZA
Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	99,5 %
CaCO_3	Sigma-Aldrich	98,0 %
Ta_2O_5	Sigma-Aldrich	99,0 %
Bi_2O_3	Sigma-Aldrich	98,0 %
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Sigma-Aldrich	98,0 %
KI	Isofar	99,0 %
KCl	Isofar	99,0-100,5 %
NaCl	Isofar	99,5 %

4.1.2 Preparo das Soluções Tampão

Foram preparadas as seguintes soluções: Tampão Fosfato (TF), HEPES, Britton-Robinson, PIPES e Tris, todas em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução de TF foi preparada a partir de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela mistura de ácido bórico, ácido fosfórico e ácido acético todos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O tampão HEPES foi preparado com ácido 2-[4-(2-hidroxietil)-piperazin-1-il]-etanossulfônico. O tampão PIPES foi preparado com ácido piperaxín-N,N'-bis(2-etanosulfônico). O tampão Tris foi preparado com Tris(hidroximetil)-aminometano. O pH das soluções tampão TF, BR, HEPES e PIPES foram ajustados com solução de NaOH 10%. Para a solução tampão Tris o pH foi ajustado com HCl 10%. Para o preparo de todas as soluções tampão foram utilizados um pHmetro KASVI modelo K39214B.

As soluções de TBHQ foram preparadas diariamente por meio da diluição da solução estoque em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 7,0 para o primeiro imunossensor ou em tampão HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 7,0 para o segundo imunossensor fotoeletroquímico.

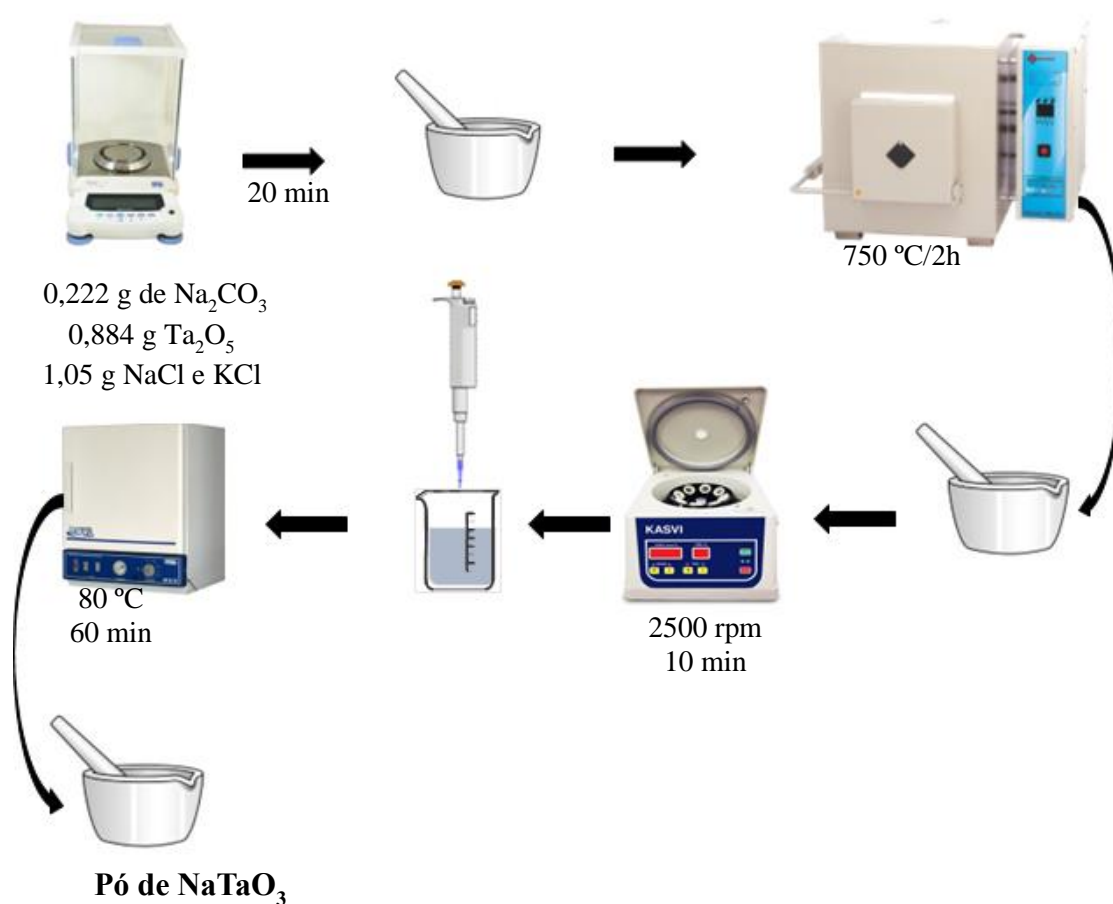
4.2 Sínteses dos Materiais que compõem os Imunossensores

4.2.1 Tantalato de sódio dopado com bismuto ($\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$)

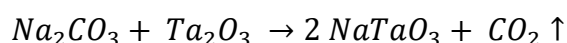
A síntese do NaTaO_3 dopado com diferentes concentrações de bismuto foi obtida pelo método do sal fundido com adaptações das metodologias de Kanhere e seus colaboradores (2011) e Sun e seus colaboradores (2011). O pó cerâmico de NaTaO_3 puro foi obtido a partir de precursores de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e óxido de tântalo (Ta_2O_5). Desta forma, com o auxílio de uma balança analítica modelo Shimadzu AUY220 foram pesados 0,222 g de Na_2CO_3 e 0,884 g de Ta_2O_5 e macerados por 20 minutos com ajuda de almofariz e pistilo. Posteriormente, foi acrescentado 1,05 g de KCl e 1,05 g de NaCl ao material e macerados por mais 20 minutos. Após a mistura extensiva o material foi levado para um forno tipo mufla Quimis modelo Q0318M21 para a etapa de calcinação mediante tratamento térmico a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Essa temperatura foi escolhida visto que para a composição eutética da mistura NaCl-KCl o ponto de fusão é de $645 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a calcinação, o material obtido foi deixado para esfriar até atingir a temperatura ambiente e lavado com água deionizada e centrifugado em centrífuga Kasvi modelo K14-

0815B em 2500 rpm por 10 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e o material foi posto para secar na estufa aquecedora (modelo Nova NI1512) a cerca de 80 °C por aproximadamente 60 minutos (Figura 12).

Figura 12. Representação esquemática da síntese de NaTaO₃.



A equacional da reação referente à síntese do NaTaO₃ pode ser representada de acordo com a reação a seguir:



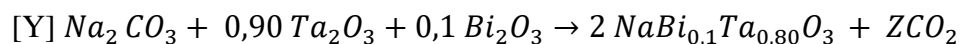
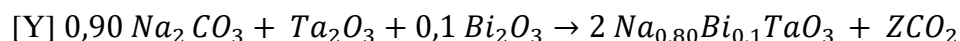
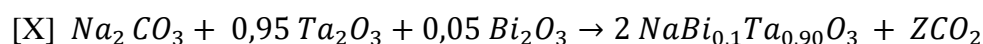
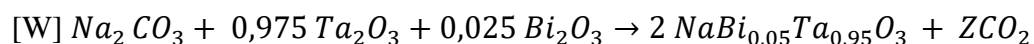
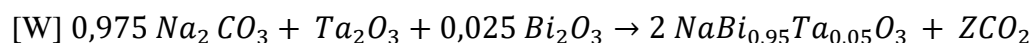
Para estudar a concentração ideal na dopagem da cerâmica perovskita foram realizadas sínteses de NaTaO₃ dopado com diferentes quantidades de bismuto. As dopagens do NaTaO₃ com bismuto foram obtidas seguindo o procedimento de NaTaO₃ puro utilizando as mesmas massas dos materiais precursores (0,222 g de Na₂CO₃ e 0,884 g de Ta₂O₅). Sendo assim, as etapas subsequentes de calcinação, centrifugação e secagem

permaneceram idênticas às empregadas para o NaTaO₃. Desta forma, a Tabela 2 apresenta as concentrações e as massas utilizadas na síntese de NaTaO₃ dopado com bismuto.

Tabela 2. Concentração de bismuto na dopagem de NaTaO₃.

Amostra	Concentração (mmol)	Massa (mg)
W	0,05	23,25
X	0,1	46,5
Y	0,2	93,0

As sínteses das amostras dopadas com bismuto desencadearam as seguintes reações, onde Z refere-se a quantidade de CO₂ liberados.



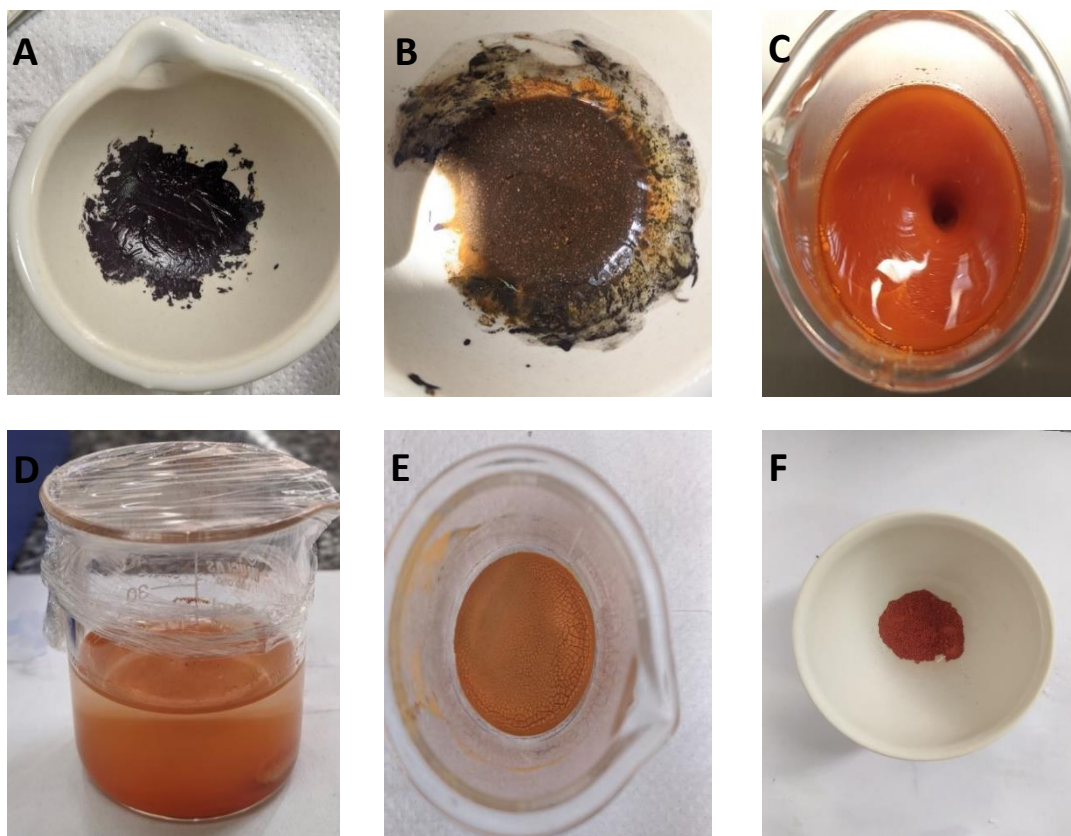
4.2.2 Modificação do tantalato de sódio dopado com bismuto combinado com nitreto de carbono grafítico dopado com enxofre e com oxiodeto de bismuto (NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI)

Para a combinação dos materiais com a perovskita, primeiramente o S-g-C₃N₄ foi sintetizado, mediante adaptação da metodologia de Fronczak e colaboradores (2020). Para a síntese do S-g-C₃N₄, 5 g de tioureia (H₂NCSNH₂) foram colocados em um cadinho de porcelana semi-coberto e aquecido em uma mufla até 550 °C por 2 horas e posteriormente resfriado até a temperatura ambiente.

Posteriormente, o NaTaO₃-Bi(W) e S-g-C₃N₄ foram combinados ao BiOI mediante maceração dos reagentes sólidos e hidrólise (HE *et al.*, 2016). Desta forma,

foram utilizadas as seguintes massas: 0,484 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,17 g de KI, 1 g de S-g- C_3N_4 e 1 g de $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$. Subsequentemente, os materiais foram macerados até a formação de uma pasta de cor preta (Figura 13 (A)) com ajuda de almofariz e pistilo e, posteriormente, foram adicionados 70 mL de água deionizada ao material (Figura 13 (B)). A dispersão foi agitada por 30 minutos com ajuda de um agitador magnético (Figura 13 (C)). Em seguida, o material foi deixado em repouso por 1h (Figura 13 (D)) e, logo após esse período, foi retirado o sobrenadante e seco em estufa com temperatura e tempo controlados ($80^\circ\text{C}/2\text{h}$) e, posteriormente, resfriado até a temperatura ambiente (Figura 14E). Por fim, o material foi macerado obtendo-se portanto o composto $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ (Figura 13 (F)).

Figura 13. Etapas de preparação do material completo: A) materiais macerados; B) com 30 mL de água; C) em processo de agitação; D) em repouso; E) após 2h na estufa; F) macerado.

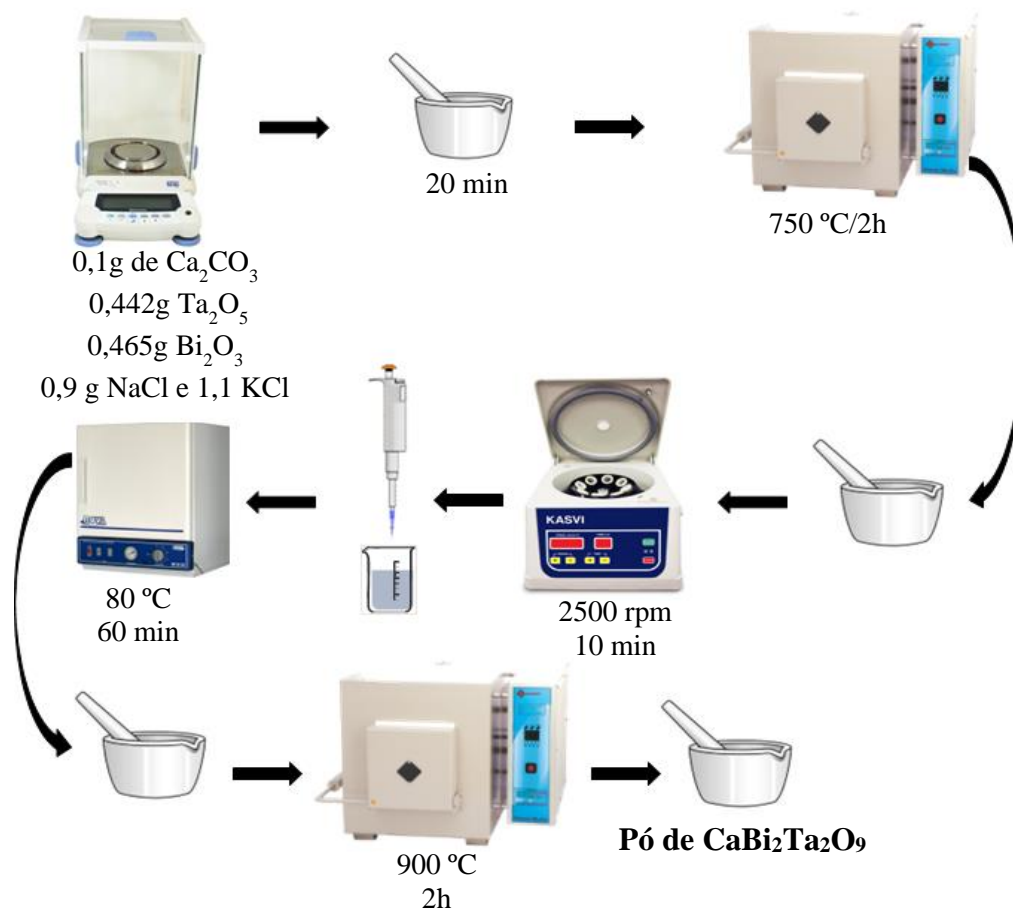


4.2.3 Tantalato Cálcio e Bismuto ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) combinado com oxiodetos de bismutos

O pó cerâmico de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foi obtido pelo método do sal fundido com a adaptação das metodologias de Wang *et al.*, 2013 e Jin *et al.*, 2022. Para essa síntese, 0,1

g de CaCO_3 e 0,442 g de Ta_2O_5 foram macerados em um almofariz com ajuda de um pistilo por 20 minutos e posteriormente foi acrescentado 0,465 g Bi_2O_3 e macerado por mais 20 minutos. Em seguida, 0,9 g de NaCl e 1,1g de KCl foram misturados extensivamente ao CaCO_3 e ao Ta_2O_5 . Logo após, o material foi levado para a mufla para a etapa de calcinação até a temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Após a calcinação, o material obtido foi exposto para esfriar em temperatura ambiente e posteriormente lavado com água deionizada em processo de centrifugação (2500 rpm/10 min). O pó resultante foi posto para secar na estufa aquecedora por quase $80\text{ }^\circ\text{C}$ por apenas 60 minutos. Após essa etapa o material foi novamente sinterizado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ no forno tipo mufla (Figura 14).

Figura 14. Representação esquemática da síntese de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

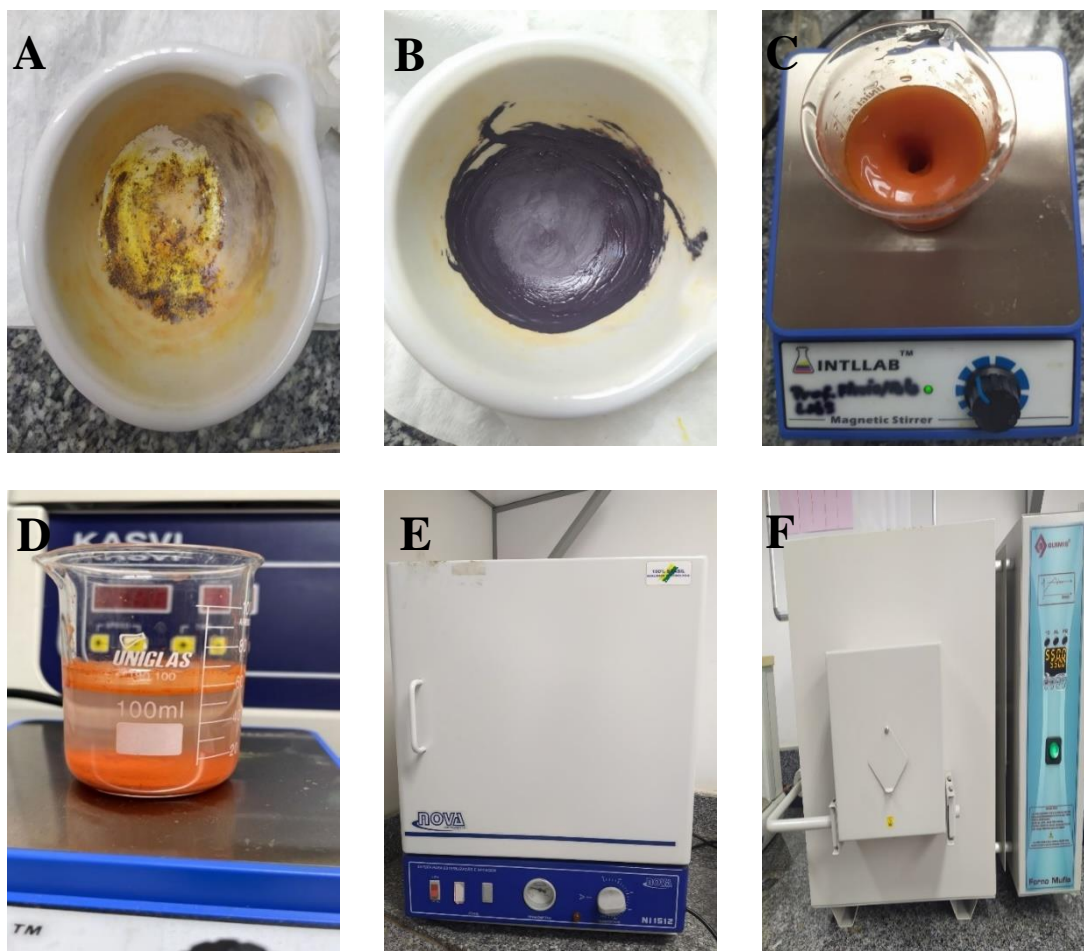


4.2.4 Tantalato de cálcio e bismuto com oxiodetos de bismutos

Para essa segunda etapa, 0,1 g de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, 0,242 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,085 g de KI foram macerados até a formação de uma pasta de cor preta (Figura 15 (A) 15 (B)). Posteriormente, foram adicionados 70 mL de água no material e submetido a

agitação magnético por 30 minutos (Figura 15 (C)). Em seguida, o material foi deixado em repouso por 1h (Figura 15 (D)). Logo após esse período, o sobrenadante foi retirado e o material sólido foi colocado para secar em 80 °C durante 2h em uma estufa. Posteriormente, o sólido foi deixado resfriar à temperatura ambiente (Figura 15 (E)). Após essa etapa, o material obtido foi levado a mufla para aquecimento a 400 °C por 2 horas formando o compósito $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ (Figura 15 (F)), e por fim, o mesmo foi macerado. A fim de caracterizar somente o compósito $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ foi realizada a síntese desse material obedecendo o mesmo procedimento acima, no entanto, na ausência de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Figura 15. Etapas de preparação do material completo: A) materiais macerados; B) formação da pasta preta; C) em processo de agitação; D) em repouso; E) na estufa 80 °C/1h; F) na mufla 400 °C/2h.

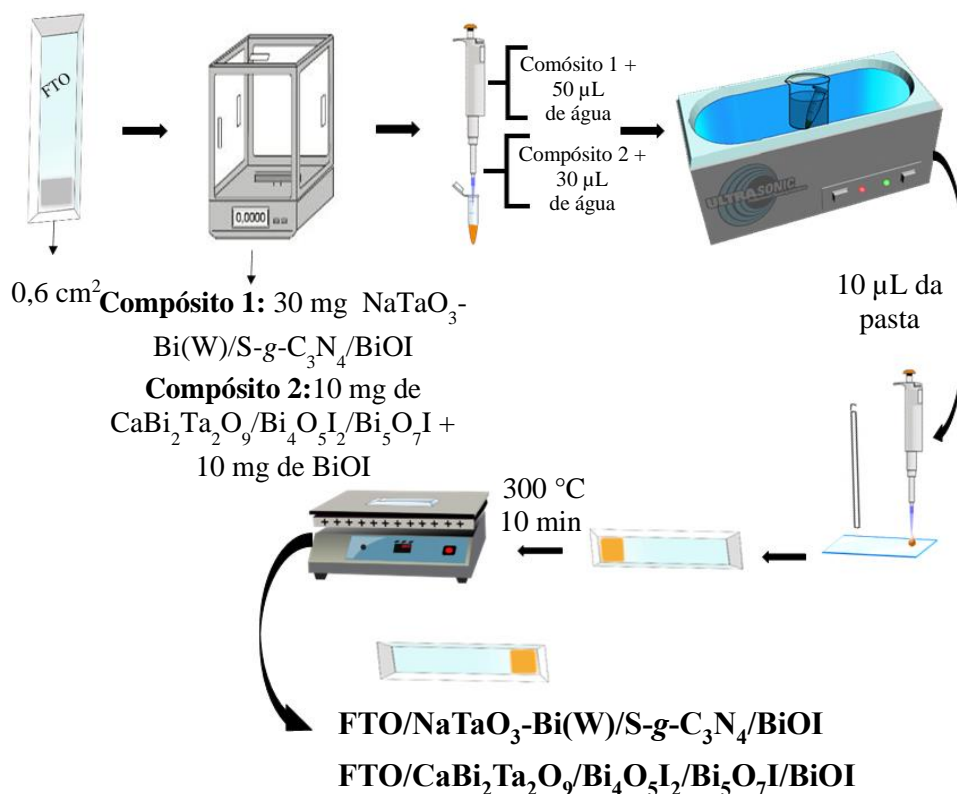


A terceira etapa da formação da plataforma consistiu-se obter o BiOI . Para tanto, foi realizada uma síntese com 0,242 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,085 g de KI obedecendo o mesmo procedimento acima, porém sem a etapa de calcinação de 400 °C por 2 horas.

4.3 Modificações das Plataformas de FTO/NaTaO₃-Bi(X)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI

Primeiramente os eletrodos de FTO foram demarcados por aproximadamente 0,6 cm² com uma fita adesiva da marca *Scotch*®. Posteriormente, foi preparada uma suspensão com 30 mg do material compósito NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e adicionado 50 µL de água deionizada. Já para a segunda plataforma de CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI, foi preparada uma suspensão com 10 mg de CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI e 10 mg de BiOI e adicionado 30 µL de água deionizada. Ambas as suspensões foram sonicadas por 30 minutos. Logo após, 10 µL da suspensão da pasta foi depositada na superfície de cada eletrodo de FTO e espalhada sobre o substrato com o uso de um bastão de vidro de acordo com o método convencional *doctor blade* (NIEDZWIEDZKI *et al.*, 2022). Subsequentemente, os eletrodos modificados foram secos por aproximadamente 30 minutos em temperatura ambiente e sinterizado em uma chapa aquecedora ajustada para 300 °C por 10 minutos (Figura 16).

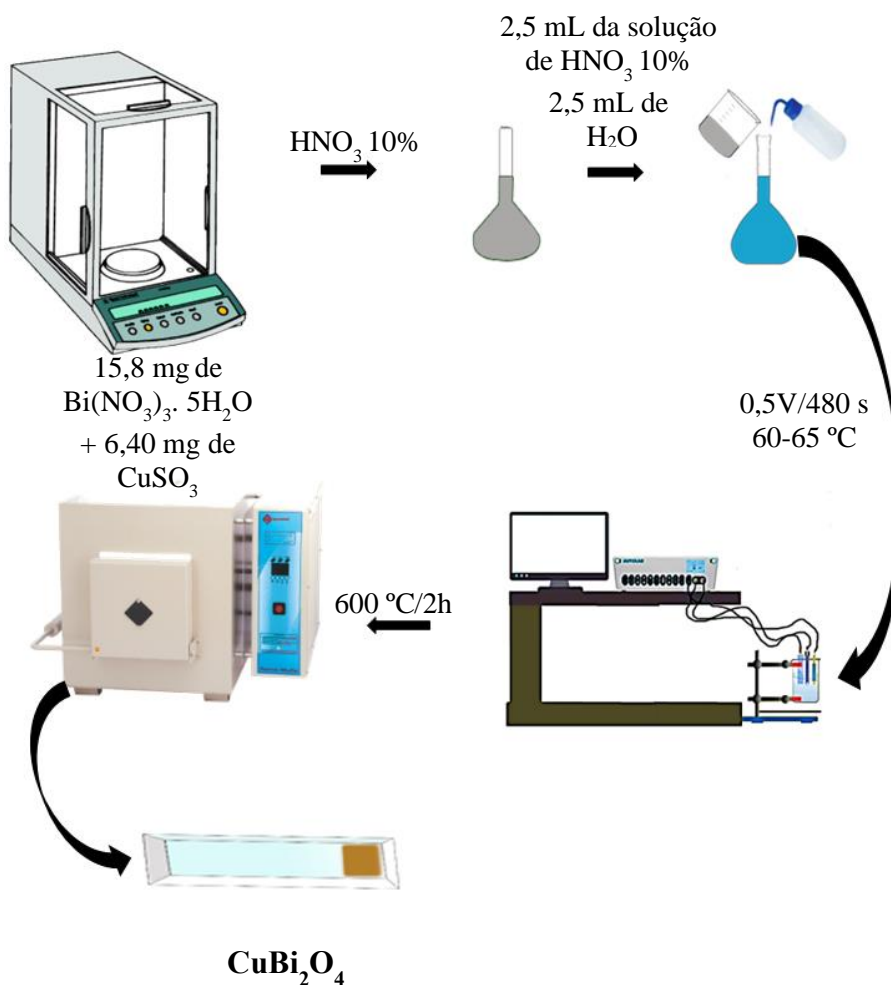
Figura 16. Preparo das plataformas de FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI.



4.4 Preparação do fotocátodo de CuBi_2O_4

O fotocátodo de CuBi_2O_4 foi preparado por eletrodeposição de filme de Cobre-Bismuto realizada por adaptação de trabalho publicado anteriormente (WANG *et al.*, 2019). Para preparação do eletrólito precursor foram pesados 15,8 mg de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 6,40 mg de CuSO_4 diluídos em 2,5 mL de uma solução de HNO_3 (10%) e 2,5 mL de água deionizada. A eletrodeposição foi realizada em uma célula eletroquímica de três eletrodos com um substrato FTO como eletrodo de trabalho, o eletrodo de ouro como contraeletrodo e $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat. KCl})}$ como eletrodo de referência. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato na técnica de cronoamperometria potenciotática e um potencial aplicado de -0,5 V por 480 s com temperatura controlada entre 60 e 65 °C (chapa aquecedora) para a eletrodeposição do material. Após a eletrodeposição foi feito um recozimento do filme eletrodepositado em um forno mufla a 600°C por 2 horas (Figura 17) (WANG *et al.*, 2019).

Figura 17: Eletrodeposição do fotocátodo CuBi_2O_4 .

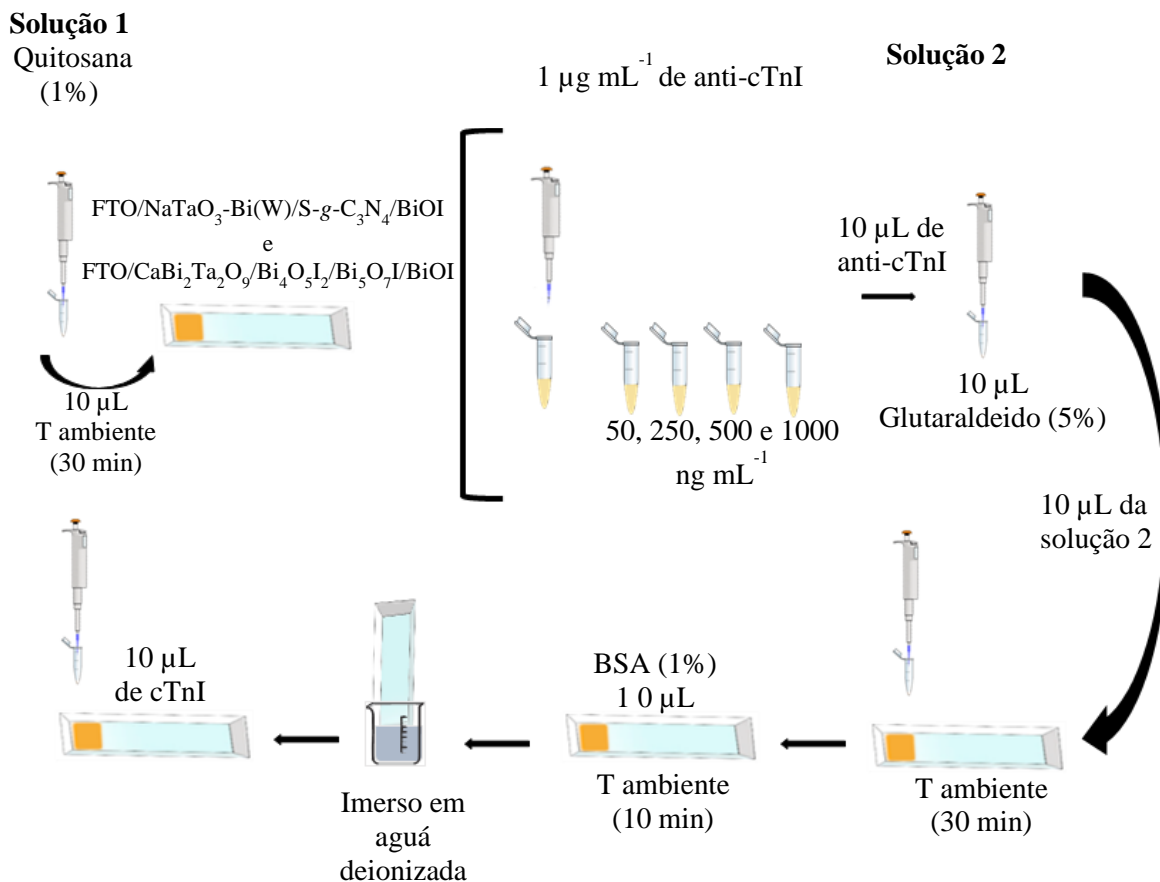


4.5 Preparação do eletrodo com anticorpo (anti-cTnI) e antígeno (cTnI)

Para a preparação de imobilização do anticorpo e antígeno foi preparado inicialmente uma solução estoque de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de anticorpo de cTnI (anti-cTnI) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 7.

As plataformas FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI foram preparadas da seguinte forma. Primeiramente foi preparado uma solução 1 contendo quitosana (1% m/v) preparada com ácido acético a (1%). Desta solução 1, 20 μL foi adicionado na superfície de cada plataforma e exposta para secar a temperatura ambiente por 30 minutos. A partir da solução estoque de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de anticorpo de cTnI (anti-cTnI) foram realizadas diluições de 50, 250, 500 e 1000 ng mL^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 7. Após esta etapa, foi preparado uma solução 2 contendo 10 μL de anti-cTnI e 10 μL de glutaraldeído (5%) e adicionado 10 μL desta solução em cada uma das plataformas que foram expostas a evaporação à temperatura ambiente por 30 minutos. Após esse período, foi feito o bloqueio da superfície do eletrodo mediante a incubação com 10 μL de BSA (1% v/v) por 10 minutos e, após decorrido o bloqueio, os eletrodos foram lavados em água deionizada para retirada de excesso do material. As determinações dos antígenos foram realizadas incubando nas plataformas FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI com 10 μL de soluções de cTnI por 10 min, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Esquema ilustrativo da construção da plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI.

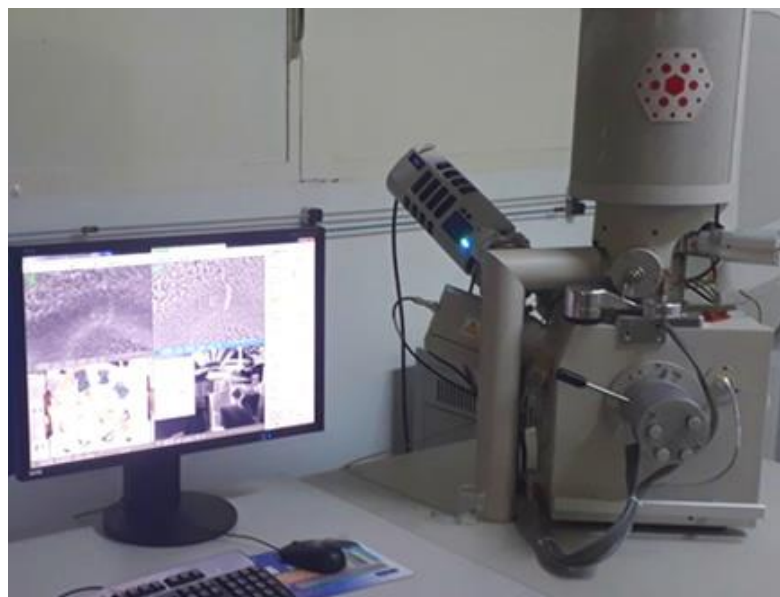


4.6 Caracterizações Morfológicas e Espectroscópicas dos materiais

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram realizadas usando um microscópio eletrônico de varredura emissão de campo (FEG) Quanta 250, (FEI Co., EUA), equipado com um Espectrômetro Dispersivo de Energia (EDS) de modelo X-MAX50 (Oxford, Reino Unido) (Figura 19). As amostras foram dispersas em substrato de silício ou mica seguido de revestimento por pulverização catódica de irídio em um instrumento Bal-Tec MED020 (Balzers). As análises de SEM-EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Figura 19. Microscopia Eletrônica de Varredura Quanta 250.



Fonte: <https://www.iqm.unicamp.br/institucional/infraestrutura/salas-de-instrumentos/limicro/>

4.6.2 Difração de Raios X (DRX)

Para confirmar as estruturas cristalinas dos materiais sintetizados as amostras foram submetidas à técnica de difração de raios X (DRX). As medidas foram realizadas em um Difratorômetro D8 Advance Bruker, em que os difratogramas foram obtidos utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV, corrente de 40 mA equipado com um detector linear LynxEye (Figura 20). Os difratogramas de raios X foram realizados no intervalo angular (2θ) variando de 15° - 80° utilizando um tamanho de passo de $0,02^\circ$, com tempo de contagem de 0,5s/passos e geometria de Bragg-Brentano. O refinamento de Rietveld foi feito utilizando o programa Bruker AXS TOPAS para confirmar as fases dos materiais e fornecer informações sobre os parâmetros da rede, tamanho do cristalito, micro-deformação e concentração das fases presentes nas amostras. As análises de DRX foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CeMAT) da UFMA campus Bacanga.

Figura 20. Difratorômetro de Raio X.



Fonte: o Autor

4.6.3 Espectroscopia Raman

Para a obtenção dos espectros Raman dos materiais, utilizou-se um espectrômetro triplo da marca Horiba/Jobin Yvon, modelo T64000 (Figura 21). Um laser de estado sólido (LAS532-100HREV) com comprimento de onda de 532 nm e operando a 14 mW foi empregado como fonte de excitação. A fim de evitar danos à amostra, foi utilizado um filtro de densidade óptica ND0.6, com 25% de transmitância. A luz de excitação foi focalizada na superfície da amostra com o auxílio de um microscópio Olympus, modelo BX41, equipado com uma lente objetiva MPLN de 50x. A luz dispersa foi coletada pela lente e direcionada a um filtro (Edge), que bloqueou a componente elástica da luz dispersa (Rayleigh) e permitiu a passagem da componente inelástica (Raman). Esta última foi guiada até uma fenda de entrada no espectrômetro e dispersada por uma grade de difração de 1800 ranhuras/mm para separação das componentes (modos vibracionais). Essa configuração assegura uma resolução de 2 cm^{-1} . O sinal Raman foi detectado por um detector do tipo CCD (Charge-Coupled Device), resfriado com nitrogênio líquido, e enviado para um microcomputador, onde foi analisado usando o software LabSpec6 da Horiba. Os espectros foram gerados após 5 aquisições de 30 segundo cada, em cada região espectral da grade. As análises Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI) da UFMA campus Bacanga.

Figura 21. Espectrômetro Raman triplo Horiba-Jobin-Yvo.



Fonte: o Autor

4.6.4 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de FTIR foram realizadas a fim de evidenciar a presença dos grupos funcionais presentes no *S-g-C₃N₄*. As análises foram realizadas em um Espectrômetro Infravermelho Shimadzu modelo IR Prestige-21 (Kyoto-Japan), na região de 4000 a 400 cm^{-1} em pastilhas de KBr 1% (temperatura ambiente) e resolução espectral de 4 cm^{-1} para a análise do material (Figura 22). A análises de FTIR foi realizada na Central Analítica de Química da UFMA campus Bacanga.

Figura 22. Espectrofotômetro Shimadzu FT-IR Prestige-21.



Fonte: o Autor

4.7 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e fotoeletroquímicas

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab (Metrohm Autolab B. V. Utrecht, Holanda) (Figura 23) equipado com um módulo FRA 2 controlado pelo software FRA (versão 4.9) utilizando uma célula com três eletrodos: FTO como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (sat. KCl) como eletrodo de referência e um eletrodo de ouro como contra eletrodo. Os gráficos de Nyquist e fase de Bode foram realizadas em sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI ou em 10 mmol L^{-1} de TBHQ para FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI. Os registros das medidas foram feitas em 10 kHz a 0,1 Hz sob uma amplitude AC de 0,01 V.

Figura 23. Potenciostato/Galvanostato utilizado para as medidas de EIE e fotoeletroquímicas.

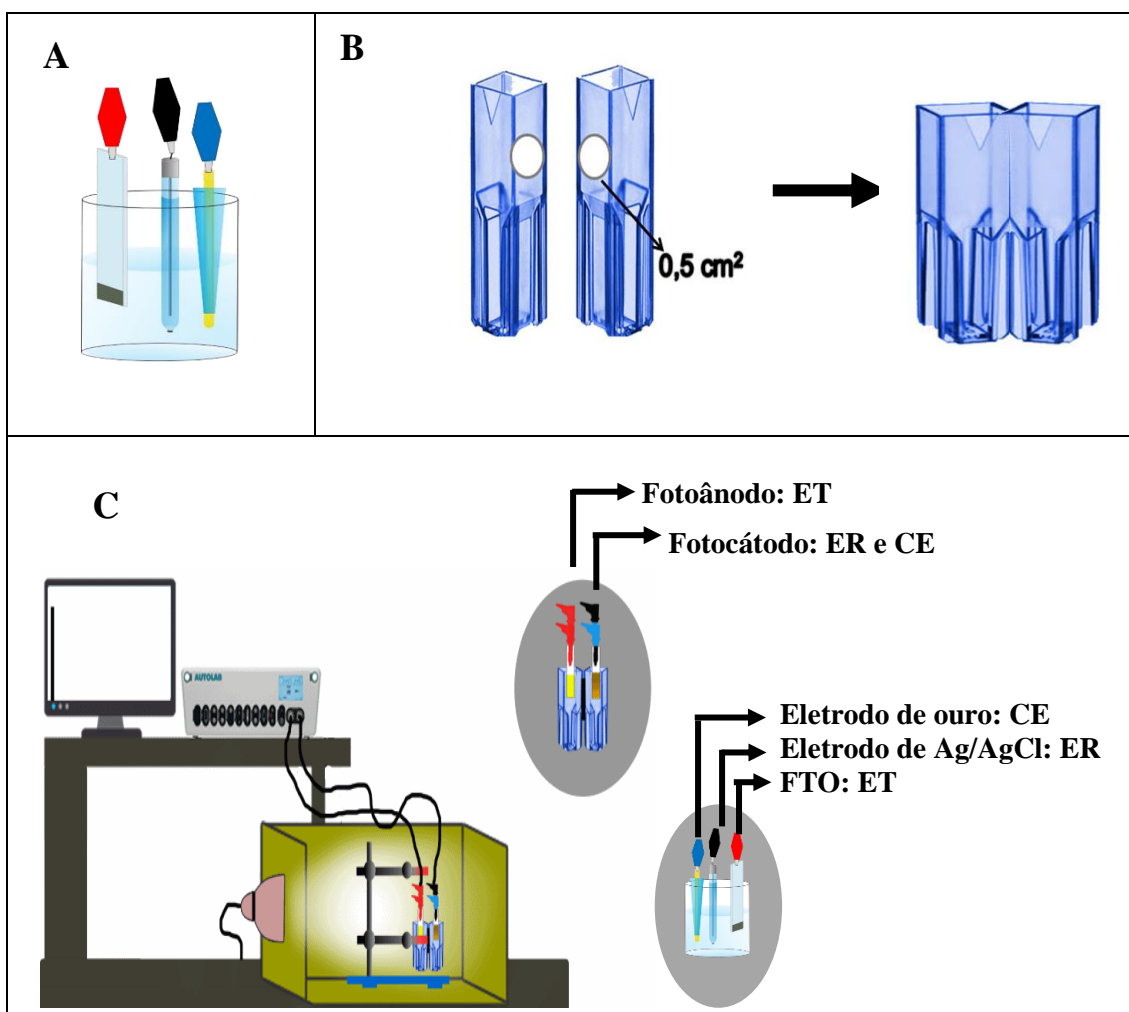


Fonte: o Autor

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula de 5 mL mantida dentro de uma caixa fechada que continha uma lâmpada LED comercial de 36 W utilizando um sistema convencional de três eletrodos. Como eletrodo de referência (ER) utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado), um contra-eletrodo (CE) de ouro e um eletrodo de trabalho (ET) que consistiu em uma placa de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com Flúor (FTO) modificado com NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI ou CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI (Figura 24 (A)). A lâmpada era utilizada como fonte de iluminação dos imunossensores fotoeletroquímicos e as respostas de fotocorrente eram obtidas na presença e ausência de luz em uma solução de 5 mmol L^{-1} de TBHQ preparada em uma solução de 1 mol L^{-1} de tampão TF (pH 7) ou uma solução de 10 mmol L^{-1} de TBHQ preparada em uma solução de 1 mol L^{-1} de tampão HEPES em (pH 7) para a segunda plataforma.

Para a exploração do fotocátodo foi construído uma célula fotoeletroquímica autoalimentada com dois compartimentos utilizando duas cubetas plásticas de espectrofotometria com capacidade volumétrica máxima de 2 mL cada (Figura 24 (B)). Em cada uma das cubetas foi realizado uma abertura circular na parte lateral cerca de 0,5 cm de diâmetro e as mesmas foram fixadas uma ao lado da outra (Figura 24 (B)). Os compartimentos foram explorados para o posicionamento do fotoânodo de FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI/cTnI e do fotocátodo de CuBi₂O₄. Para a aplicação do sistema, o fotoânodo foi explorado como eletrodo de trabalho enquanto o fotocátodo foi conectado simultaneamente com o contra-eletrodo e eletrodo de referência. Assim, a corrente foi medida entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho e a diferença de potencial medida entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (Figura 24 (C)).

Figura 24. Ilustração das células fotoeletroquímicas



4.8 Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais

A fim de se obter um melhor desempenho das plataformas de FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI, foram avaliados alguns parâmetros que podem afetar a resposta e sensibilidade do sistema fotoeletroquímico como a concentração da molécula doadora (TBHQ), o tipo de solução tampão, e concentração de anticorpo cTnI a resposta das plataformas.

4.8.1 Solução tampão

Primeiramente realizou-se o estudo do sinal analítico referente a detecção de TBHQ em soluções tampão TF, BR, HEPES para a plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e tampão TF, HEPES, PIPES e Tris para a plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI todos em concentração de 0,1 mol L⁻¹ e pH 7. Após a otimização da solução tampão, foi realizado o estudo da influência do pH numa faixa de 6,0 a 8,0 para ambas as plataformas.

4.8.2 Concentração da molécula doadora

A concentração da molécula de TBHQ foi investigada na faixa de concentração de 1 mmol L⁻¹, 2,5, 5,0 e 10 mmol L⁻¹ para a plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI. Já para plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI a faixa de concentração estudada foram de 5, 10 e 15 mmol L⁻¹ e TBHQ.

4.8.3 Concentração do anticorpo (*anti-cTnI*)

Após a otimização das plataformas ao tipo de solução tampão e da molécula doadora de TBHQ os eletrodos de FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI foram modificados com diferentes concentrações de anti-cTnI para detecção de cTnI. Dessa forma, as concentrações imobilizadas de anti-cTnI frente a molécula doadora foram: 50, 250, 500 e 1000 ng mL⁻¹.

4.8.4 Potencial aplicado (E_{apl})

O efeito do potencial aplicado (E_{apl}) é um parâmetro muito importante que contribui para o aumento da fotocorrente do sistema. Nesse sentido, foram realizadas

medida cronoamperiométrica utilizando ambas as plataformas (FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI) em diferentes potenciais: -0,3, -0,2, -0,1 0,0, 0,1, 0,2 e 0,3 V vs Ag/AgCl empregado a solução tampão, pH e concentração de TBHQ otimizada.

4.9 Curva Analítica dos imunossensores

Após a otimização dos parâmetros experimentais e operacionais construiu-se a curva analítica (Equação 3) para a determinação de troponina I através da relação linear com o log da concentração do antígeno [cTnI] = 0; 0,001; 0,01; 0,5; 10; 20 e 50 ng mL⁻¹ para o imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI e log da concentração do antígeno [cTnI]= 0; 0,001; 0,01; 0,1; 1; 10; 20 e 50 ng mL⁻¹ para FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI. Considerando a célula fotoeletroquímica com dois eletrodos uma segunda curva analítica também foi obtida para a segunda plataforma. Dessa forma, as concentrações da curva foram: [cTnI] = 0; 0,001; 0,01; 0,1; 1; 10; 20; 50; 100 e 200 ng mL⁻¹.

$$I(\mu A) = a + b \times [\log C \text{ (ng/mL)}] \quad (3)$$

onde “a” corresponde a interceção da reta, “b” o coeficiente angular e “C” a concentração de cTnI. O limite de detecção (LD) adotado para os imunossensores desenvolvidos foi a equação $LD = 3 \left(\frac{S}{N} \right)$, onde 3(S/N) é correspondente a 3 vezes a razão sinal/ruído do branco obtido no tampão.

4.9.1 Estudo da repetibilidade das medidas

Com o intuito de avaliar a precisão dos sensor de FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foi realizado estudo de repetibilidade utilizando o desvio padrão relativo (DRP) das medidas como parâmetro. Para avaliar a repetibilidade das medidas foram realizadas 12 medidas sucessivas do imunossensor de FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7.0) na presença de 5 mmol L⁻¹ de TBHQ. Por fim, o DPR foi obtido levando-se em conta os valores médios das fotocorrentes obtidas.

4.9.2 Teste de Interferentes

Para avaliar a seletividade dos imunossensores para detecção da molécula biológica de cTnI, foram realizados testes das possíveis espécies interferentes. Para análise da seletividade do FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI as espécies interferentes foram: albumina de soro bovino (BSA), mioglobina (Mb) e proteína reativa C (PRC). Para segundo imunossensor (FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI) foram estudados BSA, Mb, PRC e adicionalmente o PSA (antígeno prostático específico). Todos foram testadas comparando-se a fotocorrente de 10 ng mL⁻¹ do antígeno de cTnI com as fotocorrentes de 20 ng mL⁻¹ das espécies interferentes para ambas as plataformas.

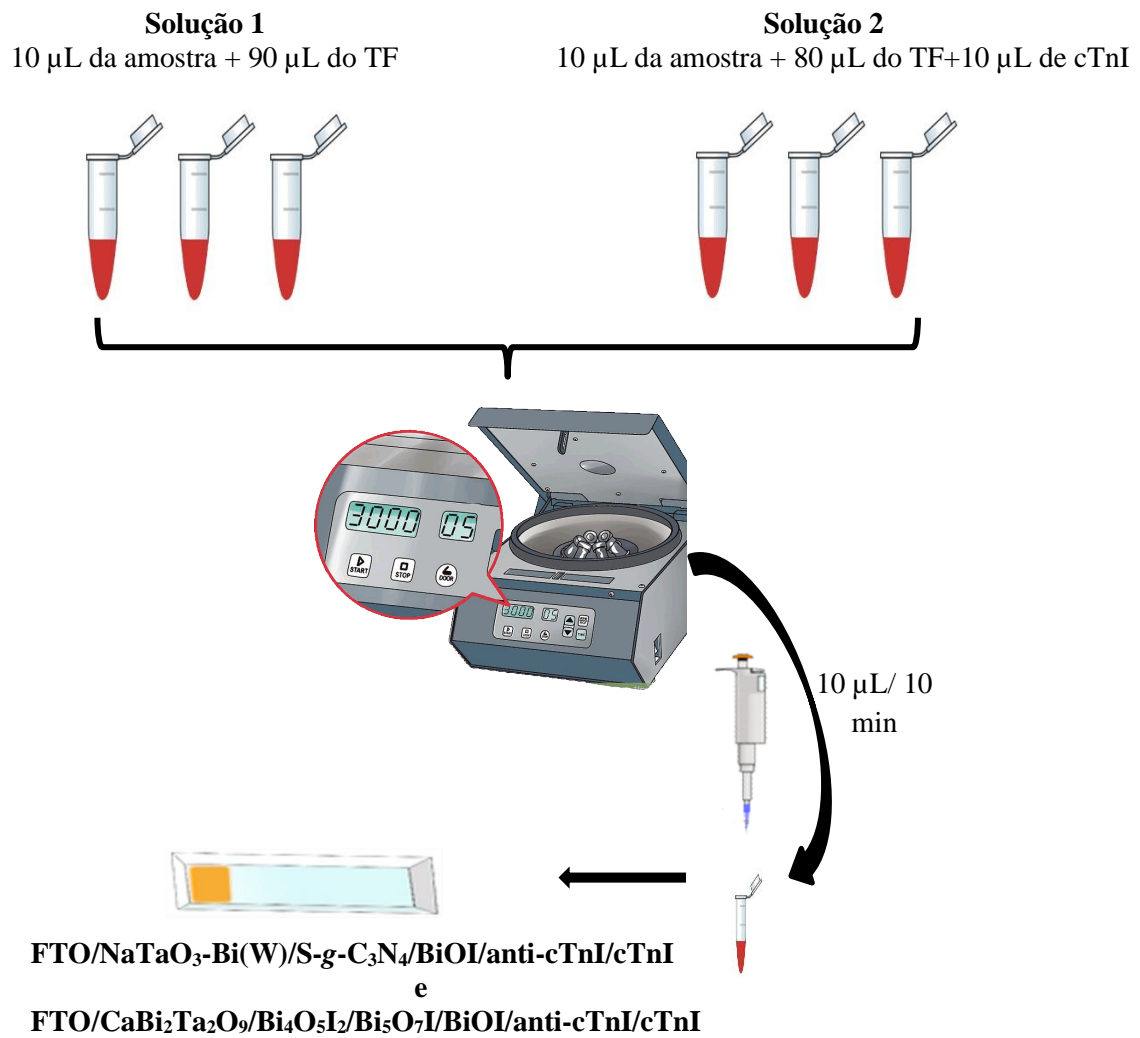
4.9.3 Preparação do Soro Humano e Determinação de cTnI

Os imunossensores foram avaliados em amostras reais de soro de dois homens e uma mulher. Este estudo foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa em Seres Humanos da Universidade Federal do Maranhão (CAAE: 46371515.5.0000.5087). As amostras foram coletadas de voluntários e denominadas amostras A e B para homens e C para mulher. Para o estudo de adição e recuperação, foram preparadas soluções sem cTnI e com adição de cTnI de cada amostras (A, B e C). Sendo assim, a solução 1 foi preparada misturando 10 µL de cada amostra de soro A, B e C individualmente com 90 µL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Já a solução 2 foi preparada misturando 10 µL de soro humano de cada amostra, 80 µL de solução 0,1 mol L⁻¹ TF (pH 7,0) e 10 µL de solução padrão cTnI (0,05 e 20 ng mL⁻¹) e depois centrifugadas a 3000 rpm por 5 min para o FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI e 0,01, 20 e 50 ng mL⁻¹ para o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI. Para análise da amostra 10 µL da solução foram injetados diretamente sobre a superfície de FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI e incubadas por 10 min. Após esse período o imunossensor estava pronto para uso (Figura 25).

Com a determinação de cTnI foi possível avaliar a exatidão dos imunossensores através de estudos de adição e recuperação. Desta forma, a quantificação de cTnI, em amostra de soro humano foi realizada após a imobilização com as diferentes concentrações da solução estoque padrão. Uma curva analítica foi construída a partir da relação linear entre a concentração adicionada do padrão e a fotocorrente. Após essa etapa, a porcentagem de recuperação de cTnI foi obtida pela razão entre a concentração

de cTnI encontrada e a concentração adicionada multiplicada por 100. Para maior confiabilidade as medidas dos resultados as análises foram realizadas em triplicada.

Figura 25. Ilustração do preparo da amostra de soro humano.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

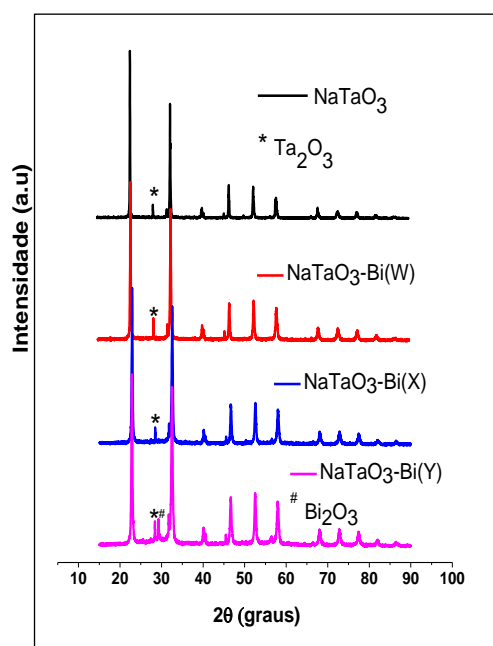
- **Plataforma: NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI**

5.1 Caracterizações Morfológica, Espectroscópica e Eletroquímica dos materiais

As caracterizações dos materiais utilizados para construção do imunossensor foram realizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

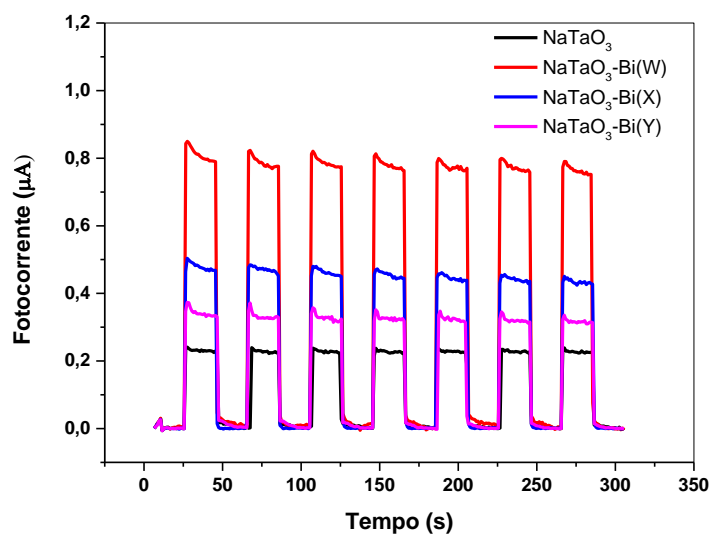
A Figura 26 apresenta os difratogramas do NaTaO₃ e dopado com diferentes concentrações de bismuto. Os difratogramas mostram semelhanças entre si. É observado uma série de picos aproximadamente em $2\theta = 22,86^\circ$, $32,54^\circ$, $40,14^\circ$, $46,66^\circ$, $52,54^\circ$, $58,05^\circ$, $68,06^\circ$, $72,80^\circ$, $77,50^\circ$ e $82,05^\circ$ que podem ser indexados aos planos cristalinos do NaTaO₃ ortorrômbico (JCPD 73-0878) (Figura 26) (ALVES *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; TAI *et al.*, 2023). No entanto, picos de impureza de baixa intensidade também foram observados em todas as amostras dopadas em cerca de $28,42^\circ$ e um pico em $29,34^\circ$ na amostra de NaTaO₃-Bi(Y) devido a presença de Ta₂O₅. Em outros trabalhos da literatura foi relatado a existência de uma pequena quantidade de Ta₂O₅ em tantalato de sódio obtido por síntese em estado sólido e síntese hidrotérmica (SUN *et al.*, 2011; KARNA *et al.*, 2020).

Figura 26. Padrões de DRX para material sintetizado NaTaO₃ e NaTaO₃ dopado com bismuto



Um estudo fotoeletroquímico foi realizado para comparar as respostas de fotocorrentes de cada amostra de NaTaO_3 obtida a partir da presença de diferentes quantidades de Bi_2O_3 . Desta forma, a Figura 27 apresenta o estudo de fotocorrente do NaTaO_3 puro e das demais amostras obtidas com Bi_2O_3 na presença de 5 mmol TBHQ.

Figura 27. Estudo de fotocorrente das amostras NaTaO_3 puro (amperograma preto), $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$ (23,25 mg) (amperograma vermelho), $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(X)}$ (46,5 mg) (amperograma azul) e $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(Y)}$ (93,0) (amperograma rosa) em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TF na presença de 5 mmol TBHQ em $E_{\text{apl}}=0,0 \text{ V}$.

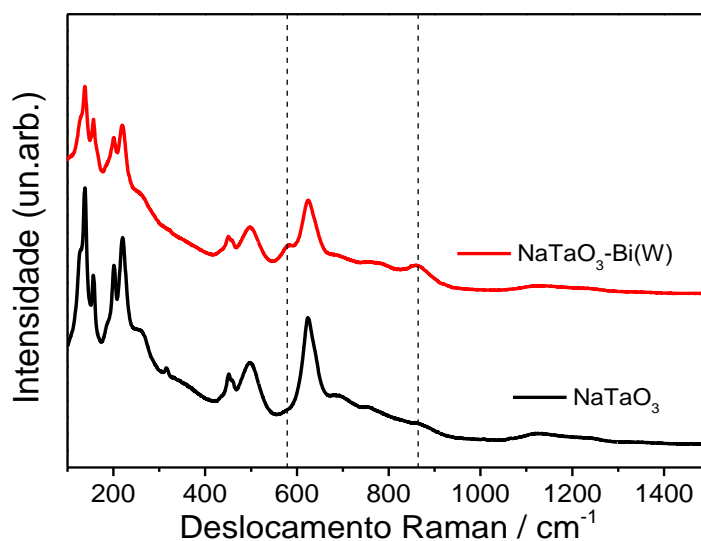


A fotocorrente obtida com a plataforma $\text{FTO/NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$ na presença da molécula doadora foi maior em comparação aos demais materiais obtidos sugerindo que a presença de 23,25 mg de bismuto no preparo das amostras favorece uma maior atividade fotoeletroquímica na presença de “luz visível” e, portanto, pode favorecer uma maior transferência de carga e maior separação das cargas fotogeradas. Como pode ser visto, as amostras $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(X)}$ (46,5 mg) e $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(Y)}$ (93,0 mg) sintetizadas com maior quantidade de bismuto apresentaram uma menor resposta de fotocorrente. As amostras $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(X)}$ e $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(Y)}$, que continham maior quantidade de bismuto, mostraram uma menor resposta de fotocorrente. Um estudo realizado por Kanhere (2011) investigou o efeito da adição de bismuto em diferentes concentrações (2,5-10% em mol) no composto NaTaO_3 , sintetizado pelo método hidrotermal. O autor constatou que a amostra dopada com 10% em mol de bismuto exibiu uma menor resposta fotocatalítica, sugerindo que as propriedades fotofísicas dessa amostra eram distintas das outras. Em outro trabalho, Kanhere e seus colaboradores (2012), realizaram síntese de NaTaO_3

dopado com Bi (2,5-7,5% mol) pelo método de estado sólido utilizando um co-catalisador de platina. De acordo com o estudo, somente a concentração de 7,5% de Bi ocorreu absorção de luz visível. Do exposto, a concentração de Bi nas amostras de NaTaO₃ tem se mostrado extremamente importante para o controle das propriedades dos materiais investigados.

Outra técnica importante utilizada para avaliar a amostra escolhida (NaTaO₃-Bi(W)) foi a Espectroscopia Raman. Desta forma, a Figura 28 mostra espectros Raman do NaTaO₃ e do NaTaO₃-Bi(W).

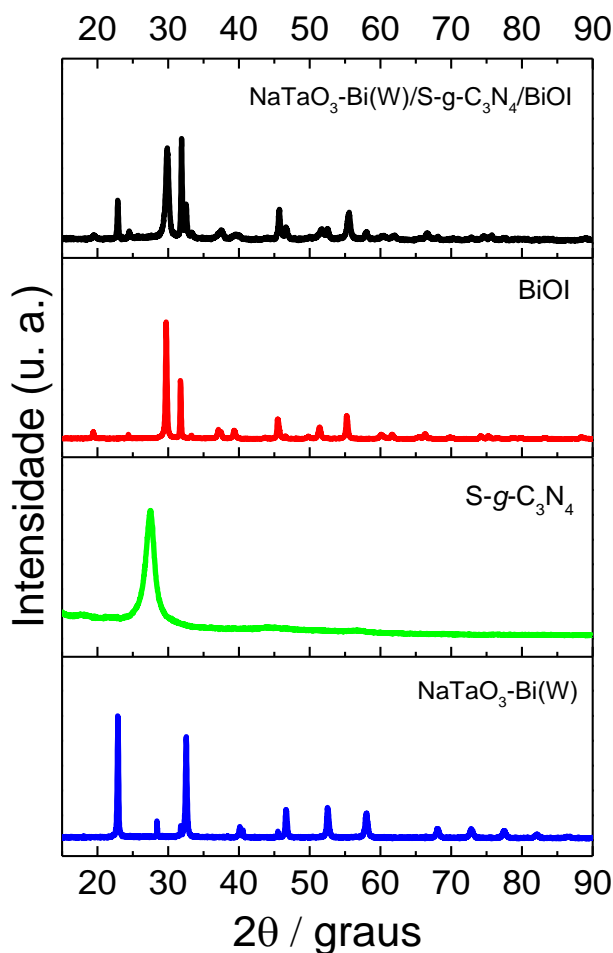
Figura 28. Espectro Raman dos compósitos de NaTaO₃ e NaTaO₃-Bi(W).



O espectro Raman do NaTaO₃ apresentou picos em torno de 138, 156, 201 e 220 cm⁻¹ correspondem as vibrações de translações do átomo de Na. O espectro Raman também mostrou picos em 262 e 316 cm⁻¹, atribuídos aos modos de flexão do octaedro TaO₆, e em 452, 497 e 625 cm⁻¹, atribuídos aos modos de estiramento Ta-O (FRESNO *et al.*, 2016). Por outro lado, o espectro Raman do NaTaO₃-Bi(W) apresentou picos adicionais em 579 e 860 cm⁻¹ (linhas tracejadas) (Figura 28). Esses dois picos foram associados a fônons ópticos transversais (TO) e longitudinais Raman (LO) provavelmente ativados pela dopagem de bismuto (CUI *et al.*, 2015).

As caracterizações também foram realizadas com os demais materiais que compõem a plataforma. Os difratogramas de Raio-X para NaTaO₃-Bi(W), S-g-C₃N₄, BiOI e o compósito NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI podem ser observados na Figura 29.

Figura 29. Padrões DRX de NaTaO₃-Bi(W), BiOI, S-g-C₃N₄ e NaTaO₃-Bi(W)/ S-g-C₃N₄/BiOI.

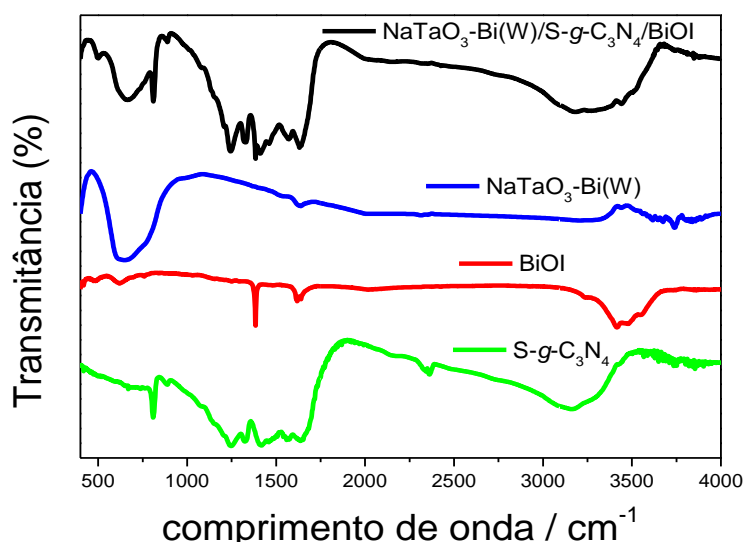


Como pode ser observado, o difratograma BiOI mostrou picos de alta intensidade em aproximadamente $2\theta = 29,70^\circ$, $31,73^\circ$, $45,49^\circ$, $55,25^\circ$ e $66,36^\circ$, correspondendo aos planos de reflexão do BiOI (102), (110), (200), (212) e (214) referentes à simetria cristalina tetragonal (JCPDS-10-0445) (GUO, *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2021). Já o difratograma do S-g-C₃N₄ mostrou dois picos distintos em aproximadamente 13° e 27° . O pico de difração em 13° pode ser indexado às reflexões do plano (100), cuja origem está associada ao arranjo das estruturas de heptazina. Por outro lado, o pico mais intenso em 27° pode ser indexado como o plano (002), associado ao empilhamento interplanar constituídos pelas unidades de heptazina (MEDEIROS, 2017; LIU *et al.*, 2017; ALVIN *et al.*, 2018; JO *et al.*, 2019; VINOOTH *et al.*, 2021). Os picos observados no difratograma da plataforma completa (NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI) estão associados aos compósitos citados acima, principalmente os compósitos NaTaO₃-Bi(W) e BiOI. O pico principal de S-g-C₃N₄ (a 27°) não apareceu no difratograma da amostra completa;

provavelmente foi sobreposto pelos picos principais dos outros dois compósitos uma vez que S-g-C₃N₄ está disperso no compósito (YIN *et al.*, 2016).

Com o intuito de identificar e comparar a presença de grupos funcionais nos compostos sintetizados foi utilizada a técnica de FTIR. Na Figura 30 foi possível identificar bandas características nas amostras de S-g-C₃N₄, BiOI, NaTaO₃-Bi(W) e NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI. A formação da fase C₃N₄ na amostra de S-g-C₃N₄ foi confirmada por análise de FTIR onde o espectro de S-g-C₃N₄ apresentou bandas em cerca de 808 e 887 cm⁻¹ associados às vibrações de estiramento das unidades de triazina em heterociclos CN e deformação de N-H respectivamente. Além disso, o espectro FTIR de S-g-C₃N₄ também apresentou bandas na faixa de 1244 cm⁻¹ a 1634 cm⁻¹ atribuídas as vibrações de estiramento CN do heterocíclico (C₆N₇) (SHCHERBAN *et al.*, 2016; HAKAMI *et al.*, 2022).

Figura 30. Espectros de FTIR de S-g-C₃N₄, BiOI, NaTaO₃-Bi(W) e NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI.

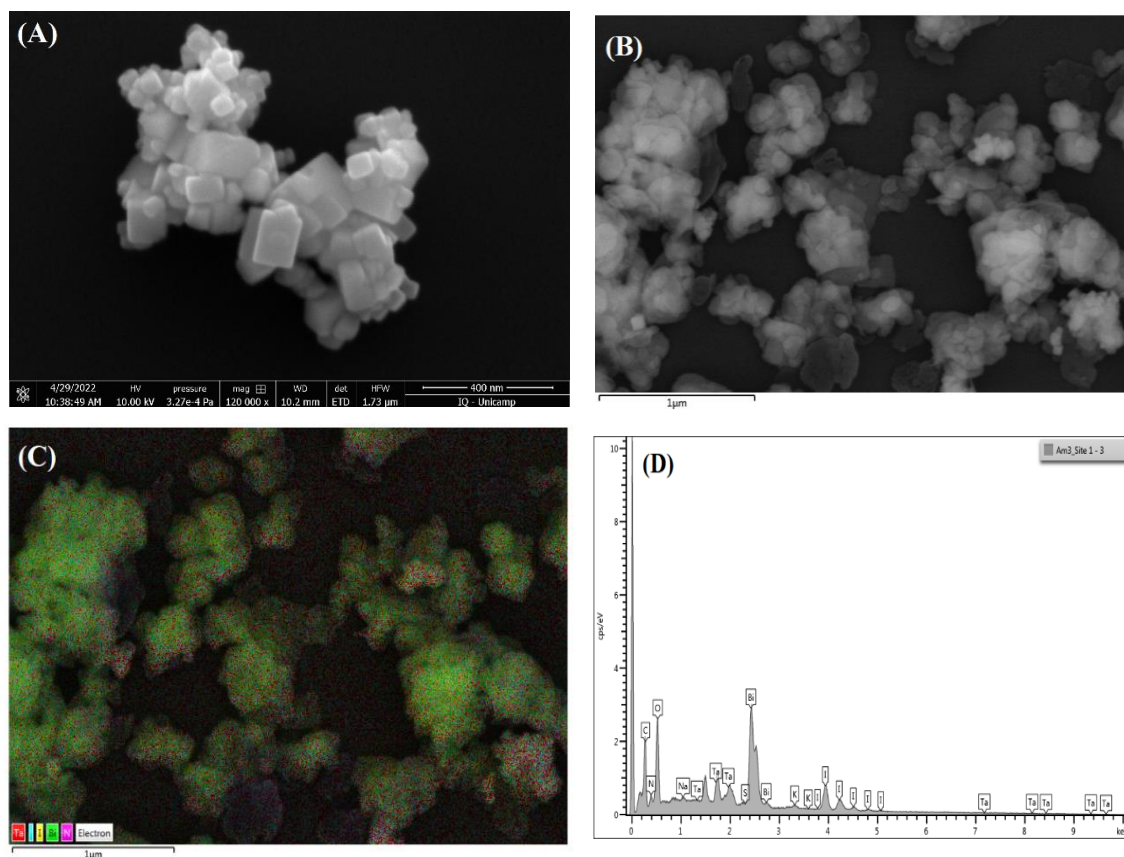


O espectro FTIR de BiOI obtido por hidrólise apresentou bandas em cerca de 486 cm⁻¹, 619 cm⁻¹ e 758 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a vibrações de estiramento de Bi-O, Bi-O-I e Bi-O-Bi no oxiiodeto de bismuto (MERA *et al.*, 2014; DEGHAN *et al.*, 2018). O espectro FTIR do BiOI também apresentou duas bandas de absorção em cerca de 1620 cm⁻¹ e 3412 cm⁻¹, atribuídas provavelmente à vibração de flexão δ (O-H) de moléculas de água adsorvidas (DEGHAN *et al.*, 2018). O espectro FTIR de NaTaO₃ dopado com

bismuto apresentou as principais bandas variando de 460 cm^{-1} a 950 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao modo de estiramento Ta-O e ligação por ponte Ta-O-Ta (YANG *et al.*, 2019). O espectro FTIR do compósito $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$ apresentou os principais picos associados aos compósitos $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$.

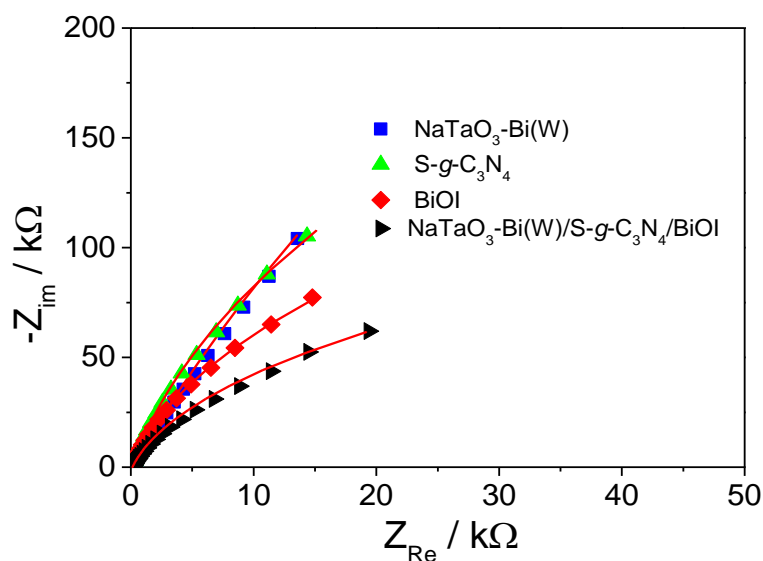
As Figuras 31 (A) e 31 (B) mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para o $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$ e o compósito $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$. Como pode ser visto na Figura 31 (A), o $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$ apresenta uma superfície com aspecto liso e geometria em forma de cuboide (ALVES *et al.*, 2020). A Figura 31 (B) mostra a imagem MEV do compósito $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$ e a Figura 31 (C) mostra o mapeamento elementar de espectroscopia de raios-X (EDS) de energia dispersiva correspondente de $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$. Após combinar o S-g-C₃N₄ e BiOI com $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$, o compósito apresentou uma mudança morfológica significativa, tornando-se mais rugoso com forma de nódulos irregulares (Figura 31 (B) e apêndice Figura 1(A)). Como pode ser visto na Figura 31 (C), os átomos de Na, Ta, O, Bi, I, C e N estão dispersos no compósito $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$ estando presentes em todo o material. Além disso, o C e N do nitreto de carbono dopado com enxofre e I e O do BiOI também são observados, indicando a modificação de $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}$ com S-g-C₃N₄ e BiOI. A Figura 31 (D) mostra os espectros de EDS obtidos para o compósito $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)/S-g-C}_3\text{N}_4\text{/BiOI}$, confirmando a presença de todos os elementos do compósito.

Figura 31. Imagens SEM para a perovskita NaTaO₃-Bi(W) (A) para o compósito NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI (B). Mapeamento elemental de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (C) e espectro EDS para uma amostra do compósito NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI (D).



Técnicas eletroquímicas também podem ser usadas na caracterização de materiais sintetizados. Desta maneira, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica de caracterização eficaz para obter informações para estudar as propriedades elétricas e eletroquímicas de materiais, como os processos de transferência de carga e resistência elétrica entre a interface eletrodo/solução, capacitância, entre outras (MALVANO *et al.*, 2017). Nesse contexto, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em uma faixa de frequência variando de 10 kHz a 0,1 Hz, sob a incidência da luz LED para avaliar os efeitos do uso do NaTaO₃-Bi(W), S-g-C₃N₄ e BiOI, e todos os componentes juntos (Figura 32 e 33). A Figura 32 mostra os diagramas de Nyquist para o eletrodo FTO modificado com NaTaO₃-Bi(W) (espectro azul), FTO/S-g-C₃N₄ (espectro verde), FTO/BiOI (espectro vermelho) e FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI (espectro preto).

Figura 32. Gráfico de Nyquist para FTO/NaTaO₃, FTO/S-g-C₃N₄, FTO/BiOI e FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz e sob incidência de luz.



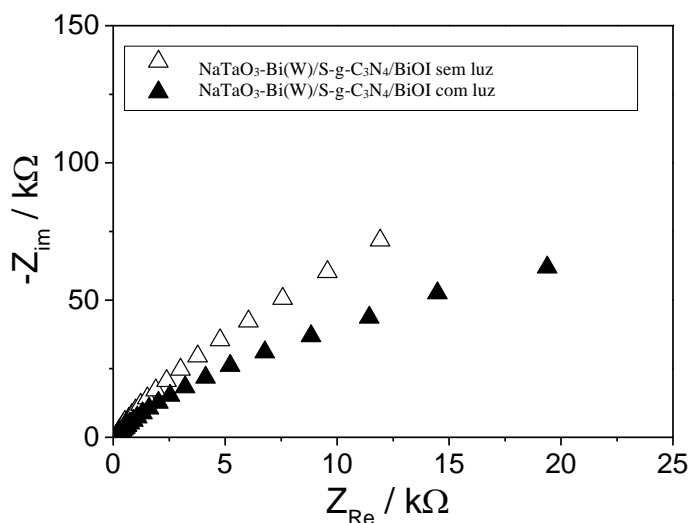
Como pode ser observado na Figura 32, o NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI apresentou um semicírculo inferior em comparação ao FTO modificado com NaTaO₃-Bi(W), FTO/S-g-C₃N₄ e FTO/BiOI. Os espectros de Nyquist foram simulados usando um circuito equivalente baseado na resistência da solução (R_s) em série com uma associação paralela de um resistor (R_{ct} -resistência de transferência de carga) e um elemento constante de fase (Y_0) (Tabela 3), onde as resistências de transferência de carga dos eletrodos FTO modificados com NaTaO₃-Bi(W), S-g-C₃N₄, BiOI e NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foram 4000 kΩ, 1350 kΩ, 600 kΩ e 300 kΩ, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros de simulação dos componentes do circuito equivalente

Electrode	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	Y_0 ($\mu\Omega^{-1}s^n$)	n
FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)/S-g-C ₃ N ₄ /BiOI	128	300	23,1	0,946
FTO/BiOI	183	600	19,4	0,962
FTO/NaTaO ₃ -Bi(W)	133	4000	14,5	0,936
FTO/S-g-C ₃ N ₄	155	1350	14,3	0,963

Para avaliar o efeito da incidência de luz na plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foram obtidos diagramas de Nyquist para a plataforma fotoeletroquímica na ausência e incidência de luz (Figura 33).

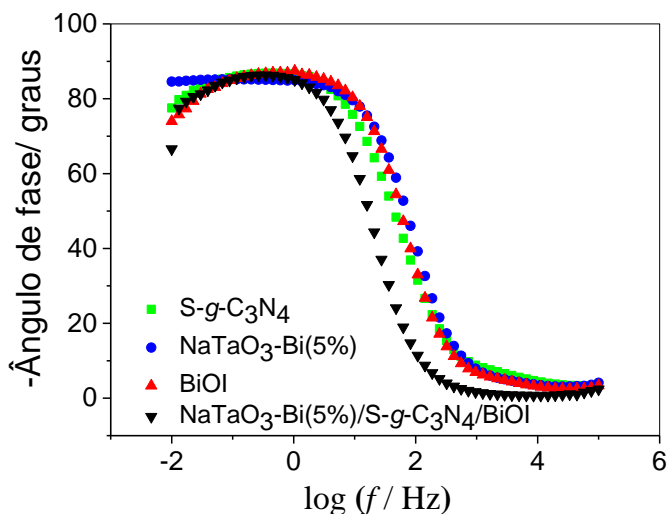
Figura 33. Gráfico de Nyquist para FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ em uma faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz e sob incidência e ausência de luz.



Como pode ser observado na Figura 33, o diagrama de Nyquist para o FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI é altamente afetado pela incidência da luz, indicando que a separação dos pares elétron-lacuna e transporte de carga no eletrodo foi mais eficaz sob a incidência de luz.

A fim de estimar o tempo de permanência do elétron (τ_e) na banda de condução de cada material, foram realizadas medidas do ângulo de fase vs logaritmo da frequência do FTO/NaTaO₃-Bi(W), FTO/S-g-C₃N₄, FTO/BiOI e plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI (Figura 34).

Figura 34. Gráficos de fase de Bode para FTO/NaTaO₃-Bi(W), FTO/S-g-C₃N₄, FTO/BiOI FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz e incidência de luz.



A frequência máxima no gráfico de Bode-fase para, FTO/NaTaO₃-Bi(W), FTO/S-g-C₃N₄, FTO/BiOI e plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI, sob a incidência de luz, foram 1,040 Hz, 0,458 Hz, 1,039 Hz e 0,265 Hz, respectivamente (Figura 32). O τ_e foi estimado pela seguinte equação:

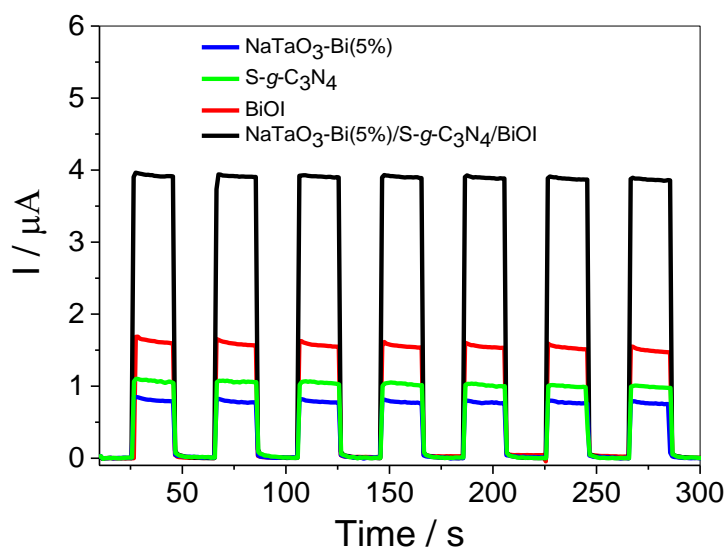
$$\tau_e = 1/(2\pi f_{max}) \quad (4)$$

onde f_{max} é a frequência observada para o alto valor do ângulo de fase no diagrama Bode-fase. Os tempos de vida dos elétrons para as plataformas FTO/NaTaO₃-Bi(W), FTO/S-g-C₃N₄, FTO/BiOI e FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI, sob a incidência da luz, foram 153 ms, 347 ms, 153 ms e 600 ms, respectivamente. Esses resultados mostram que o fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI é o mais promissor para aplicações fotoeletroquímicas de alto desempenho apresentando uma menor taxa de recombinação e portanto, maior habilidade para a separação dos portadores de carga fotogerados.

5.2 Desempenho fotoeletroquímico da plataforma de FTO modificada com NaTaO₃-Bi(W), S-g-C₃N₄, BiOI e NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI

As propriedades fotoeletroquímicas dos materiais foram avaliadas mediante o estudo de fotocorrente de cada fotoeletrodo na presença da molécula doadora. A Figura 35 mostra a resposta de fotocorrente de FTO/NaTaO₃-Bi(W), FTO/S-g-C₃N₄, FTO/BiOI/ e FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI com 5 mmol L⁻¹ de terc-Butilhidroquinona (TBHQ) em tampão fosfato (TF) 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) sob potencial aplicado de 0,0 V vs. Ag/AgCl_(KCl Sat.).

Figura 35. Fotocorrentes obtidas para o FTO modificado com NaTaO₃-Bi(W), S-g-C₃N₄, BiOI e NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em 5 mmol L⁻¹ de TBHQ em TF 0,1 mol L⁻¹ (pH=7) sob um potencial aplicado de 0,0 V vs Ag/AgCl (KCl_{sat.}) sob iluminação intermitente da luz LED.



Como pode ser visto na Figura 34, as fotocorrentes obtidas foram 0,75 μA, 1,3 μA, 1,75 μA e 3,9 μA para NaTaO₃-Bi(W), S-g-C₃N₄, BiOI e NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI respectivamente. Sendo assim, a fotocorrente obtida para material composto NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foi cerca de 2,2, 3,0 e 5,2 vezes maior que as fotocorrentes obtidas para BiOI, S-g-C₃N₄ e NaTaO₃-Bi(W) respectivamente.

O notável aumento da resposta de fotocorrente da plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI na presença da molécula TBHQ pode estar relacionado ao maior tempo de vida do elétron na banda de condução do material composto, o que contribuiu para uma melhor separação e menor recombinação das cargas fotogeradas (e⁻/h⁺). A maior transferência de elétrons da molécula doadora para a plataforma pode estar associada ao sinergismo entre os componentes do material composto e à melhor separação dos elétrons e lacunas fotogerados.

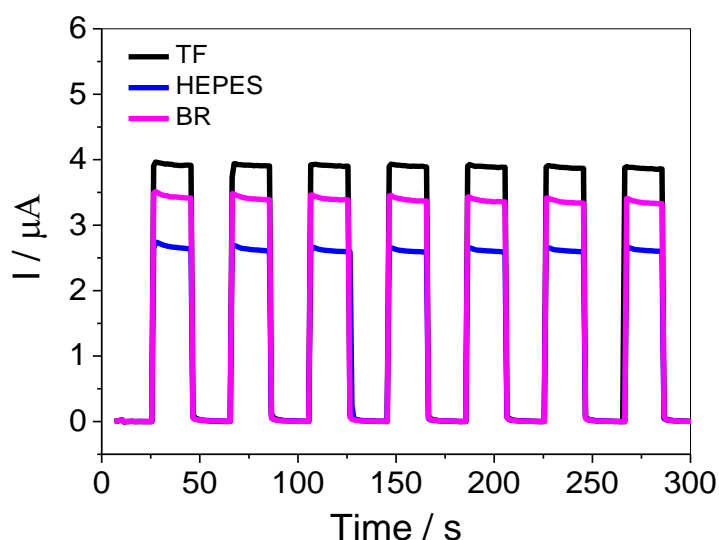
5.3 Avaliação da solução tampão, pH, concentração de TBHQ e potencial aplicado

Os efeitos do tipo de tampão, pH, potencial aplicado e concentração da molécula doadora sobre a atividade fotoeletroquímica do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI frente a molécula de TBHQ foram avaliados para se estabelecer as melhores condições experimentais para a atividade fotoeletroquímica dos fotoeletrodos.

Primeiramente apresenta-se o efeito do tipo de tampão e pH sobre a resposta do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI na presença de 5 mmol L⁻¹ de TBHQ.

A resposta do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI ao TBHQ foi avaliada utilizando três soluções tampão: Britton-Robinson (BR), Fosfato (TF) e HEPES com pH 7 (Figura 36).

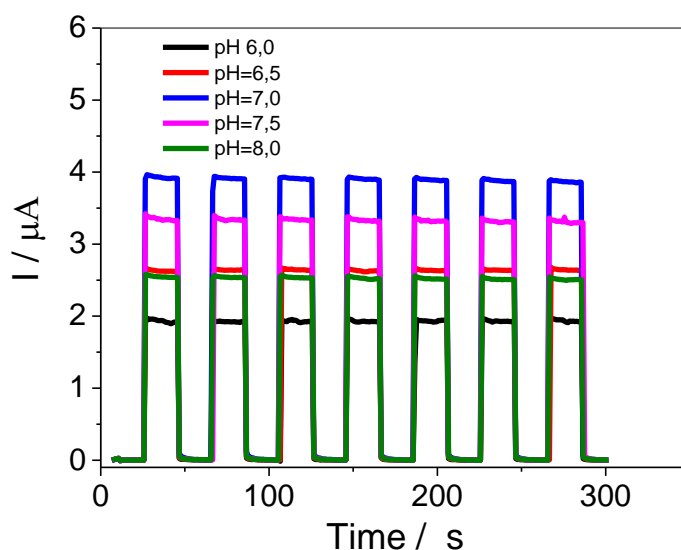
Figura 36. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em diferentes soluções tampão: TF (amperograma preto), BR (amperograma rosa) e HEPES (amperograma azul). Todos os testes foram realizados em 5 mmol L⁻¹ de TBHQ sob E_{aplic.} = 0,0 V.



Como pode ser visto, o maior valor de fotocorrente para a oxidação de TBHQ empregando o fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foi obtido em solução tampão TF. A melhor resposta ao TBHQ em solução tampão fosfato pode ser devido à alta difusão do TBHQ no eletrólito, bem como devido à alta mobilidade iônica dos íons fosfato e potássio ou ainda à força iônica do eletrólito. Sendo assim, a molécula de TBHQ pode ser oxidada e a recombinação dos pares e⁻/h⁺ é minimizada favorecendo o transporte de carga da solução para o fotoeletrodo e o aumento da resposta de fotocorrente. Assim, o tampão TF foi escolhido para os demais experimentos.

Um outro parâmetro de otimização estudado foi do pH da solução tampão TF. A Figura 37 mostra o efeito do pH sobre as fotocorrentes de TBHQ empregando-se a solução tampão 0,1 mol L⁻¹ de TF, com pH variando de 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 e 8,0 na presença de 5 mmol L de TBHQ.

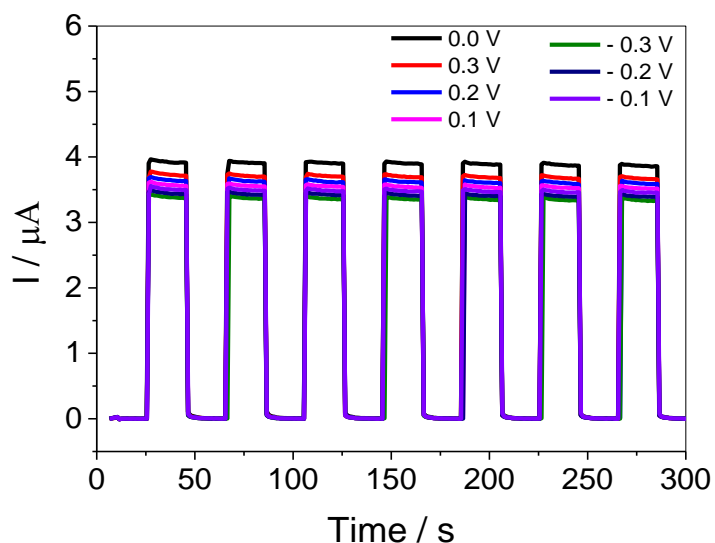
Figura 37. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em diferentes pH na presença de 5 mmol L⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH=7) sob E_{apl.} = 0 V vs. Ag/AgCl(sat).



A resposta fotoeletroquímica aumenta do pH 6,0 ao 7,0, e diminui do pH 7,5 ao 8,0. Dessa forma, a plataforma fotoeletroquímica apresentou uma maior resposta de fotocorrente na condição neutra (pH 7,0). A maior resposta em pH 7 pode estar associada ao fato de que em um eletrólito que tem uma igual concentração de íons hidrônio e hidroxila o eletrodo modificado apresenta uma maior estabilidade e conseqüentemente proporciona maior variação na resposta fotoeletroquímica quando o antioxidante está presente no meio (LIMA, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2022). Sendo assim, todas as medições subsequentes foram realizadas em solução tampão fosfato em pH 7,0.

O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho também é um dos parâmetros expressivos que pode influenciar significativamente no desempenho analítico do sistema. Nesse sentido, também foram avaliados os efeitos do potencial aplicado na resposta do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI ao TBHQ (Figura 38).

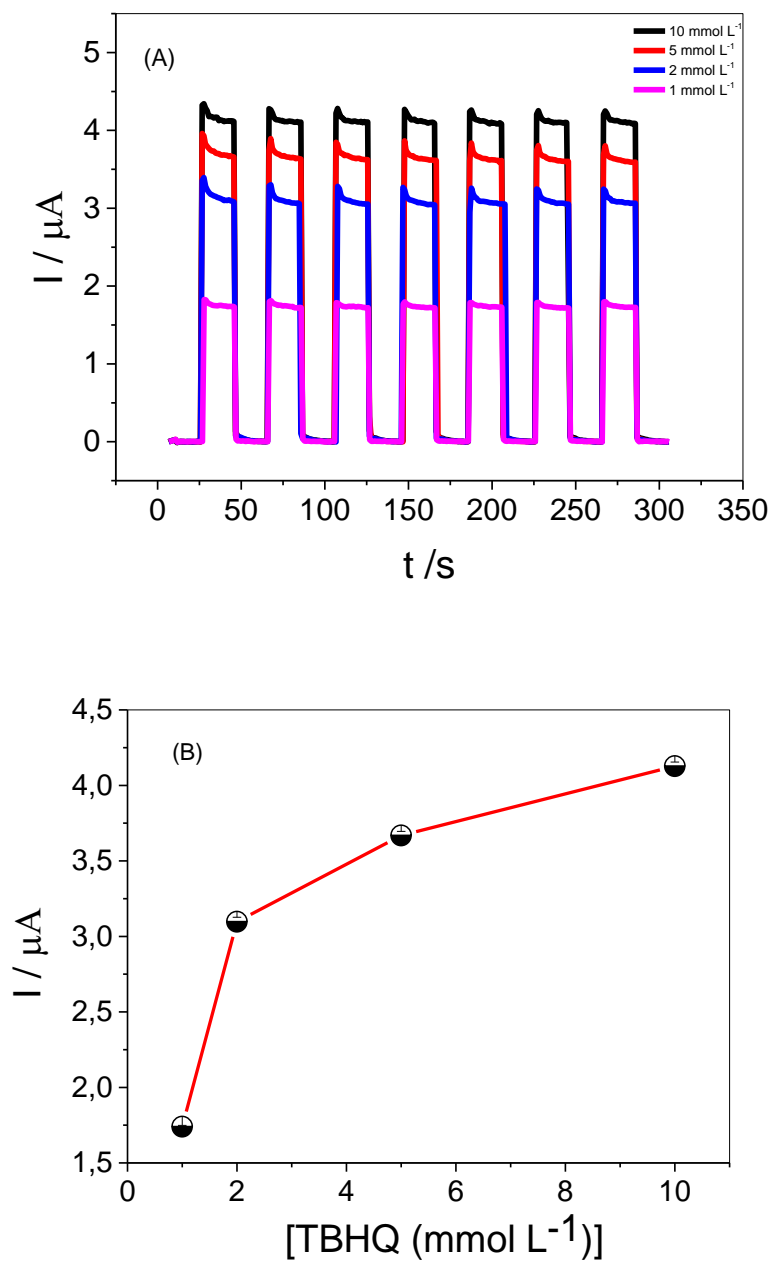
Figura 38. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em diferentes potenciais (-0,3 V-0,0 V) na presença de 5 mmol L⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH=7).



Como pode ser visto, a resposta da plataforma fotoeletroquímica FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI ao TBHQ aumentou de 0,1V a 0,0V e diminuiu em potenciais menores deste. Como pode ser observado em potencial de 0,0V houve uma maior resposta da plataforma fotoeletroquímica. Portanto, as medidas com o sensor de proposta fotoeletroquímica foram realizadas em 0,1 mol L⁻¹ de solução TF em pH 7,0 sob potencial aplicado de 0,0 V vs. Ag/AgCl_(sat).

A influência da concentração de TBHQ como molécula doadora também foi estudada na presença de uma solução TF, pH 7, a fim de avaliar a possibilidade de se obter uma maior resposta para o TBHQ frente a plataforma fotoeletroquímica FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI. Para tanto, as medidas foram realizadas variando as concentrações de TBHQ em 1,0, 2,0, 5,0 e 10 mmol L⁻¹ (Figura 39 (A)).

Figura 39. (A) Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI em diferentes concentrações de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH=7).(B) Gráfico da [TBHQ]/mmol L⁻¹ vs fotocorrente para o eletrodo.



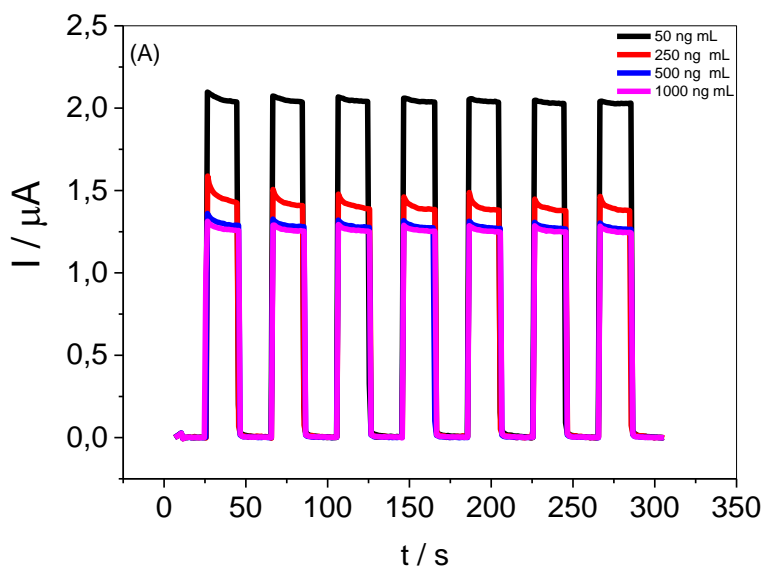
Como pode ser observado na Figura 39 (B), há um aumento de fotocorrente do sensor de 1 a 2 mmol L⁻¹ de TBHQ e a partir dessa concentração até a concentração de 10 mmol L⁻¹ um crescimento menos significativamente da resposta de fotocorrente de TBHQ. No entanto, observa-se que a resposta de fotocorrente tornou-se maior com o aumento da concentração de TBHQ, uma vez que um maior número de moléculas doadoras na solução pode diminuir o efeito de recombinação do sistema. Em

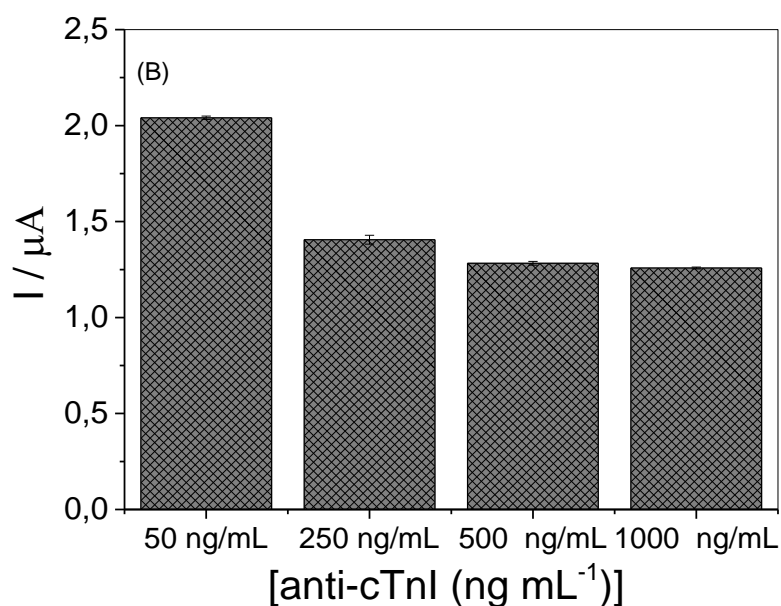
virtude do pequeno aumento da resposta da plataforma para concentrações de TBHQ entre 5,0 e 10 mmol L⁻¹, a concentração de 5 mmol L⁻¹ da molécula doadora de TBHQ foi fixada para as demais medidas.

5.4 Desempenho analítico do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI empregado em uma célula fotoeletroquímica

Após a avaliação da resposta fotoeletroquímica quanto ao tipo de tampão, pH, potencial aplicado e a concentração da molécula doadora de TBHQ, a plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foi modificada com o anti-cTnI (anticorpos de cTnI) para a detecção do antígeno cTnI. Para tanto, foi realizado o estudo de anti-cTnI em diferentes concentrações (50, 250, 500 e 1000 mmol L⁻¹) na presença de 5 mmol L⁻¹ de TBHQ em tampão TF 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) (Figura 40).

Figura 40. (A) Amperogramas obtidos em TBHQ após incubação da plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI com diferentes concentrações de anticorpo anti-cTnI. (B) Fotocorrentes obtidas após incubação da plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI com diferentes concentrações de anticorpo anti-cTnI.

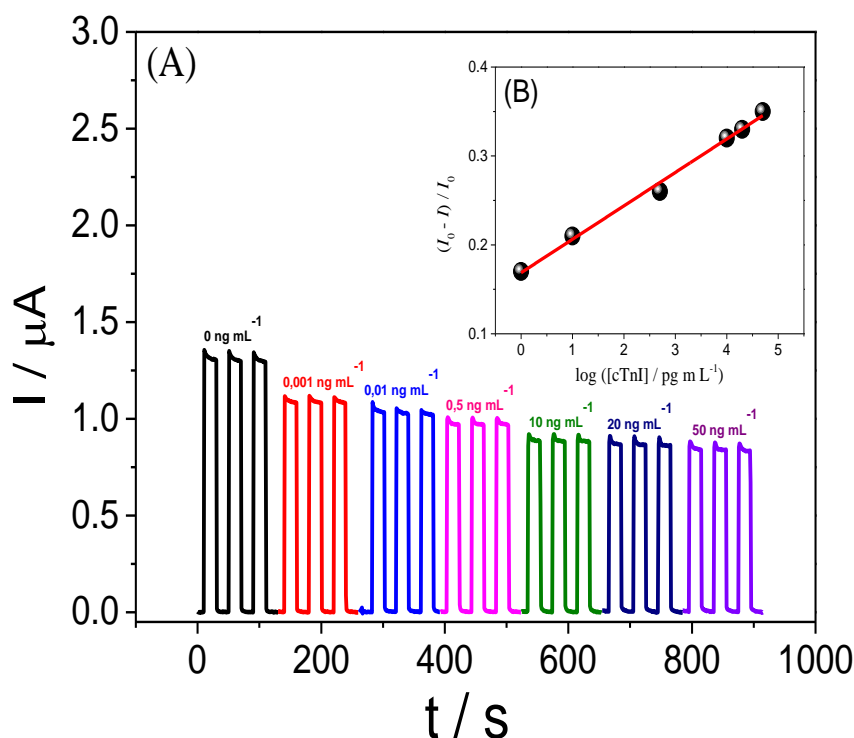




Conforme observado na Figura 40 (A), a resposta de fotocorrente da plataforma fotoeletroquímica diminui significativamente para concentrações superiores 250 ng mL⁻¹ de anti-cTnI. Esses resultados sugerem que a anti-cTnI provoca a oxidação da molécula doadora com mais dificuldade o que favorece a recombinação das cargas fotogeradas. Observa-se uma pequena diferença nas respostas fotoeletroquímicas após a imobilização de 500 e 1000 ng mL⁻¹ de anti-cTnI e um maior desvio padrão em relação a concentração de 250 ng mL⁻¹ (Figura 40 (B)). No entanto, a concentração de 500 ng mL⁻¹ de anti-cTnI foi fixada para os demais estudos, visto que, proporciona uma economia de reagentes.

Para obtenção da curva analítica, a plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI foi modificada com 500 ng mL⁻¹ de anti-cTnI conforme seção de construção do imunossensor. Após esta etapa, a plataforma fotoeletroquímica FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI desenvolvida foi utilizada na detecção de diferentes concentrações do antígeno cTnI (0,001-50 ng mL⁻¹) incubando 10 μL de soluções cTnI por 10 min (Figura 41).

Figura 41. (A) Resposta fotocorrente para imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI para branco (amperograma preto) e após incubação em diferentes concentrações do biomarcador cTnI. Inserção da Fig. 41 (B): Curva analítica para detecção de biomarcador cTnI com a plataforma imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI. Medições realizadas em solução 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L⁻¹ de TBHQ. E_{appl.} = 0,0 V vs Ag/AgCl_(KCl sat). Tempo de incubação = 10 min.

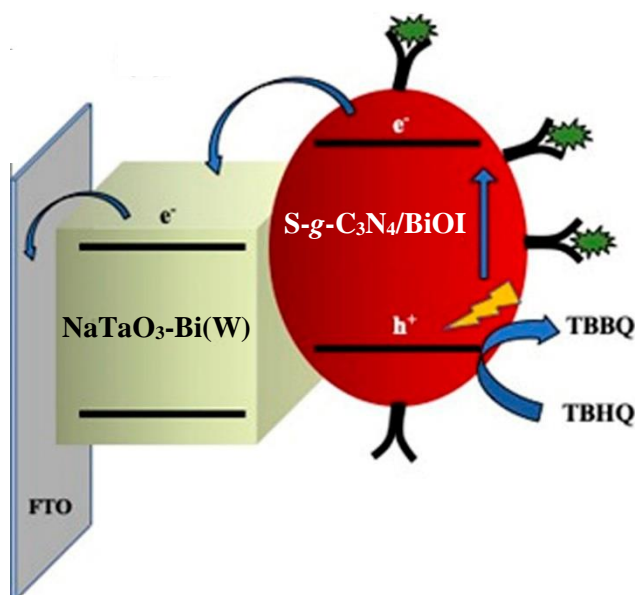


Como pode ser visto na Figura 41 (A), devido à interação do anticorpo imobilizado com o biomarcador na plataforma de superfície FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI, a fotocorrente da plataforma diminui à medida que a concentração do biomarcador aumenta. A inserção da Figura 41 (B) mostra a variação da fotocorrente ($\Delta I/I_0 = (I_0 - I)/I_0$) em função do logaritmo da concentração do biomarcador cTnI, onde I_0 e I são as fotocorrentes do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI antes e depois da incubação com cTnI, respectivamente. A curva analítica para troponina I (inserção da Figura 41 (A)) exibiu uma boa relação linear para as concentrações do biomarcador cTnI variando de 1 pg mL⁻¹ a 50 ng mL⁻¹. A equação linear obtida foi $\Delta I/I_0 = 0.169 (\pm 0.005) + 0.038 (\pm 0.001) \log ([cTnI]/pg mL^{-1})$ com um coeficiente de correlação de 0,997 (n = 6). Para calcular o limite de detecção (LD) para medição de cTnI no imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI foi determinado a partir da equação $LD = 3 \left(\frac{S}{N} \right) = 0,1 \text{ pg mL}^{-1}$, onde $3(S/N)$ é

correspondente a 3 vezes a razão sinal/ruído do branco obtido no tampão TF. Com base nos resultados obtidos a partir da curva analítica o desempenho analítico do imunossensor fotoeletroquímico proposto para detecção de cTnI é possível perceber que o imunossensor PEC apresenta uma excelente alternativa para ser usado como um método que pode auxiliar no diagnóstico do IAM.

Diante do exposto, a Figura 42 apresenta uma representação ilustrativa proposta da detecção do biomarcador cTnI pelo imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI sob a incidência de luz LED.

Figura 42. Representação esquemática proposta para a detecção do biomarcador cTnI com o imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI.

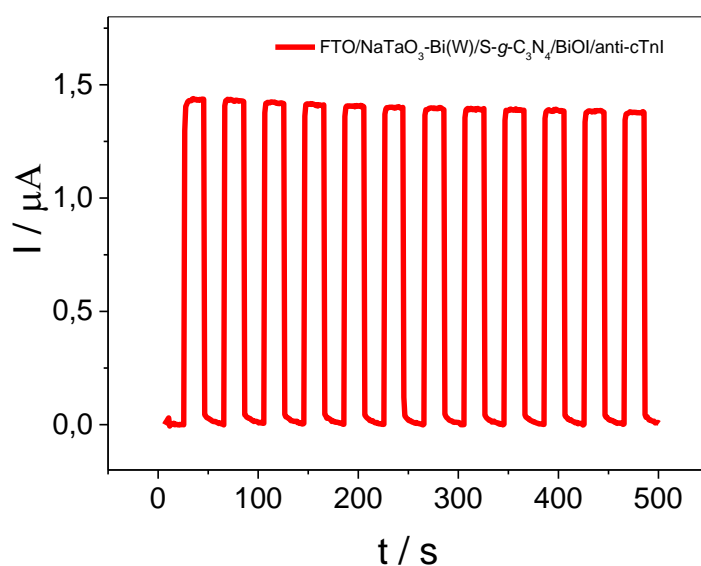


Conforme a representação esquemática o S-g-C₃N₄/BiOI na superfície da plataforma ao absorver radiação promove elétrons da banda de valência para a banda de condução dando origem a pares e⁻/h⁺. O elétron foto gerado na banda de condução do S-g-C₃N₄/BiOI pode ser injetado na banda de condução do NaTaO₃-Bi(W) para ser posteriormente transferido para o FTO. A lacuna foto gerado na banda de valência do S-g-C₃N₄/BiOI pode ser capturada pela molécula doadora de TBHQ melhorando a separação de cargas (e⁻/h⁺) e a resposta de fotocorrente. No entanto, o biomarcador cTnI pode então interagir com o FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI mobilizado, diminuindo a eficiência do sistema em produzir fotocorrente, pois a interação

biomarcador anti-cTnI/cTnI reduz a eficiência da molécula doadora em capturar lacunas do material fotoativo.

A fim de avaliar a estabilidade da plataforma FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI foi realizado 12 medições sucessivas em 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L⁻¹ de TBHQ em um intervalo de tempo de 500 s (Figura 43).

Figura 43. Resposta fotocorrente para imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI /anti-cTnI após 12 medidas sussecivas de irradiação on/off de luz LED por 500 s. Medições realizadas em solução 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L⁻¹ de TBHQ. E_{apl} = 0,0 V vs Ag/AgCl_(KCl_{sat}). Tempo de incubação = 10 min.



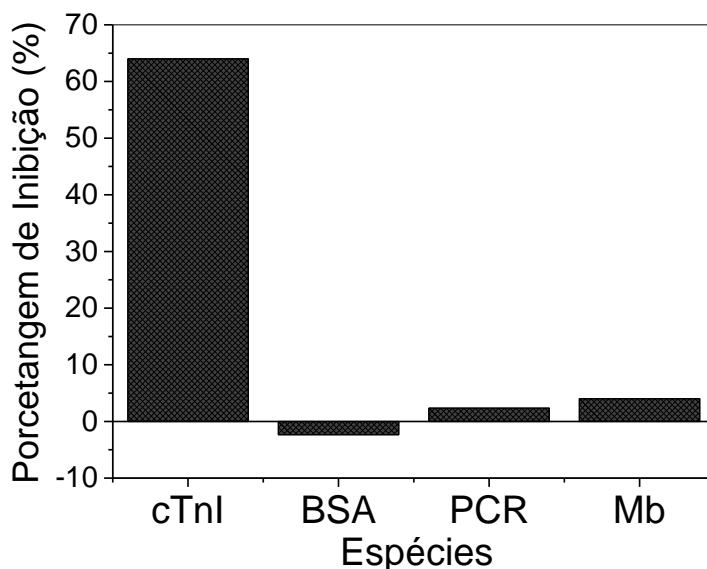
Observa-se que a plataforma reteve cerca de 97% da resposta inicial, indicando que o imunossensor preparado apresenta boa estabilidade de fotocorrente. A boa estabilidade da resposta do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI provavelmente está associada ao tratamento térmico aplicado à plataforma fotoeletroquímica FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI que pode contribuir para uma melhor interconectividade entre as partículas. Além disso, a interação entre a quitosana e os compostos da plataforma fotoeletroquímica pode ser favorecida pela afinidade eletrostática dos compostos, visto que, a quitosana modificada apresenta característica catiônica após protonação por ácidos devido à existência de grupos amina que lhe confere a capacidade de formar ligações iônicas e interações com moléculas carregadas negativamente. Os valores de potencial zeta de BiOI, g-C₃N₄ e NaTaO₃ relatados por trabalhos anteriores publicados são negativos (XU *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2019; NXELE

e NYOKONG, 2022). Assim, os componentes da plataforma (BiOI, g-C₃N₄ e NaTaO₃) provavelmente podem interagir com a quitosana por atração eletrostática (LI *et al.*, 2019).

Outro papel importante da quitosana, é a sua interação com o glutaraldeído tornando favorável a imobilização dos anticorpos de forma mais estável no substrato, onde a quitosana proporciona uma maior adesão dos materiais no substrato e o glutaraldeído usado como reticulante para fixar os anticorpos na quitosana, visto que, o glutaraldeído é um agente de ligação cruzada frequentemente utilizado para facilitar a ligação covalente entre os grupos carboxílicos dos anticorpos aos grupos amina da quitosana (MOTEIRO e AIROLDI, 1999; GONSALVES e ARAÚJO, 2011).

A seletividade do sensor fotoeletroquímico para cTnI também foi estudada frente a influência de outras espécies que pode estar presentes em amostras que contenham cTnI. A Figura 44, mostra a porcentagem de inibição da resposta do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI na presença de 20 ng mL⁻¹ de albumina de soro bovino (BSA), proteína C reativa (PCR) e mioglobina (Mb).

Figura 44. Estudo das espécies de interferentes em porcentagem de inibição da resposta do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI após incubação com 20 ng mL⁻¹ de: BSA, PCR, Mb e cTnI. Medições realizadas em solução 0,1 mol L⁻¹ de TF (pH 7,0) contendo 5 mmol L⁻¹ de TBHQ. E_{apl.} = 0,0 V vs Ag/AgCl_(KCl_{sat}). Tempo de incubação = 10 min.



Como pode ser visto, a plataforma tem boa seletividade para detecção de cTnI no IAM. Conforme mostrado na Figura 44 a porcentagem de inibição da resposta do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI após incubação com

albumina de soro bovino, proteína C-reativa ou mioglobina foi menor do que 5,0%. Desta forma, o imunossensor PEC mostrou-se uma excelente alternativa que pode ser aplicado na detecção de cTnI em IAM. A Tabela 4 apresenta os parâmetros analíticos do FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI em comparação com métodos relatados anteriormente.

Como pode ser visto na Tabela 4, FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI proposto como imunossensor com anti-cTnI apresenta algumas características superiores ou semelhantes aos demais imunossensores para o biomarcador cTnI.

Tabela 4. Comparação do desempenho analítico da plataforma fotoeletroquímica para detecção de troponina I com alguns trabalhos previamente relatados.

Método	LD (ng mL⁻¹)	Faixa Linear (ng mL⁻¹)	Ref.
SPR – Chip sensor	1.2×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³ -8,0	GHOLAMI <i>et al.</i> , 2021
PEC (SnO₂/NCQDs₅/BiOI)	3×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³ - 100	FAN <i>et al.</i> , 2020
CV (CMWCNT/WNFs/GCE)	4×10 ⁻²	5×10 ⁻¹ -100	REZAEI <i>et al.</i> , 2018
PEC (Ag₂S/ZnO)	10 ⁻⁶	1,0×10 ⁻⁵ -1	LIAO <i>et al.</i> , 2021
EIS (Pt/G-MWCNT)	1×10 ⁻³	1,0×10 ⁻³ - 10	SINGAL <i>et al.</i> , 2016
EIS (VACNF)	2×10 ⁻¹	5-100	PERIYAKARUPPAN <i>et al.</i> , 2013
PEC (CM-dextran/Au/TiO₂ NTA/Ti)	2,2×10 ⁻³	4,95×10 ⁻³ -0,495	GUO <i>et al.</i> , 2021
PEC (NAC-CdAgTe QDs/AuNPs/GCE)	1,756×10 ⁻³	5×10 ⁻³ -20,0	TAN <i>et al.</i> , 2017
PEC (Au NPs/ZIS/Bi₂Se₃/ITO-PET)	2,6×10 ⁻²	8×10 ⁻² -40	DONG <i>et al.</i> , 2020
PEC (Mn:CdS@Cu₂MoS₄/G/ITO)	1.8×10 ⁻⁴	5×10 ⁻³ -1000	CHI <i>et al.</i> , 2019
PEC (Zn₂SnO₄/N,S- GQDs/CdS/ITO)	3×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³ -50	FAN <i>et al.</i> , 2018
PEC (NaTaO₃-Bi(W)/S-g- C₃N₄/BiOI)	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³ -50	Este Trabalho

SPR: Ressonância Plasmônica de Superfície; PEC: Fotoeletroquímica; CV: Voltametria Cíclica; EIS: Impedância Eletroquímica.

5.5 Aplicação analítica do imunossensor fotoeletroquímico FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI em amostras de soro humano.

A precisão e a aplicabilidade analítica do imunossensor fotoeletroquímico FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI foi realizada em amostras reais de soro humano com 2 voluntários (A: homem; B: mulher). Nesse sentido, a resposta fotoeletroquímica do imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI foi monitorada para detectar o biomarcador cTnI em diferentes concentrações em amostras de soro humano. As amostras foram enriquecidas com 0,05 e 20 ng mL⁻¹ de cTnI, e a quantificação do material biológico nas amostras enriquecidas foi realizada pelo método de calibração externa. Os valores de recuperação encontrados ficaram entre 95,98% e 99,78% (Tabela 5) e o DPR variou de 1,73% a 3,93%, indicando que o imunossensor pode ser aplicado em IAM com boa acurácia. O tempo de resposta após a incubação do imunossensor com amostras contendo cTnI é de poucos segundos o que favorece no diagnóstico do paciente em um tempo mais rápido.

Tabela 5. Valores de recuperação para detecção de cTnI em amostras de soro humano usando o imunossensor FTO/NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI/anti-cTnI.

Amostras	[cTnT] adicionada (pg mL⁻¹)	[cTnT] encontrada (pg mL⁻¹)	Recuperação (%)	DPR (%) (n=3)
A	50	49,89	99,78	1,73
B	20000	19195	95,98	3,93

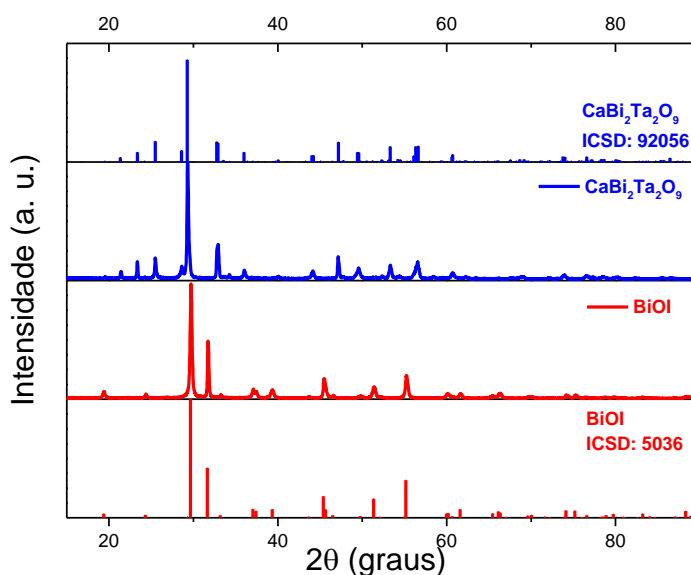
- **Plataforma: FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI e FTO/CuBi₂O₄**

5.6 Caracterizações Morfológica, Espectroscópicas e Eletroquímica dos materiais

As caracterizações dos materiais utilizados para construção do segundo imunossensor foram realizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia raman e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Inicialmente, a técnica de DRX foi empregada com o propósito de investigar a estrutura dos materiais obtidos. A Figura 45 mostra os padrões de DRX dos compostos CaBi₂Ta₂O₉ e BiOI.

Figura 45. Padrões de DRX do CaBi₂Ta₂O₉ e BiOI.

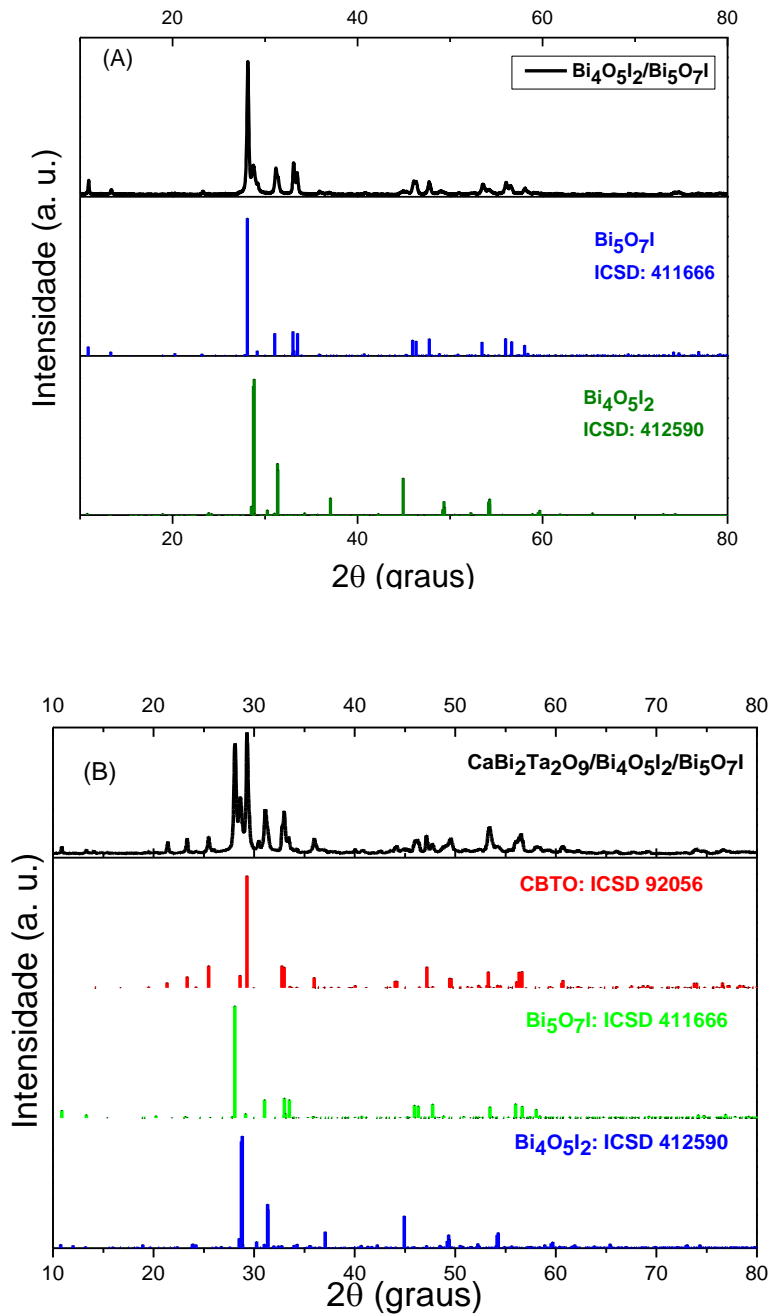


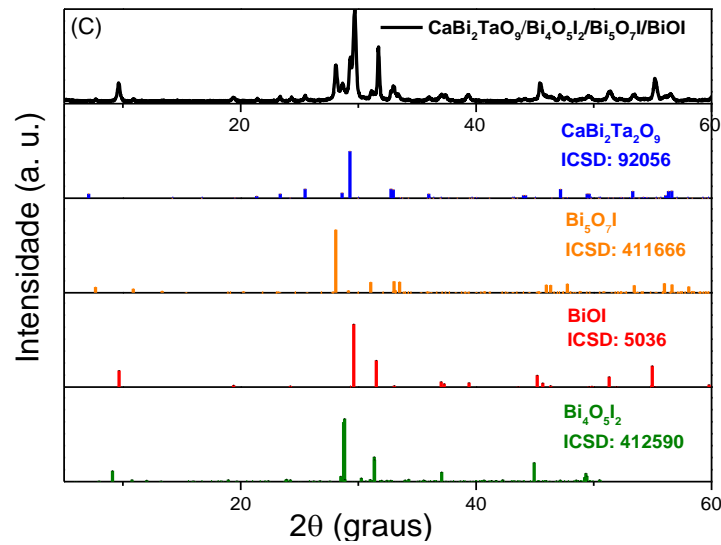
Como pode ser observado na Figura 45, o padrão de DRX da amostra CaBi₂Ta₂O₉ foi coerente com o padrão de difração do CBTO de estrutura ortorrômbica e grupo espacial A21am, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD: 92056. Por sua vez, o padrão DRX da amostra de BiOI apresentou todos os picos correspondentes ao BiOI de estrutura tetragonal (P4/nmm, grupo espacial 129) (ICSD: 5036) (HOYE *et al.*, 2017). Cabe ressaltar que nenhum pico adicional foi observado nos padrões DRX das amostras.

O padrão de difração do Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I obtido a partir da calcinação da amostra de BiOI a 400 °C por 2h foi consistente com a presença de Bi₄O₅I₂ (ICSD: 412590) e Bi₅O₇I (ICSD: 411666) (Figura 46 (A)). Por sua vez, o padrão de difração do CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I obtido a partir da calcinação da amostra de CaBi₂Ta₂O₉/BiOI a 400 °C por 2h foi consistente com a presença de CaBi₂Ta₂O₉ (ICSD: 92056), Bi₄O₅I₂

(ICSD: 412590) e $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ (ICSD: 411666) (Figura 46 (B)). O padrão de DRX do composto $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ é exibido na Figura 46 (C). O composto foi obtido misturando-se os pós de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ e BiOI na proporção de 1/1 em massa.

Figura 46. Padrões de DRX de (A) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, (B) $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ e (c) $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$.

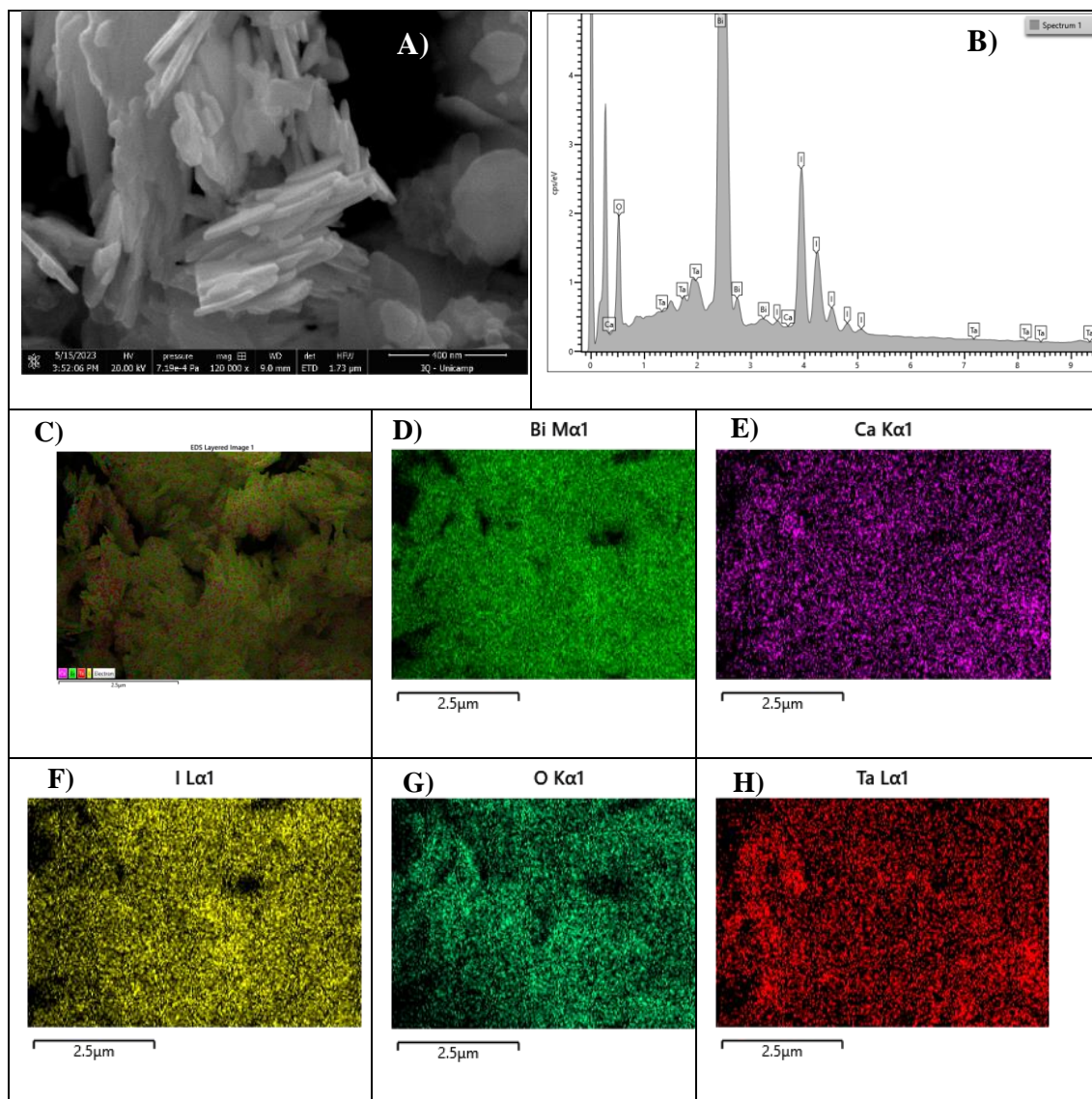




O padrão de DRX do compósito do $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ foi consistente com a presença de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ com estrutura ortorrômbica (A21am, grupo espacial número 36) (ICSD: 92056) (SHIMAKAWA *et al.*, 2000), $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ (ICSD: 412590) (YIN *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2021), $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ com estrutura ortorrômbica (I b c a, grupo espacial número 73) (ICSD: 411666) (EGGENWEILERE *et al.*, 2001) e BiOI com estrutura tetragonal (P4/nmm, grupo espacial número 129) (ICSD: 5036) (TIDSKRIFT, 1941).

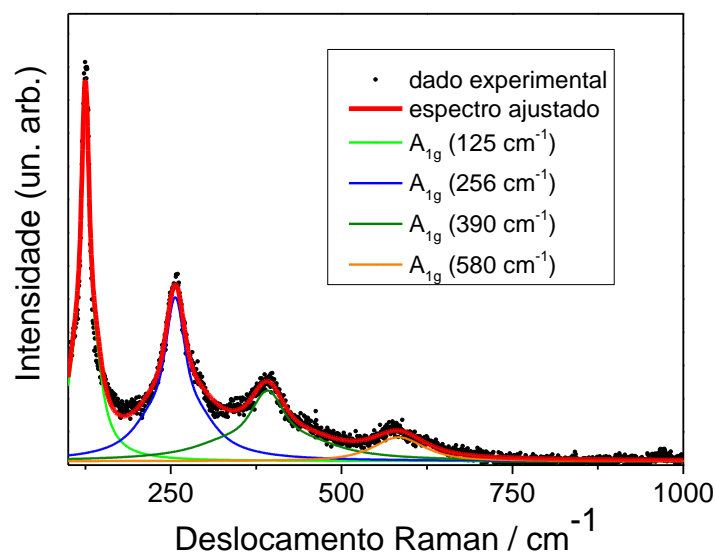
As Figuras 47 (A) e 47 (B) apresentam a imagem de microscopia eletrônica de varredura e o espectro de EDS obtidos para o compósito $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$. Como pode ser visto, o compósito apresentou uma superfície rugosa contendo grãos em forma de placa e o espectro EDS apresentou sinais para o Bi, I, O, Ca e Ta, confirmando a presença de todos os elementos químicos do compósito. Além disso, como pode ser visto na Figura 47 (C-H), os átomos de Ca, Ta, O, Bi e I estão dispersos no material compósito $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ estando presente em todo o material.

Figura 47. Imagens SEM (A) e espectro EDS (B) para o compósito $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$. (C-H) Mapeamento elemental de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia para uma amostra do compósito $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$.



Com o propósito de avaliar o comportamento eletroquímico do sistema em uma célula de dois eletrodos, um fotocátodo de CuBi_2O_4 foi desenvolvido para compor uma célula de dois eletrodos. O espectro Raman do CuBi_2O_4 é apresentado na Figura 48.

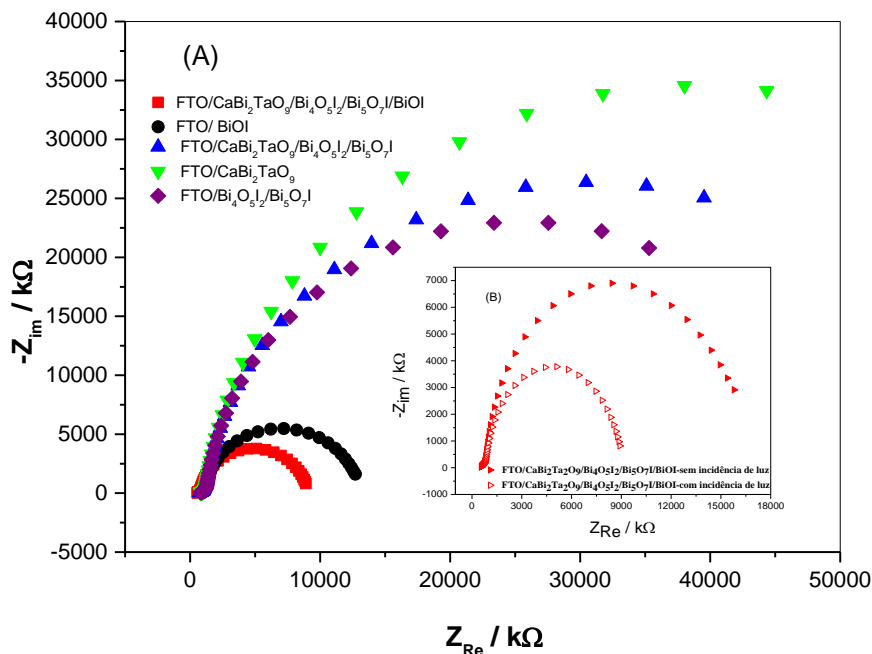
Figura 48. Espectro de Raman CuBi_2O_4



O espectro Raman obtido para o CuBi_2O_4 apresentou picos em torno de 125 (A_{1g}), 256 (A_{1g}), 390 (A_{1g}) e 580 cm^{-1} (A_{1g}) (Figura 48). O pico intenso em cerca de 125 cm^{-1} pode estar associado ao modo A_{1g} atribuída aos modos vibracionais associados aos planos de CuO_4 ao longo do eixo z. O modo A_{1g} em cerca de 256 cm^{-1} corresponde à rotação de dois quadrados de CuO_4 em direções opostas. A banda observada em 390 cm^{-1} é referente ao modo A_{1g} vibracionl associado ao estiramento da ligação Bi-O, enquanto o pico em 580 cm^{-1} é um modo associado quadrados de CuO_4 , tipo “respiração” (VÁZQUEZ-OLMOS *et al.*, 2020; DUPLOYER *et al.*, 2020; VARUNKUMAR *et al.*, 2021).

Outra técnica de caracterização de grande importância no estudo de materiais é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tendo em vista o potencial da técnica na avaliação de parâmetros associados à transferência de cargas em interfaces eletrodosolução. A Figura 49 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para as seguintes plataformas: (a) FTO/ $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, (b) FTO/ BiOI , (c) FTO/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, (d) FTO/ $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ e (e) FTO/ $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ em tampão HEPES 0,1 mol L^{-1} contendo 10 mmol L^{-1} de TBHQ em uma frequência variando de 10 kHz a 0,01 Hz, sob a incidência da luz.

Figura 49. Diagrama de Nyquist obtido para: (A) FTO/CaBi₂Ta₂O₉, FTO/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I, FTO/BiOI e FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI em tampão HEPES 0,1 mol L⁻¹ contendo 10 mmol L⁻¹ de TBHQ sob a incidência de luz. (B) Figura inserida referente ao diagrama de Nyquist para FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI na presença e ausência de luz.



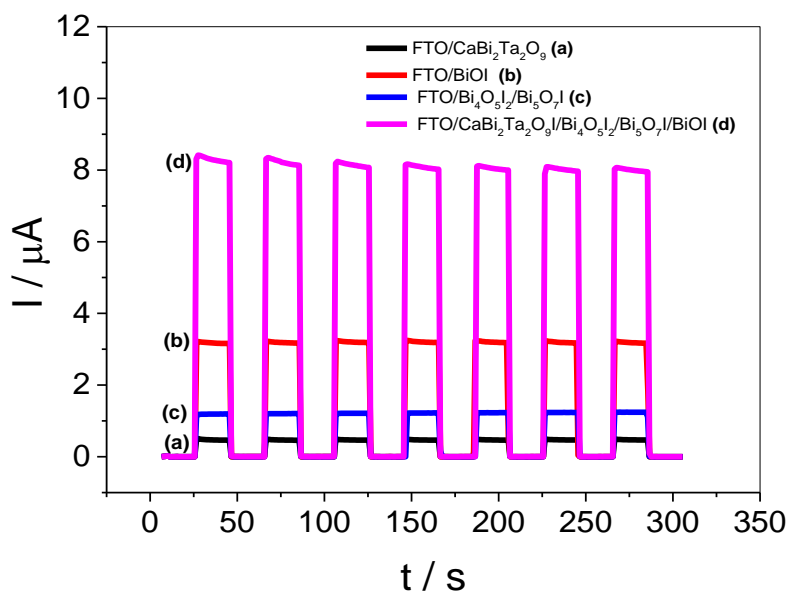
Como pode ser visto na Figura 49 (A), o diagrama de Nyquist para o FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI apresentou um diâmetro de menor semicírculo em comparação ao FTO modificado com outros materiais que compõem o sensor sob incidência de luz.

Adicionalmente, foram obtidos gráficos de Nyquist para avaliar o efeito da ausência e presença da luz LED incidente na plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI. Como pode ser observado por meio dos gráficos de Nyquist, a resposta da plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI é significativamente influenciada pela incidência da luz visto que apresentou um menor semicírculo na presença de luz (Gráfico inserido à Figura 49) de forma a indicar que a separação dos pares elétron-lacuna fotogerados proporcionam um transporte de carga no eletrodo com mais eficiência sob a incidência de luz resultando em uma menor recombinação de cargas.

5.7 Desempenho fotoeletroquímico da plataforma de FTO modificada com $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, BiOI e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$

A fotocorrente dos fotoânodos foram avaliadas na presença de Terc-butil-hidroquinona (TBHQ) como molécula doadora. A Figura 50 mostra a fotocorrente obtida com: (a) $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, (b) FTO/BiOI , (c) $\text{FTO}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ e (d) $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ em 10 mmol L^{-1} de TBHQ em tampão HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7) sob potencial aplicado de $0,0 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl Sat.})}$.

Figura 50. Fotocorrentes obtidas para o FTO modificado com $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, BiOI , $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ em 10 mmol L^{-1} de TBHQ em tampão HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=7), $E_{\text{apl}} 0,0 \text{ V vs Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl Sat.})}$.



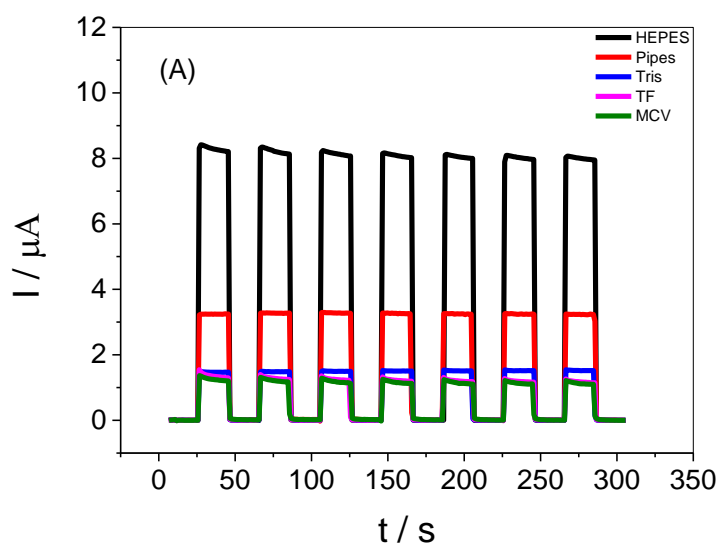
As fotocorrentes obtidas para (a) $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, (b) FTO/BiOI e (c) $\text{FTO}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ (Figura 49) foram $0,5 \mu\text{A}$, $1,3 \mu\text{A}$ e $3,2 \mu\text{A}$, respectivamente. Para a plataforma $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ (d) a fotocorrente obtida foi cerca de $8,3 \mu\text{A}$. Dessa forma, a fotocorrente para $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ foi 16,6, 6,4 e 2,6 vezes maior que as fotocorrentes obtidas para (a) $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, (b) FTO/BiOI e (c) $\text{FTO}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, respectivamente. A maior resposta de fotocorrente da plataforma $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ na presença da molécula TBHQ em comparação com outros fotoeletrodos pode estar relacionado ao maior tempo de vida do elétron na banda de condução do material compósito de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$

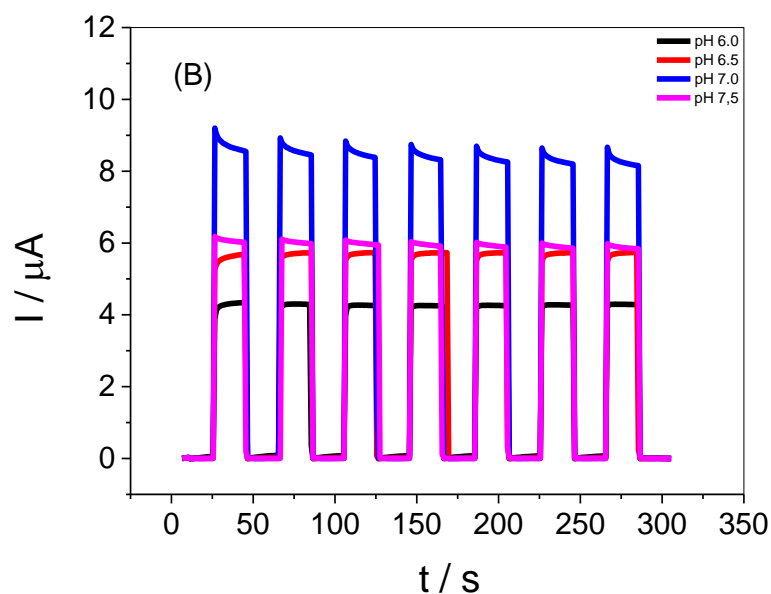
devido à melhor separação de cargas e menor recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados.

5.8 Avaliação da solução tampão, pH, concentração de TBHQ e potencial aplicado

A avaliação dos efeitos do tipo de tampão, pH, concentração de TBHQ e potencial aplicado (Figura 51) na resposta da plataforma fotoeletroquímica FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI para a molécula doadora foram estudadas com o propósito de avaliar as melhores condições para produção de fotocorrente. A resposta do FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI ao TBHQ foi avaliada em tris(hidroximetil)aminometano (TRIS), ácido 1,4-piperazinodietanossulfônico (PIPES), fosfato (TF), McIlvaine (MCV) e ácido 4-(2-hidroxiethyl)-1-piperazinoetanossulfônico (HEPES) (Figura 51 (A)). Conforme pode ser observado, a resposta do FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI ao TBHQ foi mais intensa em tampão HEPES. Neste sentido, o efeito do pH da solução sobre a resposta do fotoeletrodo FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI ao TBHQ em solução tampão HEPES 0,1 mol L⁻¹ também foi investigado em pH: 6,0, 6,5, 7,0 e 7,5, sob um potencial de 0,0 V vs. Ag/AgCl(sat) (Figura 51 (B)).

Figura 51. Efeitos de parâmetros experimentais na fotocorrente do fotoeletrodo FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI para TBHQ 10 mmol L⁻¹: (A) tipo de solução tampão (pH 7,0 e 0,1 mol L⁻¹) e (B) pH.

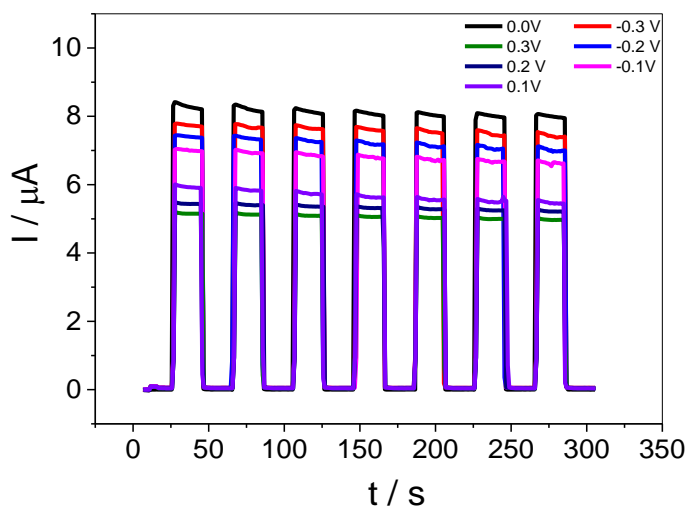




Como pode ser observado na Figura 51 (A), o maior valor de fotocorrente para a oxidação de TBHQ com o fotoeletrodo FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI foi obtido em solução tampão HEPES. Assim, o tampão HEPES foi escolhido para experimentos posteriores. A Figura 51 (B) observa-se que a plataforma fotoeletroquímica apresentou o maior valor de fotocorrente em pH 7,0, assim, todas as medidas subsequentes foram realizadas em solução tampão HEPES a pH 7,0.

O efeito do potencial aplicado na resposta do fotoânodo de FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI também foi avaliado na presença da molécula de TBHQ em tampão HEPES 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) (Figura 52).

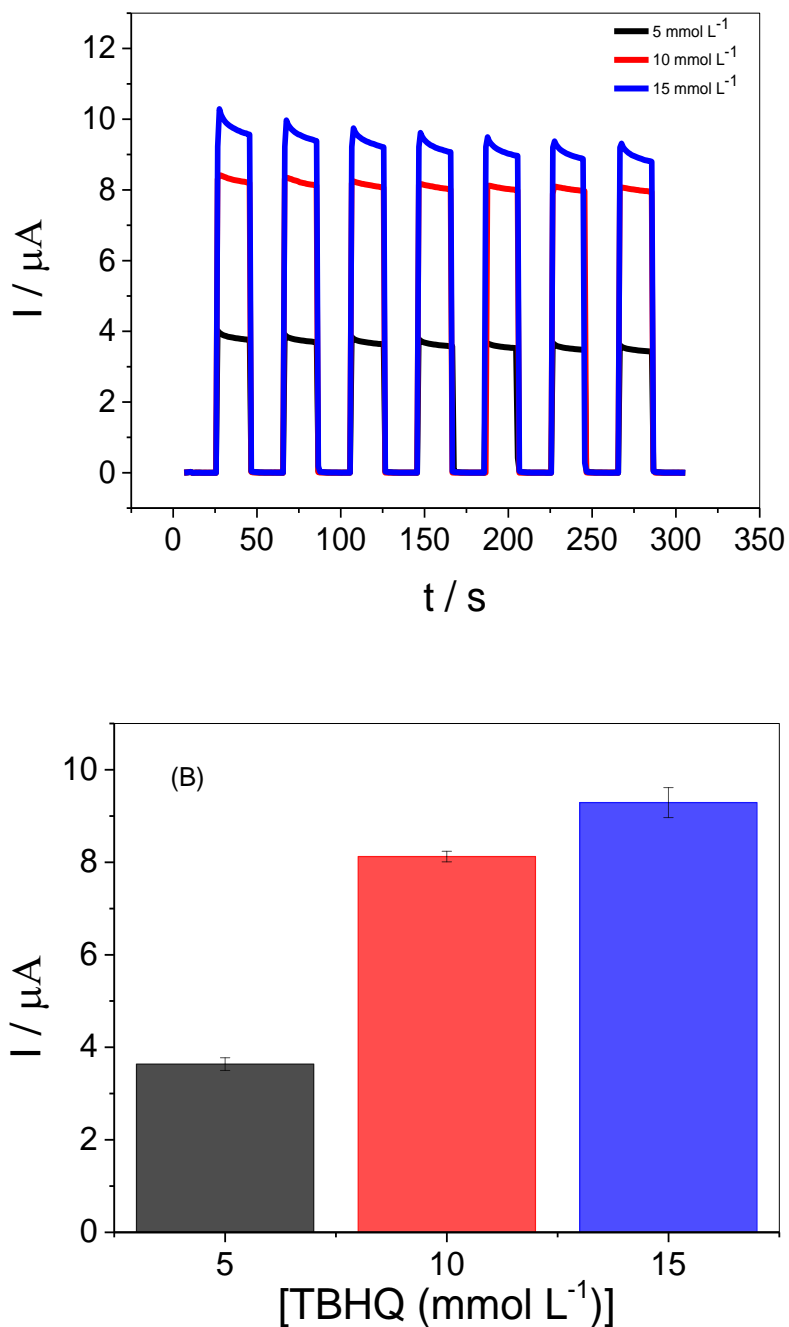
Figura 52. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI em diferentes potenciais na presença de 10 mmol L⁻¹ de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH=7).



Como pode ser visto, a resposta da plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI ao TBHQ apresentou a maior resposta sob um potencial aplicado de 0,0 V. Portanto, as medidas com o sensor fotoeletroquímico proposto foram realizadas em 0,1 mol L⁻¹ de solução tampão HEPES em pH 7,0 sob um potencial aplicado de 0,0 V vs. Ag/AgCl_(sat) e concentração de TBHQ de 10 mmol L⁻¹ TBHQ.

Os efeitos da concentração de TBHQ na resposta da plataforma fotoeletroquímica também foram avaliadas em tampão HEPES 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) sob potencial aplicado de 0,0 V vs. Ag/AgCl_(KCl Sat.) (Figura 53).

Figura 53. Resposta de fotocorrente do fotoeletrodo FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI em diferentes concentrações de TBHQ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH=7). (B) Gráfico da [TBHQ]/mmol L⁻¹ vs fotocorrente para o eletrodo e os desvios padrão.



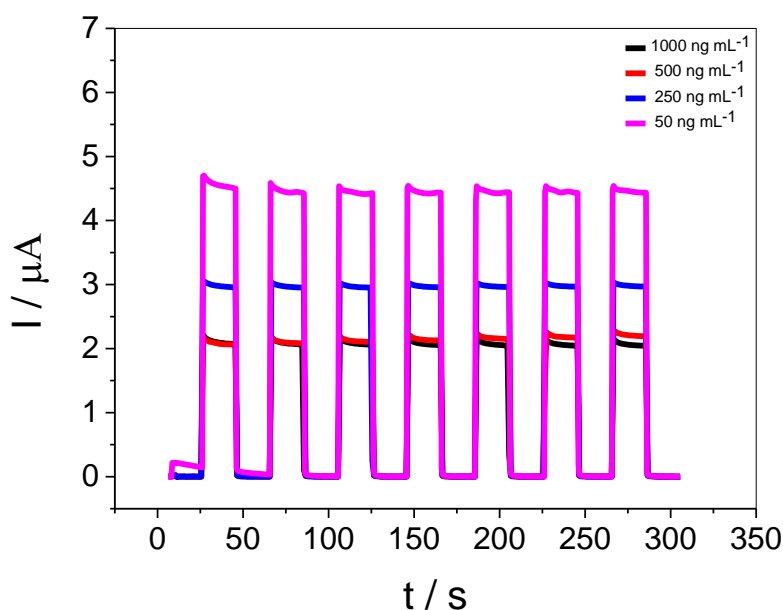
Como pode ser visto, a resposta da plataforma fotoeletroquímica aumenta com o aumento da concentração de TBHQ (Figura 53 (A)). No entanto, o aumento da resposta da plataforma PEC foi menor quando a concentração de TBHQ aumentou de 10 mmol L⁻¹ para 15 mmol L⁻¹. Além disso, o desvio padrão da fotocorrente obtido com a plataforma

para 15 mmol L^{-1} TBHQ foi maior do que a observada para 10 mmol L^{-1} TBHQ (Figura 53 (B)). Desta forma, a concentração de 10 mmol L^{-1} de TBHQ foi fixada para as demais medidas.

5.9 Desempenho analítico do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI empregado em uma célula fotoeletroquímica com três eletrodos e como fotoânodo em uma célula fotoeletroquímica com dois eletrodos

Inicialmente, após otimização dos parâmetros experimentais, a plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI foi modificada com anti-cTnI a partir de soluções de diferentes concentrações (50, 250, 500 e 1000 ng mL⁻¹) na presença de 10 mmol L^{-1} de TBHQ em tampão HEPES $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7) (Figura 54).

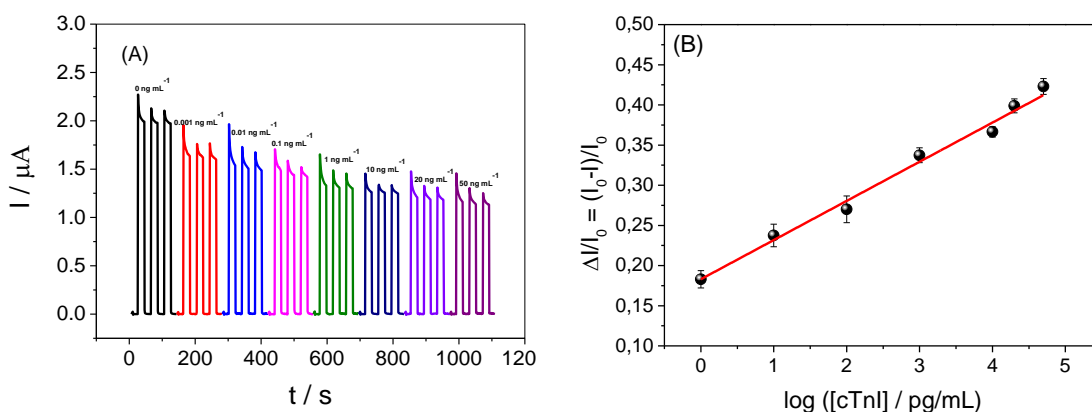
Figura 54. Amperogramas obtidos em TBHQ após incubação da plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI com diferentes concentrações de anticorpo anti-cTnI.

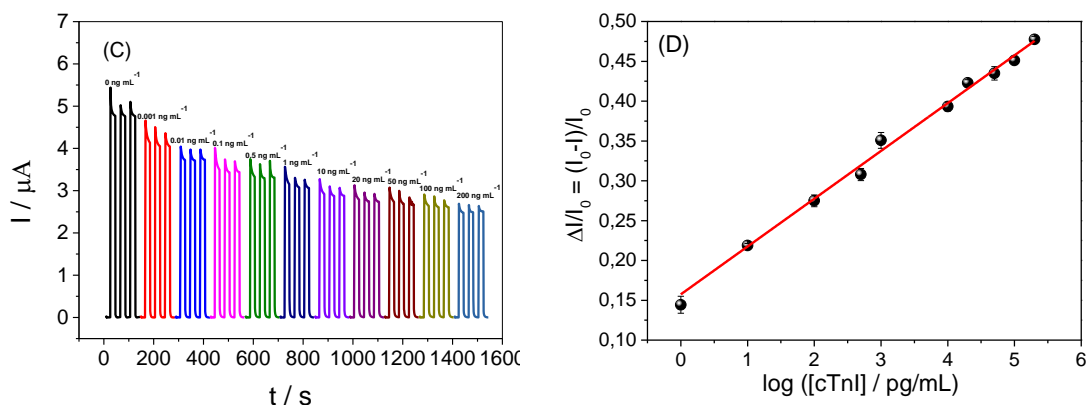


A resposta fotocorrente da plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI diminuiu com o aumento da concentração de 50 ng mL^{-1} para 500 ng mL^{-1} de anti-cTnI enquanto permanece quase constante para concentração de anti-cTnI superior a 500 ng mL^{-1} . Assim, a plataforma FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI foi modificada com 500 ng mL^{-1} anti-cTnI para experimentos posteriores. Após esta etapa, o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI foi incubado em BSA por 10 min, lavado com água deionizada para remover espécies fracamente adsorvidas.

Após a concentração definida de anti-cTnI (500 ng mL⁻¹), o imunorreconhecimento do biomarcador cTnI pelo imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI foi realizado pela incubação do imunossensor com 10 µL de soluções cTnI por 10 min. O FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI foi explorado como fotoeletrodo em uma célula eletroquímica de três eletrodos, assim como foi explorado como fotoânodo em uma célula eletroquímica de dois eletrodos (Figura 55). A Figura 55 (A) mostra a fotocorrente do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI em uma célula eletroquímica de três eletrodos obtida após incubação com diferentes concentrações do biomarcador cTnI (0 - 50 ng mL⁻¹). Para fins de comparação, as fotocorrentes do FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI montado em uma célula eletroquímica de dois eletrodos também foi avaliada após a incubação do fotoânodo com diferentes concentrações de cTnI (0 - 200 ng mL⁻¹) (Figura 55 (B)).

Figura 55. Resposta de fotocorrente para imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI em diferentes concentrações do biomarcador cTnI. (A) célula eletroquímica de três eletrodos. (B) Curva analítica para detecção do biomarcador cTnI usando a célula eletroquímica de três eletrodos. (C) Resposta fotocorrente para em uma célula eletroquímica de dois eletrodos. (D) Curva analítica para detecção do biomarcador cTnI usando a célula eletroquímica de dois eletrodos. Medições realizadas em solução de HEPES 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) contendo 10 mmol L⁻¹ TBHQ. Eappl. = 0,0 V vs Ag/AgCl_(KCl_{sat}). Tempo de incubação = 10 min.



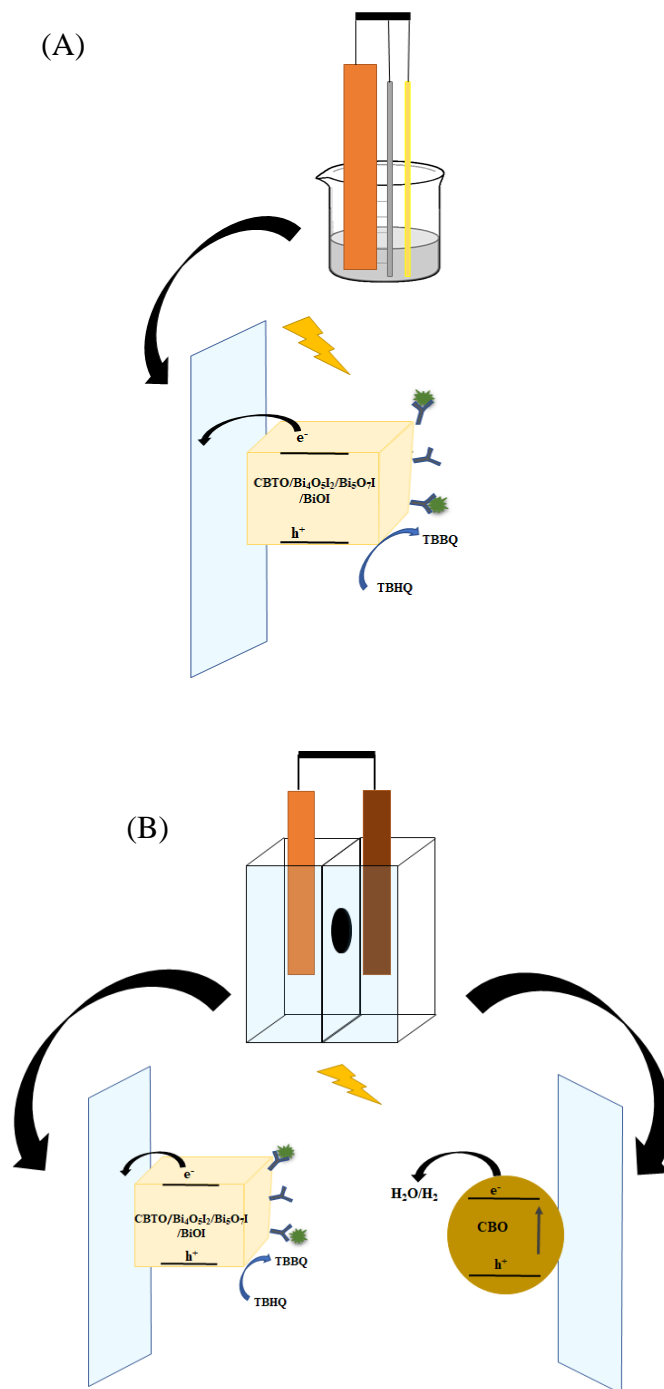


Como pode ser visto na Figura 55 (A e C), a interação do anticorpo imobilizado com o biomarcador na superfície do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI resulta em uma diminuição da fotocorrente da plataforma à medida que a concentração do biomarcador aumenta. A Figura 55 (B) mostra a variação da fotocorrente $\left(\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{(I_0 - I)}{I_0}\right)$ em função da concentração do biomarcador cTnI obtido com a célula eletroquímica de três eletrodos e a Figura 55 (D) apresenta $\Delta I/I_0$ para a célula eletroquímica de dois eletrodos. I_0 e I são as fotocorrentes do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI antes e depois da incubação com cTnI, respectivamente.

Conforme observado nas Figuras 55 (B e D), as curvas analíticas para troponina I exibiram uma boa relação linear para as concentrações do biomarcador cTnI variando de 1 pg mL⁻¹ a 50 ng mL⁻¹ para a célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 55 (B)) e variando de 1 pg mL⁻¹ para 200 ng mL⁻¹ para célula eletroquímica de dois eletrodos (Figura 55 (D)). A equação linear obtida com célula eletroquímica de três eletrodos foi $\Delta I/I_0 = 0,183 (\pm 0,009) + 0,049 (\pm 0,003) \log([cTnI]/pg mL^{-1})$. Por outro lado, a equação linear para a célula eletroquímica de dois eletrodos foi $\Delta I/I_0 = 0,157 (\pm 0,004) + 0,060 (\pm 0,001) \log([cTnI]/pg mL^{-1})$. Os limites de detecção para o antígeno cTnI com o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI, determinados a partir de uma razão sinal/ruído igual a três 3(S/N), foi de 0,17 pg mL⁻¹ para célula eletroquímica de dois eletrodos.

A Figura 56 mostra uma representação esquemática proposta para a detecção do biomarcador cTnI pelo imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI sob a incidência de luz para célula de três eletrodos (Figura 56 (A)) e para a célula com dois eletrodos (Figura 56 (B)).

Figura 56. Representação esquemática proposta para a detecção do biomarcador cTnI com o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI (A) célula fotoeletroquímica com três eletrodos (B) célula fotoeletroquímica com dois eletrodos.

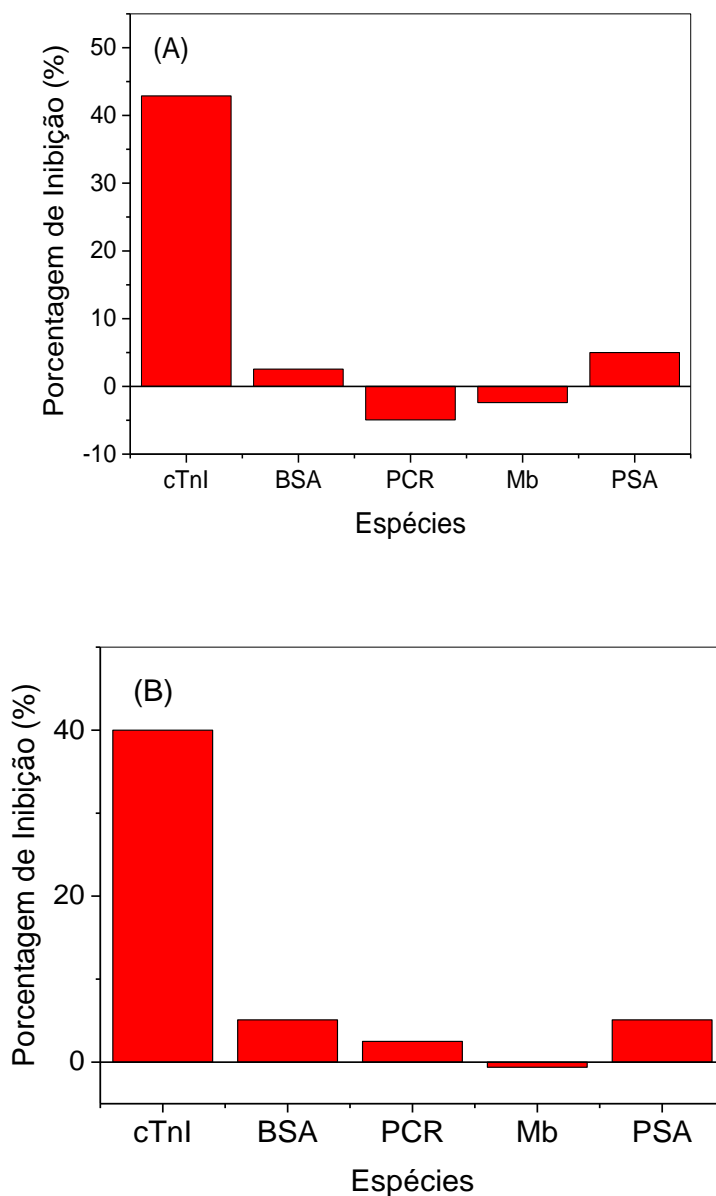


Conforme a representação esquemática da Figura 56, quando o composto CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI presente na superfície da plataforma absorve radiação, ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução dando

origem aos pares e^-/h^+ . Em seguida, o elétron foto gerado pode ser coletado pelo FTO. Simultaneamente, a molécula de TBHQ atua como uma espécie doadora de elétrons para a lacuna foto gerada no material fotoativo. Desta forma, o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI interage com o biomarcador cTnI mobilizado, diminuindo a eficiência do sistema em produzir fotocorrente, pois a interação biomarcador anti-cTnI/cTnI reduz a eficiência da molécula doadora em capturar lacunas do material fotoativo. Por sua vez, o fotocátodo FTO/CuBi₂O₄ utilizado na célula fotoeletroquímica com dois eletrodos é capaz de reduzir o oxigênio ou a água.

A seletividade do sensor PEC para cTnI também foi estudada. A Figura 57 mostra o percentual de inibição da resposta do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI na presença de 20 ng mL⁻¹ de albumina sérica bovina (BSA), proteína C-reativa (PCR), mioglobina (Mb) e PSA para a célula fotoeletroquímica com três eletrodos (Figura 57 (A)) e para célula fotoeletroquímica com dois eletrodos (Figura 57 (B)). Como pode ser visto, a plataforma tem boa seletividade para detecção de cTnI no IAM. Conforme mostrado na Figura 56, a porcentagem de inibição da resposta do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI após incubação com albumina de soro bovino, proteína C reativa, mioglobina e PSA não apresentaram desvio padrão relativo (DPR) acima de 5 %.

Figura 57. Estudo do efeito de espécies interferentes sobre a resposta do imunossensor. Resposta do FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI com 20 ng mL⁻¹ de BSA, PCR, Mb e PSA e 10 ng mL⁻¹ de cTnI. Experimentos realizados em solução 0,1 mol L⁻¹ de solução tampão HEPES contendo 10 mmol L⁻¹ de TBHQ, sob E_{apl.} = 0,0 V e t_{inc.} = 10 min.



A Tabela 6 apresenta os parâmetros analíticos do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI acoplado a uma célula fotoeletroquímica de três eletrodos e acoplado a uma célula fotoeletroquímica de dois eletrodos, respectivamente, em comparação com métodos relatados previamente. Como pode ser visto na Tabela 6, o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-

cTnI proposto apresenta algumas características superiores ou semelhantes aos demais imunossensores para o biomarcador cTnI.

Tabela 6. Comparação do desempenho analítico da plataforma fotoeletroquímica para detecção de troponina I com alguns trabalhos previamente relatados

Método	LD (ng mL⁻¹)	Faixa Linear (ng mL⁻¹)	Ref.
VPD (Fc-COFNs)	$2,6 \times 10^{-6}$	1×10^{-5} -10,0	SONG <i>et al.</i> , 2022
PEC (ITO/ZnO/Ag₂S)	10^{-6}	$1,0 \times 10^{-5}$ -1,0	LIÃO <i>et al.</i> , 2021
PEC (PSATs/CdS)	$4,7 \times 10^{-7}$	12×10^{-6} -20,0	GAO <i>et al.</i> , 2019
VPD (AuNP-Hep-xGnP)	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$ a $3,5 \times 10^{-2}$	ZANATO <i>et al.</i> , 2017
PEC(Cu²⁺@Zr-MOF@TiO₂ NRs)	$8,6 \times 10^{-3}$	0,01-10	GAO <i>et al.</i> , 2022
PEC (Zn₂SnO₄/N,S-GQDs/CdS/ITO)	3×10^{-4}	1×10^{-3} -50	FAN <i>et al.</i> , 2018
*PEC (FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/ Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI)	$1,7 \times 10^{-4}$	1×10^{-3} -200	Este trabalho

VPD: voltametria de pulso diferencial

* Célula fotoeletroquímica com dois eletrodos

6.0 Aplicação analítica do imunossensor fotoeletroquímico FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI em amostras de soro humano.

Por fim, aplicabilidade analítica do imunossensor fotoeletroquímico FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI foi realizada em amostras reais de soro humano de 3 voluntários (A e C: homem; B: mulher). Nesse sentido, a resposta fotoeletroquímica do imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI foi monitorada para detectar o biomarcador cTnI em diferentes concentrações em amostras de soro humano. As amostras foram enriquecidas com 10, 20, 50 e 100 ng mL⁻¹ de cTnI, e a quantificação do material biológico nas amostras enriquecidas foi realizada pelo

método de calibração externa. Os valores de recuperação encontrados ficaram entre 95,6% e 108% (Tabela 7) e o DPR variou de 0,145% a 3,66%, indicando que o imunossensor pode ser aplicado em IAM com boa acurácia. O tempo de resposta após a incubação do imunossensor com amostras contendo cTnI é de poucos segundos o que favorece no diagnóstico do paciente em um tempo mais rápido.

Tabela 7. Valores de recuperação para detecção de cTnI em amostras de soro humano usando o imunossensor FTO/CaBi₂Ta₂O₉/Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I/BiOI/anti-cTnI

Amostras	[cTnT] adicionada (pg mL⁻¹)	[cTnT] encontrada (pg mL⁻¹)	Recuperação (%)	DPR (%) (n=3)
*A1	10	9,86	98,6	3,66
*B1	20000	19117	95,6	2,43
*C1	50000	49417	98,8	0,145
**A2	10	10,8	108	5,46
**B2	20000	19138	95,7	1,55
**C2	100000	96315	96,3	1,52

* Célula fotoeletroquímica com três eletrodos

** Célula fotoeletroquímica com dois eletrodos

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados materiais cerâmicos de NaTaO_3 e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ pelo método de sal fundido. Esses materiais foram utilizados no desenvolvimento das plataformas fotoeletroquímicas de $\text{FTO}/\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ e $\text{FTO}/\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ que apresentaram boas respostas de fotocorrente na presença da molécula doadora de TBHQ.

As análises do SEM-EDS do compósito proposto mostra que o $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ apresentou morfologia rugosa com forma de nódulo irregular. Os Padrões de DRX para $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ obtidos apresentaram os principais picos associados com NaTaO_3 , $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, e óxidos de bismutos. O material compósito $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ apresentou picos associados principalmente com $\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$ e BiOI . Já o segundo material compósito apresentou uma única fase para a síntese de $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ com $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. O espectro Raman da amostra $\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$ confirma a dopagem com bismuto. O espectro de FTIR do compósito mostrou os picos principais associados a $\text{S-g-C}_3\text{N}_4$, BiOI e $\text{NaTaO}_3\text{-Bi}$. As respostas eletroquímicas obtidas na EIS para as plataformas $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ e $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}$ mostraram que ambos os fotoeletrodos foram altamente sensíveis à incidência de luz sobre a célula PEC apresentando maior fotocorrente, menor resistência à transferência de carga e maior tempo de permanência do elétron na banda de condução.

As plataformas desenvolvidas foram funcionalizadas com 500 ng mL^{-1} de anti-cTnI para a detecção de cTnI em amostra reais de soro humano. O imunossensor $\text{NaTaO}_3\text{-Bi(W)}/\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}/\text{anti-cTnI}$ apresentou resposta linear em faixa de concentração de $0,001\text{-}50 \text{ ng mL}^{-1}$ e um baixo limite de detecção para cTnI ($0,1 \text{ pg mL}^{-1}$). Para o segundo imunossensor ($\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{BiOI}/\text{anti-cTnI}$) a faixa linear obtida foi de $0,001\text{-}200 \text{ ng mL}^{-1}$ para célula com dois eletrodos com o limite de detecção para cTnI de $0,17 \text{ pg mL}^{-1}$, após as otimizações do tipo de tampão, pH do eletrólito, potencial aplicado, concentração da molécula doadora e a concentração de anti-cTnI. Os imunossensores propostos foram aplicados em amostra de soro humano mostrando excelentes valores de recuperação (95,6-108%) para análise nas amostras investigadas. Neste contexto, os imunossensores PEC é uma boa alternativa para detectar cTnI no IAM, visto que, é um método que pode auxiliar no diagnóstico de forma mais rápida. Além do mais, esses

sistemas foram desenvolvidos em uma caixa caseira e com uma lâmpada LED de 36 W como fonte de excitação na região do visível.

REFERÊNCIAS

ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 2019, 6, (27), 817–829. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>

ACAR, C., DINCER, I., ZAMFIRESCU, C. (2014). A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, 2014, 38, (15), 1903–1920. <https://doi.org/10.1002/er.3211>

AL-MASWARI, B. M., AHMED, J., ALZAQRI, N., AHAMAD, T., MAO, Y., HEZAM, A., & VENKATESHA, B. M. Synthesis of perovskite bismuth ferrite embedded nitrogen-doped Carbon (BiFeO₃-NC) nanocomposite for energy storage application. **Journal of Energy Storage**, 2021, (44). <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103515>

ALVES, G. A. S., CENTURION, H. A., SAMBRANO, J. R., FERRER, M. M., & GONÇALVES, R. V. Band Gap Narrowing of Bi-Doped NaTaO₃ for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight: A Pseudocubic Phase Induced by Doping. **ACS Applied Energy Materials**, 2021, 1, (4), 671–679. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02547>

ALKATHY, M. S., RAHMAN, A., ZABOTTO, F. L., MILTON, F. P., RAJU, K. C. J., & EIRAS, J. A. Room-temperature multiferroic behaviour in Co/Fe co-substituted layer-structured Aurivillius phase ceramics. **Ceramics International**, 2022, 48, (20), 30041–30051. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.273>

ALI, S. A., & AHMAD, T. Treasure trove for efficient hydrogen evolution through water splitting using diverse perovskite photocatalysts. **Materials Today Chemistry**, 2023, (29). <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101387>

ALVIN, R. P. R. Síntese e caracterização de nitreto de carbono grafítico dopado com molibdênio e sua aplicação como catalisador em reações de oxidação. 2018, 95F. **Dissertação (Mestrado em Química)**- Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018.

AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2019, 105, (7–8), 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>

ANADEBE, V. C., CHUKWUIKE, V. I., SELVARAJ, V., PANDIKUMAR, A., & BARIK, R. C. Sulfur-doped graphitic carbon nitride (S-g-C₃N₄) as an efficient corrosion inhibitor for X65 pipeline steel in CO₂- saturated 3.5% NaCl solution: Electrochemical, XPS and Nanoindentation Studies. **Process Safety and Environmental Protection**, 2022, (164), 715–728. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.055>

ANDRASKAR, N. D., TIWARI, G., & GOEL, M. D. Impact response of ceramic structures - A review. **Ceramics International**, 2022, (48), 27262–27279. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.313>

Atualização de diretrizes colabora para combate ao Infarto Agudo do Miocárdio. **MINISTÉRIO DA SAÚDE**, 2022. Disponível em: < <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/noticias/2022/dezembro/atualizacao-de-diretrizes-colabora-para-combate-ao-infarto-agudo-do-miocardio>> Acessado em: 11/01/2023.

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

BASALEH, A. S., SHAWKY, A., & ZAKI, Z. I. Visible light-driven photodegradation of ciprofloxacin over sol-gel prepared Bi₂O₃-modified La-doped NaTaO₃ nanostructures. **Ceramics International**, 2021, (47), 13, 19205–19212. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.268>

BARRETO, M. F. O. Caracterização micro-nanoestrutural e química de argamassas de cimento Portland. 2014, 248F. **Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte**, 2014.

BAHADIR, E. B., & SEZGINTÜRK, M. K. Applications of electrochemical immunosensors for early clinical diagnostics. **Talanta**, 2015, (132), 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.063>

BAI, X., WANG, D., LI, J., LI, S., CHE, Y., HE, J., & SONG, J. Electrodeposition of tantalum and its electrochemical behaviors in molten NaCl-KCl. **Materials Research Bulletin**, 2022, 149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111709>

BAI, Y., LENG, D., FENG, T., KUANG, X., FAN, D., REN, X., LI, Y., WEI, Q., & JU, H. A split-type photoelectrochemical immunosensor based on a high-performance In₂O₃/BiVO₄ photoelectrode modulated by a ZIF-8 protective layer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2023, (382). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133479>

BUNACIU, A. A., UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA, & ABOUL-ENEIN, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 2015, (45) 4, 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

BONANNI, A., & VALLE, M. D. Use of nanomaterials for impedimetric DNA sensors: A review. **Analytica Chimica Acta**, 2010, (678) 1, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.08.022>

BOSSEREZ, T., RONGÉ, J., VAN HUMBEECK, J., HAUSSENER, S., & MARTENS, J. Conception de cellules photoélectrochimiques compactes pour la décomposition de l'eau. **Oil and Gas Science and Technology**, 2015, (70), 5, 877–889. <https://doi.org/10.2516/ogst/2015015>

BOTELHO, C. N., FALCÃO, S. S., SOARES, R. E. P., PEREIRA, S. R., DE MENEZES, A. S., KUBOTA, L. T., DAMOS, F. S., & LUZ, R. C. S. Evaluation of a photoelectrochemical platform based on strontium titanate, sulfur doped carbon nitride and palladium nanoparticles for detection of SARS-CoV-2 spike glycoprotein S1. **Biosensors and Bioelectronics**: 2022, 11. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2022.100167>

BRITO, D. C. A dependência entre coeficiente de difusão, temperatura e viscosidade do meio investigada através de medidas eletroquímicas. 2016, 63F. **Monografia (Bacharelado em Química)** – Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

BRAHIM, M.-N., MECHLING, J.-M., JANVIER-BADOSA, S., & MARCHETTI, M. Early stage ettringite and monosulfoaluminate carbonation investigated by in situ Raman spectroscopy coupled with principal component analysis. **Materials Today Communications**, 2023, 35, 105539. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105539>

BRUZIQUESI, C. G. O., STOLZEMBURG, M. C. P., DE SOUZA, R. R., RODRIGUEZ, M., ROCCO, M. L., SALOMÃO, P. E. A., NOGUEIRA, A. E., LÓPEZ-CABAÑA, Z. E., PEREIRA, M. C., & SILVA, A. C. Cobalt as a sacrificial metal to increase the photoelectrochemical stability of CuBi_2O_4 films for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023, (48), 9, 3456–3465. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.195>

CARVALHO, L. A. ANDRADE, A. R., & BUENO, P. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova**, 2006, (29), 4. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>

CALDAS, G. K. C.; MENEZES, A. S.; SANTO, C. C.; PEREIRA, S. R. F.; LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S. Zero-Biased and Visible Light-Driven Immunosensing of Cardiac Troponin I Biomarker Based on a $\text{BiOI/S-g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi-NaTaO}_3$ Photoelectrochemical Platform. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2023, (00), 00, 1-12. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20230075>

CARVALHO, M. F. Síntese e caracterização estrutural dielétrica e magnética dos compósitos cerâmicos multifuncionais $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{-O}_3\text{-xCoFe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$). 2016, 72F, **Dissertação (Mestrado em Física)** Programa de Pós- Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, Goiânia 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução (tradução). Brasil: LTC, 2016. ISBN: 978-0-470-41997-7.

CARVALHO, E. S. Modelos Quimiométricos para a Identificação e Quantificação de Cafeína em Baixas Concentrações em Meio Aquoso. 2017, 64F. **Dissertação (Mestrado em Ciências Tecnologia Ambiental)** - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

CAO, J. T., LV, J. L., LIAO, X. J., MA, S. H., & LIU, Y. M. A membraneless self-powered photoelectrochemical biosensor based on $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiPO}_4$ heterojunction photoanode coupling with redox cycling signal amplification strategy. **Biosensors and Bioelectronics**, 2022, (195). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113651>

CHAKRABARTI, A., & MOLLA, A. R. Eu^{3+} doped ferroelectric $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ based glass-ceramic nanocomposites: Crystallization kinetics, optical and dielectric properties.

Ceramics International, 2018, 44 (7), 7557–7568.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.164>

CHANG, C., YANG, H., MU, W., CAI, Y., WANG, L., YANG, L., & QIN, H. In situ fabrication of bismuth oxyiodide ($\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$) n-n heterojunction for enhanced degradation of triclosan (TCS) under simulated solar light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2019, 254, 647–658. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.030>

CHENG, H., HUANG, B., & DAI, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. **Nanoscale**, 2014, (6), 4, 2009–2026. <https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>

CHEN, Z., WANG, T., Yu, H., GUO, J., ZHONG, H., Hu, C., ZHAO, R., & CHEN, H. Closed-Loop Utilization of Molten Salts in Layered Material Preparation for Lithium-Ion Batteries. **Frontiers in Energy Research**. 2021 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.587449>

CHEN, T., FOO, C., & TSANG, S. C. E. Interstitial and substitutional light elements in transition metals for heterogeneous catalysis. **Chemical Science**, 2021, (12), 2, 517–532. <https://doi.org/10.1039/d0sc06496c>

CHEN, X., WU, W., ZHANG, Q., WANG, C., FAN, Y., WU, H., & ZHANG, Z. Z-scheme $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ heterojunction enabled sensitive photoelectrochemical detection of aflatoxin B1 for health care, the environment, and food. **Biosensors and Bioelectronics**, 2022, (214). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114523>

CHEN, X., LV, W., SHI, Z., CHENG, P., ZHAN, K., LIU, Y., WU, F., & QIAO, Q. Improved performance of TiO_2 nanoarray/ BiOI heterojunction all-solid-state solar cells by incorporating BiFeO_3 perovskite interlayer. **Journal of Alloys and Compounds**, 2023, (937). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168470>

CHIRAYIL, C. J., ABRAHAM, J., MISHRA, R. K., GEORGE, S. C., & THOMAS, S. Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization**, 2017, (3), 1–36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>

CHI, H., HAN, Q., CHI, T., XING, B., MA, N., WU, D., WEI, Q. Manganese doped CdS sensitized graphene/ Cu_2MoS_4 composite for the photoelectrochemical immunoassay of cardiac troponin I. **Biosensors and Bioelectronics**, 2019, 132, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.02.048>

CHOI, M. C., PARK, S. Y. Systematic search of the rotation-compatible polar phases in perovskite oxides: A first-principles study. **Current Applied Physics**, 2022, (42) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.07.013>

ÇİMEN, D., BERELI, N., GÜNAYDIN, S., DENİZLİ, A. Detection of cardiac troponin-I by optic biosensors with immobilized anti-cardiac troponin-I monoclonal antibody. **Talanta**, 2020, (219). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121259>

CUI, J., HE, T., ZHANG, X. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@Pt ion-TiO₂ hybrid composites with high efficient UV-visible light photoactivity. **Catalysis Communications**, 2013, 40, 66–70. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.009>

CUI, H., SHI, J., LIU, H. Influence of Bi chemical state on the photocatalytic performance of Bi-doped NaTaO₃. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, 2015, 36, (7), 969–974. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60858-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60858-0)

CRUZ, D. C. F. Espectroscopia Micro-Raman e MEV/EDS aplicados a minerais do craton São Francisco evidência da formação de pirita mediada biogenicamente e suas conexões com a ordem da vida. 2019, 68F. **Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais)** - Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

CATANHO, M., ROGER, G., MALPASS, P., DE, A., MOTHEO, J. (2006). Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Quim. Nova**, 2006, (29), 5. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500018>

DAMOS, F. S., MENDES, R. K. KUBOTA, L.T. Aplicações de qcm, eis e spr na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores applications of qcm, eis and spr in the investigation of surfaces and interfaces for the development of (bio)sensors. **Quim. Nova**, 2004, (27), 6. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600023>

CATANHO, M., ROGER, G., MALPASS, P., DE, A., MOTHEO, J. (2006). Avaliação DEMIRBAKAN, B., SEZGINTÜRK, M. K. A novel ultrasensitive immunosensor based on disposable grafite paper electrodes for troponin T detection in cardiovascular disease. **Talanta**, 2020, (213), 120779. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120779>

DEGHAN, A., DEGHANI, M. H., NABIZADEH, R., RAMEZANIAN, N., ALIMOHAMMADI, M., NAJAFPOOR, A. A. Adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions using 3D hierarchical mesoporous BiOI: Synthesis and characterization, process optimization, adsorption and degradation modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, 2018, 129, 217–230. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.003>

DING, H., HANNAN ZAHID, A., HAN, Q. Synthesis of 3D flowerlike S-scheme Bi₄O₅I₂/BiOI heterojunction with synergistic effect of adsorption and photocatalysis. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, 2023, (289). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116209>

DONG, W., MO, X., WANG, Y., LEI, Q., LI, H. Photoelectrochemical Immunosensor Based on ZnIn₂S₄/Bi₂Se₃ Nanocomposite for the Determination of Cardiac Troponin I. **Analytical Letters**, 2020, 53, (12), 1888–1901. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1721003>

DÖSCHER, H., GEISZ, J. F., DEUTSCH, T. G., TURNER, J. A. Sunlight absorption in water-efficiency and design implications for photoelectrochemical devices. **Energy and Environmental Science**, 2014 7(9), 2951–2956. <https://doi.org/10.1039/c4ee01753f>

Doenças cardiovasculares (DCV). **WORLD HEALTH ORGANIZATION**, 2021. Disponível em:<[https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-\(cvds\)](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-(cvds))>

DÖBELIN, N., ARCHER, R., TU, V. A free and open-source solution for Rietveld refinement of XRD data from the CheMin instrument onboard the Mars rover Curiosity. **Planetary and Space Science**, 2022, 224. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2022.105596>

DOMENICO, T., RITA, A., GIACOMO, S., DIEGO, A., THELMA, P., MARIANA, G., GIAMPAOLO N., FRANCESCO N., MARIA, G. FRANCESCO F., BRUNO, B., MARCO, M., DIANA, C. Salivary biomarkers for diagnosis of acute myocardial infarction: A systematic review. **International Journal of Cardiology**, 2023, (371), 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2022.09.043>

DUPLOYER, B., TENAILLEAU, C., THIMONT, Y., LENORMAND, P., BARNABÉ, A., PRESMANES, L. Preparation and study of CuBi₂O₄ thin films by RF magnetron sputtering. **Materials Research Bulletin**, 2020, 130. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110940>

DUARTE, C. L. JUCHEM, P. L. PULZ, M. G. BRUM, T. M. CHODUR, N. LICCARDO, A. FISCHER, C. A. & ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, 2003, 30, (2), 3–15. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>

ESPOSITO, D. V., GOUE, O. Y., DOBSON, K. D., MCCANDLESS, B. E., CHEN, J. G., & BIRKMIRE, R. W. A new photoelectrochemical test cell and its use for a combined two-electrode and three-electrode approach to cell testing. **Review of Scientific Instruments**, 2009, (80),12. <https://doi.org/10.1063/1.3267777>

EGGENWEILER I, U., II, J. K., KELLER, E., & KRÄMER, V. (N.D.). The crystal structure of α -Bi₅O₇I. **Z. Kristallogr**, 2001, 216, 230–233. <https://doi.org/10.1524/zkri.216.4.230.23259>

EPP, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, 2016, 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>

FARIA, L. D. AFONSO, M. C. & Edwards, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, 2002, (12), 249-267.

FAN, D., BAO, C., KHAN, M. S., WANG, C., ZHANG, Y., LIU, Q., ZHANG, X., WEI, Q. A novel label-free photoelectrochemical sensor based on N,S-GQDs and CdS co-sensitized hierarchical Zn₂SnO₄ cube for detection of cardiac troponin I. **Biosensors and Bioelectronics**, 2018, 106, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.01.050>

FAN, D., LIU, X., SHAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, N., WANG, X., WEI, Q., JU, H. A cardiac troponin I photoelectrochemical immunosensor: nitrogen-doped carbon quantum dots–bismuth oxyiodide–flower-like SnO₂. **Microchimica Acta**, 2020, 187, (6). <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04302-x>

FATHIL, M. F. M., MD ARSHAD, M. K., GOPINATH, S. C. B., HASHIM, U., ADZHRI, R., AYUB, R. M., RUSLINDA, A. R., NUZAIHAN, M., AZMAN, A. H., ZAKI, M., & TANG, T. H. Diagnostics on acute myocardial infarction: Cardiac troponin biomarkers. **Biosensors and Bioelectronics**, 2015, (70), 209–220). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.037>

FAGHIHZADEH, F. ANAYA, N. M. SCHIFMAN, L. A. & OYANEDEL-CRAVER, V. Fourier transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, 2016, (1)1. <https://doi.org/10.1007/s41204-016-0001-8>

FERNANDES, Y. L. R. L. Estudo, preparo e caracterização de nanocompósitos mesoporosos de Diatomita/Nb₂O₅/TiO₂ para o tratamento de águas contaminadas. 2022, 135F. **Dissertação (Dissertação de Engenharia de Materiais)**- Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

FEDOROV, V. Chapter 6: Perovskites, 2013. *Ciência e Tecnologia da Cerâmica (RIEDEL:CERAM SCIENCE O-BK. 257–297.* <https://doi.org/10.1002/9783527631940.ch18>

FENG, L., LV, M., QIAN, Q., LUO, R., & HUANG, B. The synthesis of high purity Ti₃AlC₂ MAX phase via molten salt method. **Advanced Powder Technology**, 2023, 34, (1). <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103920>

FRONCZAK, M. Adsorption performance of graphitic carbon nitride-based materials: Current state of the art. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2020, (8), 5. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104411>

FRESNO, F., JANA, P., REÑONES, P., CORONADO, J. M., SERRANO, D. P. DE LA PEÑA O'SHEA, V. A. CO₂ reduction over NaNbO₃ and NaTaO₃ perovskite photocatalysts. **Photochemical and Photobiological Sciences**, 2017, 16, (1), 17–23. <https://doi.org/10.1039/c6pp00235>

GARCIA-SEGURA, S., AROTIBA, O. A., & BRILLAS, E. The pathway towards photoelectrocatalytic water disinfection: Review and prospects of a powerful sustainable tool. **Catalyst**, 2021, (11), 8. <https://doi.org/10.3390/catal11080921>

GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. 2009, 273F. **Tese (Doutorado em Recursos e Minerais e Hidrogeologia)** - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia da Universidade de São Paulo, 2009.

GOMES-FILHO, S. L. R., DIAS, A. C. M. S., SILVA, M. M. S., SILVA, B. V. M., & DUTRA, R. F. A carbon nanotube-based electrochemical immunosensor for cardiac troponin T. **Microchemical Journal**, 2013 (109) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.033>

GONÇALVES, T. M. caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID). 2014, 174F. **Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)** - Programa de Pós- Graduação da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Sorocaba, 2014.

GAO, C, XUE, J., ZHANG, L., ZHAO, P., CUI, K., GE, S., YU, J. Paper based modification-free photoelectrochemical sensing platform with single-crystalline aloe like TiO₂ as electron transporting material for cTnI detection. **Biosensors and Bioelectronics**, 2019, (131),17-23. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.01.038>

GAO, Y., LI, M., Z, Y., LIU, X., TANG, D. Tunable competitive absorption-induced signal-on photoelectrochemical immunoassay for cardiac troponin I based on z-scheme metal-organic framework heterojunctions. **Analytical Chemistry**, 2022, 94, 13582-13589. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03263>

GOLSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, 2011, (7), 1215-1223. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>

GHOLAMI, M. D., O’MULLANE, A. P., SONAR, P., AYOKO, G. A., IZAKE, E. L. Antibody coated conductive polymer for the electrochemical immunosensing of Human Cardiac Troponin I in blood plasma. **Analytica Chimica Acta**, 2021, 1185. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339082>

GREWE, T., MEIER, K., & TÜYSÜZ, H. Photocatalytic hydrogen production over various sodium tantalates. **Catalysis Today**, 2014, (225), 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.092>

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, (186), 97–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>

GWÓZDŹ, P. ŁĄCZ, A. DROŹDŹ, E. (2023). Effect of calcium addition on microstructure, structure, and electrical properties of SrTiO₃-based materials synthesized by citrate and solid-state reaction method. **Ceramics International**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.235>

GUPTA, S. K., & MAO, Y. Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review. **Journal of Physical Chemistry C**, 2021, (125), 12, 6508–6533. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>

GUO, S., LUO, H., LI, Y., CHEN, J., MOU, B., SHI, X., SUN, G. Structure-controlled three-dimensional BiOI/MoS₂ microspheres for boosting visible-light photocatalytic

degradation of tetracycline. **Journal of Alloys and Compounds**, 2021, 852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157026>

GUO, W., WANG, J., GUO, W., KANG, Q., ZHOU, F. Interference-free photoelectrochemical immunoassays using carboxymethylated dextran-coated and gold-modified TiO₂ nanotube arrays. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2021, 413:4847–4854. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03442-0>/Published

HAACK, M. S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010, 50F. **Monografia (Bacharel em Química)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

HAKAMI, O. Construction of Co-doped NiS/S-g-C₃N₄ heterojunction for boosting degradation of dye and inactivation of pathogens in visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2022, 425. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113704>

HAN, X., ZHANG, Y., WANG, S., & HUANG, H. Controllable synthesis, characterization and photocatalytic performance of four kinds of bismuth-based materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2019, 568, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.042>

HUANG, J., LI, D., LI, R., ZHANG, Q., CHEN, T., LIU, H., LIU, Y., LV, W., LIU, G. An efficient metal-free phosphorus and oxygen co-doped g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of fluoroquinolone antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, 2019, 374, 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.175>

HERRERO, A. M. Raman spectroscopy for monitoring protein structure in muscle food systems. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2008, 48 (6), 512–523. <https://doi.org/10.1080/10408390701537385>

HE, R., ZHANG, J., YU, J., & CAO, S. Room-temperature synthesis of BiOI with tailorable (0 0 1) facets and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2016, 478, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.012>

HODES, G. Photoelectrochemical cell measurements: Getting the basics right. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2012, (3), 9,1208–1213. <https://doi.org/10.1021/jz300220b>

HONG, J., XIA, X., WANG, Y., & XU, R. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, 2012, (22),30, 15006–15012. <https://doi.org/10.1039/c2jm32053c>

HONG, C., ZHANG, P., LU, K., JI, Y., HE, S., LIU, D., & JIA, N. A dual-signal electrochemiluminescence immunosensor for high-sensitivity detection of acute

myocardial infarction biomarker. **Biosensors and Bioelectronics**, 2021, (194). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113591>

HOSU, O., SELVOLINI, G., CRISTEA, C., & MARRAZZA, G. Electrochemical Immunosensors for Disease Detection and Diagnosis. **Current Medicinal Chemistry**, 2017, (25), 33, 4119–4137. <https://doi.org/10.2174/0929867324666170727104429>

HOYE, R. L. Z., LEE, L. C., KURCHIN, R. C., HUQ, T. N., ZHANG, K. H. L., SPONSELLER, M., NIENHAUS, L., BRANDT, R. E., JEAN, J., POLIZZOTTI, J. A., KURSUMOVIĆ, A., BAWENDI, M. G., BULOVIĆ, V., STEVANOVIĆ, V., BUONASSISI, T., MACMANUS-DRISCOLL, J. L. Strongly Enhanced Photovoltaic Performance and Defect Physics of Air-Stable Bismuth Oxyiodide (BiOI). **Advanced Materials**, 2017, 29, (36). <https://doi.org/10.1002/adma.201702176>

HUANG, H., XIAO, K., ZHANG, T., DONG, F., & ZHANG, Y. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017, (203), 879–888. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.082>

HUANG, M., ZHOU, C., TIAN, J., YANG, K., YANG, H., & LU, J. Self-powered aptasensing for prostate specific antigen based on a membraneless photoelectrochemical fuel cell. **Biosensors and Bioelectronics**, 2020, 165. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112357>

HU, J., QIN, J., ZHOU, Z., SHI, Z., PENG, K., GAO, K., & XIA, H. Facile synthesis of BP powder via molten salt method and their photoelectrochemical properties. **Ceramics International**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.050>

HU, Y., CHEN, W., WANG, S., ZHANG, F., SONG, W., WANG, L., YOU, S. Facile synthesis of $\text{NaNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ with abundant oxygen vacancies for photocatalytic hydrogen evolution without co-catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021, 46, (58), 29994–30004. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.149>

IBRAHIM, I., LIM, H. N., MOHD ZAWAWI, R., AHMAD TAJUDIN, A., NG, Y. H., GUO, H., & HUANG, N. M. A review on visible-light induced photoelectrochemical sensors based on CdS nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry B**, 2018, (6), 28, 4551–4568. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8tb00924d>

IRIE, H., MIYAYAMA, M., & KUDO, T. Electrical Properties of a Bismuth Layer-Structured $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{TiO}_{18}$ Single Crystal, **J. Am. Ceram. Soc.**, 2000, (83), 11, 2699-704. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01619.x>

JARDIEL, T., CABALLERO, A. C., & VILLEGAS, M. Aurivillius ceramics: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based piezoelectrics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 2008, (116), 511-518. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.511>

JIA, T., ZENG, Z., Lin, H. Q., DUAN, Y., & OHODNICKI, P. First-principles study on the electronic, optical and thermodynamic properties of ABO₃ (A = La, Sr, B = Fe, Co) perovskites. **RSC Advances**, 2017, 7 (62), 38798–38804. <https://doi.org/10.1039/c7ra06542f>

JIA, X., WANG, C., LI, Y., ZHANG, R., SHI, Z., LIU, X., YU, X., ZHANG, M., XING, Y. All-solid-state z-scheme Ta₃N₃/Bi/CaTaO₂N photocatalyst transformed from perovskite CaBi₂Ta₂O₉ for efficient overall water splitting. **Chemical Engineering Journal**, 2022, 431, 134041. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134041>

JINGFANG, C., LONG, H. U., JIANLING, Z., TANG, C., & LI, Y. (2006). Synthesis and characterization of nanocrystalline NaTaO₃. **Rare metals**, 2006, (25), 69. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60055-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60055-8)

JOO, P. H., BEHTASH, M., & YANG, K. Energetic stability, oxidation states, and electronic structure of Bi-doped NaTaO₃: A first-principles hybrid functional study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2015, (18), 2, 857–865. <https://doi.org/10.1039/c5cp05556c>

JO, W. K., MORU, S., TONDA, S. Cobalt-Coordinated Sulfur-Doped Graphitic Carbon Nitride on Reduced Graphene Oxide: An Efficient Metal-(N,S)-C-Class Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting in Alkaline Media. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2019, 7, (18), 15373–15384. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02705>

JU, M. G., WANG, X., LIANG, W., ZHAO, Y., & LI, C. (2014). Tuning the energy band-gap of crystalline gallium oxide to enhance photocatalytic water splitting: Mixed-phase junctions. **Journal of Materials Chemistry A**. 2014, 2(40), 17005–17014. <https://doi.org/10.1039/c4ta03193h>

JU, M. G., WANG, X., LIANG, W., ZHAO, Y., & LI, C. (2014). Tuning the energy band-gap of crystalline gallium oxide to enhance photocatalytic water splitting: Mixed-phase junctions. **Journal of Materials Chemistry A**. 2014, 2(40), 17005–17014. <https://doi.org/10.1039/c4ta03193h>

KATO, H., & KUDO, A. Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K). **Journal of Physical Chemistry B**, 2001, 105(19), 4285–4292. <https://doi.org/10.1021/jp004386b>

KARNA, S., SAUNDERS, C., KARNA, R., GURAGAIN, D., MISHRA, S., & KARNA, P. Hydrothermal synthesis of carbon and sulfur mono-doped sodium tantalates. **PeerJ Materials Science**, 2020, 2, e 10. <https://doi.org/10.7717/peerj-matsci.10>

KESAVAN, G., & CHEN, S. M. Highly sensitive electrochemical sensor based on carbon-rich graphitic carbon nitride as an electrocatalyst for the detection of diphenylamine. **Microchemical Journal**, 2020, (159). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105587>

KHAN, S. A., KHAN, S. B., KHAN, L. U., FAROOQ, A., AKHTAR, K., & ASIRI, A. M. Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional

groups and nanomaterials characterization. **Handbook of Materials Characterization**, 2018, 317–344. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9

KIMURA, T. **Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders**. SIKALIDIS, C. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications. (Chapter 4). <https://doi.org/10.5772/20472>

KUMAR, S., KUMAR, S., AUGUSTINE, S., & MALHOTRA, B. D. Protein functionalized nanostructured zirconia based electrochemical immunosensor for cardiac troponin I detection. **Journal of Materials Research**, 2017, (32),15, 2966–2972. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.102>

KUMAR, A., KUMAR, A., KRISHNAN, V. Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. **ACS Catalysis**, 2020, 10, 10253-10315. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.634630>

KUMAR, A., MEENAKSHI, & MAHATO, R. N. Synthesis, structural and physical properties of ABO_3 based hexagonal polytypes: A review and discussion. **Physica B: Condensed Matter**, 2022, 642, 414125. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414125>

LIANG, Y., & DUTTA, S. P. Application trend in advanced ceramic technologies. **Technovation**, 2001, (21), 61-65. [https://doi.org/10.1016/S0166-4972\(00\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0166-4972(00)00019-5)

LIAO, X. J., XIAO, H. J., CAO, J. T., REN, S. W., LIU, Y. M. A novel split-type photoelectrochemical immunosensor based on chemical redox cycling amplification for sensitive detection of cardiac troponin I. **Talanta**, 2021, 233. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122564>

LIAO, X. J., XIAO, H. J., CAO, J. T., REN, S. W., LIU, Y. M. A novel split-type photoelectrochemical immunosensor based on chemical redox cycling amplification for sensitive detection of cardiac troponin I. **Talanta**, 2021, 233. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122564>

LI, Y., CHEN, G., ZHANG, H., LI, Z., SUN, J. Electronic structure and photocatalytic properties of $ABi_2Ta_2O_9$ (A= Ca, Sr, Ba). **Journal of Solid State Chemistry**, 2008, 181, (10), 2653–2659. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.020>

LIU, G., QIAO, X., GONDAL, M. A., LIU, Y., SHEN, K., XU, Q. Comparative Study of Pure g- C_3N_4 and Sulfur-Doped g- C_3N_4 Catalyst Performance in Photo-Degradation of Persistent Pollutant Under Visible Light. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2017, 18, (6), 4142–4154. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15243>

LIU, Y., SHI, X., LIU, X., LI, X. Facile synthesis of C– Ta^{4+} co-doped $NaTaO_3$ and rGO nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022, 47, (21), 11211–11223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.163>

LIMA, F. M. R. Obtenção e caracterização de plataformas fotoeletroquímicas à base de titanato de bário (BaTiO_3) visando o desenvolvimento de imunossensores. 2023, 132F. Tese (**Doutorado em Ciências dos Materiais**) – Programa de Pós-Graduação Ciências dos Materiais, Imperatriz, 2023.

LIMA, K. C. M. S. Método fotoeletroquímico utilizado como ferramenta para a determinação do ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzóico e avaliação da sua capacidade antioxidante. 2022, 121F. Tese (**Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia**) – Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

LI, X., & ZANG, J. Facile hydrothermal synthesis of sodium tantalate (NaTaO_3) nanocubes and high photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry C**. 2009, 113(45), 19411–19418. <https://doi.org/10.1021/jp907334z>

LI, H., LIANG, Z., DENG, Q., HU, M. T., DU, N., HOU, W. Facile Construction of Defect-rich Rhenium Disulfide/Graphite Carbon Nitride Heterojunction via Electrostatic Assembly for Fast Charge Separation and Photoactivity Enhancement. **ChemCatChem**, 2019, 11, (6), 1633–1642. <https://doi.org/10.1002/cctc.201802021>

LI, Z., WANG, X., LI, X., ZENG, M., REDSHAW, C., CAO, R., SARANGI, R., HOU, C., CHEN, Z., ZHANG, W., WANG, N., WU, X., ZHU, Y., & WU, Y. A. Engineering surface segregation of perovskite oxide through wet exsolution for CO catalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, 2022, 436, 129110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129110>

LOBO, A. O. MARTIN, A. A. A. E. F, TRAVA-AIROLDI, V. J. & CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 2005, (24), 2, 98-103. <https://doi.org/10.17563/rbav.v24i2.99>

LU, Y., XU, Y., DING, T., DING, C., FAN, G. C., & LUO, X. High-performance photoelectrochemical immunosensor based on featured photocathode-photoanode operating system. **Analytica Chimica Acta**, 2022, 1236. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340593>

MAFA, P. J., SWANA, U. S., LIU, D., GUI, J., MAMBA, B. B., & KUVAREGA, A. T. Synthesis of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}-\text{MoO}_3$ photocatalyst via simultaneous calcination of BiOI and MoS_2 for visible light degradation of ibuprofen. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2021, (612). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126004>

MATA, M. M. Espectroscopia Raman (portátil) e quimiometria para distinção entre uma cultivar de algodão convencional e uma geneticamente modificada. 2021, 64F. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grandes, 2021.

MAHMOUDI, F., SARAVANAKUMAR, K., MAHESKUMAR, V., NJARAMBA, L. K., YOON, Y., & PARK, C. M. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes:

Review of the recent progress. **Journal of Hazardous Materials**, 2022, (436), 129110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129074>

MARQUE, G. C. Aplicação da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) na investigação da estabilidade oxidativa do biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*). 2011, 81F. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

MALVANO, F., ALBANESE, D., PILLOTON, R., DI MATTEO, M., CRESCITELLI, A. A New Label-Free Impedimetric Affinity Sensor Based on Cholinesterases for Detection of Organophosphorous and Carbamic Pesticides in Food Samples: Impedimetric Versus Amperometric Detection. **Food and Bioprocess Technology**, 2017, 10, (10), 1834–1843. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1955->

MELO, D. S. Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio. 2007, 98F. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, 2007.

MELO, J. A. Catalisadores a base de Cu, Ni e Mg suportados em Al₂O₃ aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas. 2018, 112F. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

MEDEIROS, V. M. M. Utilização da espectroscopia raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo. 2010, 99F. **Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)** – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

MEDEIROS, T. P. V. Nitretos de carbono: estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com nióbio, caracterização, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel. 2017, 113F. **Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)** – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

MERA, A. C., MORENO, Y., PIVAN, J. Y., PEÑA, O., MANSILLA, H. D. Solvothermal synthesis of BiOI microspheres: Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2014, 289, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.05.015>

MIOTTO, F. Reação de desinserção em Sb_xCoSb_{3-x}. 2010, 66F, **Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)** - Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, universidade de Caxias do Sul, 2010.

MING, W., JIA, H., ZHANG, H., ZHANG, Z., LIU, K., DU, J., SHEN, F., & ZHANG, G. A comprehensive review of electric discharge machining of advanced ceramics. **Ceramics International**, 2020, (46), 21813–21838. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.207>

MI, X., LI, H., TAN, R., & TU, Y. Dual-Modular Aptasensor for Detection of Cardiac Troponin I Based on Mesoporous Silica Films by Electrochemiluminescence/Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, 2020, (92), 21, 14640–14647. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03130>

MOURE, A. Review and perspectives of Aurivillius structures as a lead-free Piezoelectric system. **Applied Sciences (Switzerland)**, 2018, (8). <https://doi.org/10.3390/app8010062>
NELSON, J. A., & WAGNER, M. J. Synthesis of sodium tantalate nanorods by alkali reduction. **Journal of the American Chemical Society**, 2003, 125, (2), 332–333. <https://doi.org/10.1021/ja028125m>

MENDES, A. M. Síntese Solvotérmica de BaTiO₃: Efeito da Pressão na Morfologia e Tamanho de Partícula. 2019, 96F. **Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)** – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

MOLLARASOULI, F., KURBANOGLU, S., OZKAN, S. A. The role of electrochemical immunosensors in clinical analysis. **Biosensors**, 2019, (9), 3. <https://doi.org/10.3390/bios9030086>

MORA-HERNANDEZ, J. M., HUERTA-FLORES, A. M., TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Tailoring charge transport in BaBiO₃/NaTaO₃ heterojunction interface for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical H₂ generation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2020, (391). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112363>

MOZAFFARI, S. A., RAHMANIAN, R., ABEDI, M., & AMOLI, H. S. Urea impedimetric biosensor based on reactive RF magnetron sputtered zinc oxide nanoporous transducer. **Electrochimica Acta**, 2014, 146, 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.105>

MONTEIRO, T. O., NETO, A. G. DOS S., DE MENEZES, A. S., DAMOS, F. S., LUZ, R. DE C. S., & FATIBELLO-FILHO, O. Photoelectrochemical Determination of Cardiac Troponin I as a Biomarker of Myocardial Infarction Using a Bi₂S₃ Film Electrodeposited on a BiVO₄-Coated Fluorine-Doped Tin Oxide Electrode. **Biosensors**, 2023, (13), 3, 379. <https://doi.org/10.3390/bios13030379>

MONTEIRO, O. A.C.; AIROLDI, Claudio. Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International Journal of Biological Macromolecules**, 1999, 26, 119–12. [https://doi.org/10.1016/s0141-8130\(99\)00068-9](https://doi.org/10.1016/s0141-8130(99)00068-9)

MUTALIB, A. M. RAHMAN, M. A., OTHMAN, M. H. D., ISMAIL, A. F., & JAAFAR, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. **Membrane Characterization**, 2017, 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>

NAKABAYASHI, Y., NISHIKAWA, M., & NOSAKA, Y. Fabrication of CuBi₂O₄ photocathode through novel anodic electrodeposition for solar hydrogen production.

Electrochimica Acta, 2014, (125), 191–198.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.088>

NETO, Y. S., LUZ, R. C. S., & SANTOS D., F. Photoelectroanalytical Sensor Based on TiO₂ Nanoparticles/Copper Tetrasulfonated Phthalocyanine for Detection of Dopamine Exploiting Light Emitting Diode Irradiation. **Electroanalysis**, 2016, 28(9), 2087–2092.
<https://doi.org/10.1002/elan.201600072>

NETO, J. G. O. Síntese e caracterização do cristal ternário de 1,10-fenantrolina e glicina complexado com Cobre (II) para o uso em antitumorais. 2019, 130F. **Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)** - Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2019.

NEZAMI, A., DEHGHANI, S., NOSRATI, R., ESKANDARI, N., TAGHDISI, S. M., & KARIMI, G. Nanomaterial-based biosensors and immunosensors for quantitative determination of cardiac troponins. **In Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 2018 (159). 425–436. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.07.031>

NIEDZWIEDZKI, D. M., UNNY, D., KANDREGULA, G. R., RAMANUJAM, K. Excited-state properties of newly sensitized imidazole-arylamine-based organic DSSC sensitizers in solvent and adsorbed on TiO₂/FTO support. **Dyes and Pigments**, 2022, 202.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110273>

NOBREGA, T. G. Caracterização molecular pela Espectroscopia Raman das alterações epiteliais da mucosa bucal. 2015, 59F. **Tese (Doutorado em Odontologia)** - Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

NXELE, S. R., NYOKONG, T. Time-dependent characterization of graphene quantum dots and graphitic carbon nitride quantum dots synthesized by hydrothermal methods. **Diamond and Related Materials**, 2022, 121.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108751>

OLIVEIRA, N. C. Microscopia eletrônica de varredura de campo amplo e mapeamento elementar de raios-x de fósseis do período cretáceo. 2015, 61F. **Dissertação (Mestrado em Física)** - Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

ONISHI, H. Sodium Tantalate Photocatalysts Doped with Metal Cations: Why Are They Active for Water Splitting? **ChemSusChem**, 2019, (12) 9, pp. 1825–1834.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201802935>

OTITOJU, T., OKOYE, P. U., CHEN, G., LI, Y., ONYEKA OKOYE, M., & LI, S. (2020). Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 2020, (85),34–65.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>

PALANISAMY, S., SENTHIL RAJA, D., SUBRAMANI, B., Wu, T. H., & WANG, Y. M. Label-Free Bimetallic in Situ-Grown 3D Nickel-Foam-Supported NH₂-MIL-88B(Fe₂Co)-MOF-based Impedimetric Immunosensor for the Detection of Cardiac

Troponin I. **ACS Applied Materials and Interfaces**. 2020 (29), 32468–32476. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09086>

PATNAIK, S., SAHOO, D. P., & PARIDA, K. Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review. **Carbon**, 2021, (172), 682–711. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.073>

PATTANAYAK, P., SINGH, P., BANSAL, N. K., PAUL, M., DIXIT, H., PORWAL, S., MISHRA, S., & SINGH, T. Recent progress in perovskite transition metal oxide-based photocatalyst and photoelectrode materials for solar-driven water splitting. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2022, (10), 5. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108429>

PEREIRA, R. A., Síntese e caracterização de titanato de bário hidrotérmico dopado com lantânio e manganês. 2004. 90F. **Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais)** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.

PENG, D., WANG, X., XU, C., YAO, X., LIN, J., & SUN, T. Bright upconversion luminescence and increased T_c in CaBi₂Ta₂O₉:Er high temperature piezoelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, 2012, (10), 111. <https://doi.org/10.1063/1.4720578>

PERIYAKARUPPAN, A., GANDHIRAMAN, R. P., MEYYAPPAN, M., KOEHNE, J. E. Label-free detection of cardiac troponin-I using carbon nanofiber based nanoelectrode arrays. **Analytical Chemistry**, 2013, 85, (8), 3858–3863. <https://doi.org/10.1021/ac302801z>

PELZ, J. S., KU, N., MEYERS, M. A., & VARGAS-GONZALEZ, L. R. Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective. In *Journal of Materials Research and Technology*, 2021 (15), 670–695. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.155>

POURALI, A., RASHIDI, M. R., BARAR, J., PAVON-DJAVID, G., & OMIDI, Y. Voltammetric biosensors for analytical detection of cardiac troponin biomarkers in acute myocardial infarction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2018 (134). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116123>

PORTUGAL, G. R., RONCHI, R. M., SANTOS, S. F., & ARANTES, J. T. Composition-dependent photocatalytic activity and high-mobility carrier gas in NaTaO₃/BaBiO₃ heterojunctions. **Surfaces and Interfaces**, 2023, (36). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102486>

PUZIKOVA, D., DERGACHEVA, M., & KHUSSUROVA, G. Thin semiconductor films CuBi₂O₄ for photoelectrochemical solar cells. **Materials Today: Proceedings**, 2019, (25), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.050>

QURESHI, A., GURBUZ, Y., & NIAZI, J. H. Biosensors for cardiac biomarkers detection: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2012, (171–172), 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.077>

REIS, R. N. Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT. 2009, 138F. **Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia dos Materiais)** -Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências de Baurú, Ilha Solteira, 2009.

REIS, I. C. Estudo das propriedades físicas de sistemas ferroelétricos com estruturas tipo Aurivillius. 2015, 138F. **Tese (Doutorado em Física)** - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista, 2015.

REZAEI, B., SHOUSHARI, A. M., RABIEE, M., UZUN, L., MAK, W. C., TURNER, A. P. F. An electrochemical immunosensor for cardiac Troponin I using electrospun carboxylated multi-walled carbon nanotube-whiskered nanofibres. **Talanta**, 2018, 182, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.046>

RIBEIRO, D. V., SOUZA, C. A. C., & ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, 2015, 8 (4), 529–546. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952015000400007>

RIBEIRO, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química**, 2020, 12, (6), 1626–1641. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200123>

RICCARDI, S., & YAMANAKA, H. Imunossensor amperométrico. **Quim. Nova**. 2022 (25). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200020>

RIO, F. D. D., SOVACOL, B. K., FOLEY, A. M., GRIFFITHS, S., BAZILIAN, M., KIM, J., & ROONEY, D. Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2022, (157). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112081>

RODRIGUES, A. P. G. Síntese e Caracterização de Perovskitas Duplas Com Estequiometria La_2CrBO_6 com B = Fe, Co e Ni - Determinação De Suas Propriedades Magnéticas. 2019, 81F. **Tese (Doutorado em Química)** - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

RUNČEVSKI, T., & BROWN, C. M. (2021). The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary. **Crystal Growth and Design**, 2021, (21), 9, 4821–4822. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854>

SALES, P. B. P. Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO_2 e microfotorreator tubular irradiado através de uma face. 2010, 130F. **Dissertação (Mestrado em Engenharia em Química)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

SINGAL, S., SRIVASTAVA, A. K., GAHTORI, B., RAJESH. Immunoassay for troponin I using a glassy carbon electrode modified with a hybrid film consisting of graphene and multiwalled carbon nanotubes and decorated with platinum nanoparticles. **Microchimica Acta**, 2016, 183, (4), 1375–1384. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1759-x>

SOUSA, A. G. Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zirconia-titânia-ítrica para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru. 2018, 185F. **Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)**- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

SOARES, J. L. Síntese e Caracterização de Silicatos Dopados com Íons Cd^{2+} e Eu^{3+} Pelo Método do Sal Fundido com Menor Temperatura. 2010, 116F. **Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)** - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Paulo, 2010.

SABINO, A. S. Espectroscopia Raman em Cristais de L-Valina Deuterada e L-Isoleucina sob Altas Pressões. 2010, 103F. **Tese (Doutorado em Física)** – Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, 2010.

SANCHO, E. O. Estudo das propriedades dielétricas da matriz cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) para uso em dispositivos de RF e microondas. 2013, 157F, **Tese (Tese em Engenharia e Ciências dos Materiais)** -Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SALES, C. M. R. Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático antraceno. 2015, 136F, **Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)** - Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2015.

SARAVANAN, V., LAKSHMANAN, P., & RAMALINGAN, C. Alumina surface modified with graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and its application as photocatalyst. **Diamond and Related Materials**, 2021, (114). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108291>

SANTOS, A. L. Preparação e caracterização de uma mistura eutética baseada em um derivado de óleo essencial extraído do *Syzygium aromaticum* L. 2010, 132F. **Tese (Doutorado em Ciências)** - Instituto de Química de São Carlos, 2010.

SANSONE, A. E. S. Etudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios X no Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$. 2018, 109F. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear)** - Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, 2018.

SANTOS, A. R., MENEZES, D. B., ELLENA, J., & ANDRADE, M. B. Raman Spectroscopy application in the characterization of pertaining minerals of a geocollection. **Química Nova**, 2019, (5),42, 489–496. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>

SANTOS, G. K. C., Desenvolvimento de sensores para detecção de ácido gálico e galato de propila explorando sistemas fotoeletroquímicos autoalimentados. 2019. 106f. **Dissertação (Mestrado em Química Analítica)** – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

SEO, S. M., KIM, S. W., PARK, J. N., CHO, J. H., KIM, H. S., & PAEK, S. H. A fluorescent immunosensor for high-sensitivity cardiac troponin I using a spatially-controlled polymeric, nano-scale tracer to prevent quenching. **Biosensors and Bioelectronics**, 2016, (83), 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.027>

SVENSK KEMISK TIDSKRIFT (1941) 53, p. 39-43

SCHNECK, N. A., PHINNEY, K. W., LEE, S. B., & LOWENTHAL, M. S. Quantification of cardiac troponin I in human plasma by immunoaffinity enrichment and targeted mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2018, (410), 11, 2805–2813. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0960-7>

SHCHERBAN, N. D., FILONENKO, S. M., OVCHAROV, M. L., MISHURA, A. M., SKORYK, M. A., AHO, A., MURZIN, D. Y. Simple method for preparing of sulfur-doped graphitic carbon nitride with superior activity in CO₂ photoreduction. **ChemistrySelect**, 2016, 1, (15), 4987–4993. <https://doi.org/10.1002/slct.201601283>

SHIMAKAWA, Y., KUBO, Y., NAKAGAWA, Y., GOTO, S., KAMIYAMA, T., ASANO, H., IZUMI, F. Crystal structure and ferroelectric properties of ABi₂Ta₂O₉ (A=Ca, Sr and Ba). **Physical Review B**, 61, 10, 6559. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6559>

SHANMUGAM, N. R., MUTHUKUMAR, S., & PRASAD, S. Ultrasensitive and low-volume point-of-care diagnostics on flexible strips-a study with cardiac troponin biomarkers. **Scientific Reports**, 6, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep33423>

SHAH, K. C., SHAH, M. B., SOLANKI, S. J., MAKWANA, V. D., SUREJA, D. K., GAJJAR, A. K., BODIWALA, K. B., & DHAMELIYA, T. M. Recent advancements and applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. **Journal of Molecular Structure**, 2023, (1278). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134914>

SHEN, Z., LIU, H., JIA, X., HAN, Q., BI, H. Phase transformation and heterojunction construction of bismuth oxyiodides by grinding-assisted calcination in the presence of thiourea and their photoactivity. **Dalton Transactions**, 2021, 50, (21), 7464–7473. <https://doi.org/10.1039/d1dt00745a>

SINDHU, M., AHLAWAT, N., SANGHI, S., AGARWAL, A., DAHIYA, R., & AHLAWAT, N. (2012). Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate. **Current Applied Physics**, 2012, (6), 1429–1435. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.034>

SILVA, M. C. O. Propriedades estruturais e microestruturais de eletro- cerâmicas baseadas em BaTiO₃. 2018, 62F. **Monografia (Bacharel em Física dos Materiais)**- Programa de Graduação em Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

SIMÕES, A, Z. Cerâmicas e filmes finos com propriedades eletroeletrônicas e multiferróicas: uma abordagem multidisciplinar empregando métodos químicos. 2016, 293F. **Tese (Livre-Docência)** – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016

SINHA, R. K. Wavelength modulation based surface plasmon resonance sensor for detection of cardiac marker proteins troponin I and troponin T. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2021, (332). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113104>

SILVA, F. F., SU, B. Dual asymmetric centrifugation as a new tool to prepare TiO₂/S-g-C₃N₄ heterojunctions with high photocatalytic performance. **Ceramics International**, 2023, (49), 8, 3265-13270. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.109>

SONG, S. Y., HAN, Y. D., KIM, K., YANG, S. S., & YOON, H. C. A fluoro-microbead guiding chip for simple and quantifiable immunoassay of cardiac troponin I (cTnI). **Biosensors and Bioelectronics**, 2011, (26), 9, 3818–3824. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.02.036>

SOUTO, I. D. Síntese e caracterização de materiais KNb_{1-x}Ta_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1) aplicados na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. 2018, 82F. **Dissertação (Mestrado em Química)** -Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SONG, Z., SONG, J., GAO, F., CHEN, X., WANG, Q., ZHAO, Y., HUANG, X., YANG, C., WANG, Q. Novel electroactive ferrocene-based covalent organic frameworks towards electrochemical label-free aptasensors for the detection of Cardiac Troponin I. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2022, 368. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132205>

STUART, B. H. Analytical Techniques in the Sciences. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, University of Technology, Sydney, Australia (2004). ISBNs: 0-470-85427-8. <https://doi.org/10.1002/0470011149>

SUN, J., CHEN, G., Li, Y., JIN, R., WANG, Q., & PEI, J. Novel (Na, K)TaO₃ single crystal nanocubes: Molten salt synthesis, invariable energy level doping and excellent photocatalytic performance. **Energy and Environmental Science**. 2011, 4(10), 4052–4060. <https://doi.org/10.1039/c1ee01259b>

SUN, C., ALONSO, J. A., & BIAN, J. Recent Advances in Perovskite-Type Oxides for Energy Conversion and Storage Applications. **Advanced Energy Materials**, 2021, (11). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>

SU, Y., LANG, J., DU, C., & WANG, X. Tantalate-based Perovskite for Solar Energy Applications. In *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry** 2016 <https://doi.org/10.5772/61390>

SU, Y. LANG, J. DU, C. WANG, X. Tantalate-based perovskite for solar energy applications. Pan, L; Zhu, G. **Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications** (Chapter 16). <https://doi.org/10.10.5772/61390>

SUPRAJA, P., SUDARSHAN, V., TRIPATHY, S., AGRAWAL, A., & SINGH, S. G. Label free electrochemical detection of cardiac biomarker troponin T using ZnSnO₃ perovskite nanomaterials. **Analytical Methods**, 2019,11(6),744–751. <https://doi.org/10.1039/c8ay02617c>

SZUNERITS, S., MISHYN, V., GRABOWSKA, I., & BOUKHERROUB, R. Electrochemical cardiovascular platforms: Current state of the art and beyond. **Biosensors and Bioelectronics**, 2019, (131), 287–298. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.02.010>

TALAPATRA, A., UBERUAGA, B. P., STANEK, C. R., & PILANIA, G. A Machine Learning Approach for the Prediction of Formability and Thermodynamic Stability of Single and Double Perovskite Oxides. **Chemistry of Materials**, 2021, 33, (3), 845–858. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03402>

TAI, Y., SUN, J., TIAN, H., LIU, F., HAN, B., FU, W., LIU, Z., YANG, X., LIU, Q. Efficient degradation of organic pollutants by S-NaTaO₃/biochar under visible light and the photocatalytic performance of a permonosulfate-based dual-effect catalytic system. **Journal of Environmental Sciences**, 2023, 125, 388–400. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.01.028>

TANG, L., FENG, C., DENG, Y., ZENG, G., WANG, J., LIU, Y., FENG, H., WANG, J. Enhanced photocatalytic activity of ternary Ag/g-C₃N₄/NaTaO₃ photocatalysts under wide spectrum light radiation: The high potential band protection mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2018, 230, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.031>

TAN, Y., WANG, Y., LI, M., YE, X., WU, T., LI, C. Enhanced photoelectrochemical immunosensing of cardiac troponin I based on energy transfer between N-acetyl-L-cysteine capped CdAgTe quantum dots and dodecahedral Au nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, 2017, 91, 741–746. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.01.040>

TEIXEIRA, I. F., QUIROZ, J., HOMSI, M. S., & CAMARGO, P. H. C. An overview of the photocatalytic H₂ evolution by semiconductor-based materials for nonspecialists. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020, (31), 2, 211–229. Sociedade Brasileira de Quimica. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190255>

TRAVIS, W., GLOVER, E. N. K., BRONSTEIN, H., SCANLON, D. O., & PALGRAVE, R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system. **Chemical Science**, 2016, 7(7), 4548–4556. <https://doi.org/10.1039/c5sc04845a>

TSEKENIS, G., CHATZIPETROU, M., MASSAOUTI, M., & ZERGIOTI, I. Comparative Assessment of Affinity-Based Techniques for Oriented Antibody

Immobilization towards Immunosensor Performance Optimization. **Journal of Sensors**, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6754398>

THOPPIL, G. S., & ALANKAR, A. Predicting the formation and stability of oxide perovskites by extracting underlying mechanisms using machine learning. **Computational Materials Science**, 2022, 211, 111506. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111506>

TOKUSU, T., MIYABAYASHI, H., HIRUMA, Y., NAGATA, H., & TAKENAKA, T. Electrical properties and piezoelectric properties of CaBi₂Ta₂O₉-based ceramics. **Key Engineering Materials**, 2010, 421–422, 46–49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.421-422.46>

URAL, N. The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview. **Open Geosciences**, 2021, 13, 197–21. <https://doi.org/10.1515/geo-2020-0145>

VÁZQUEZ-OLMOS, A. R., RUBIALES-MARTINEZ, A., ALMAGUER-FLORES, A., VEGA-JIMÉNEZ, A. L. PRADO-PRONE G. mechanochemical synthesis and antibacterial effect of CuBi₂O₄ nanoparticles against p. aeruginosa and s. aureus. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**. 2021, 12, 015007, 2021. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/abdcbd>

VARUNKUMAR, K., SELLAPPAN, R. Photoelectrochemical behaviour of CuBi₂O₄@MoS₂ photocathode for solar water splitting. **Materials Chemistry and Physics**, 2021, 261. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124245>

VIANA, F. P. Avaliação da corrosividade do biodiesel e misturas em aço por espectroscopia de impedância eletroquímica. 2013, 73F. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

VINOTH, S., ONG, W. J., PANDIKUMAR, A. Sulfur-doped graphitic carbon nitride incorporated bismuth oxychloride/Cobalt based type-II heterojunction as a highly stable material for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2021, 591, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.104>

WANG, P., CHEN, P., KOSTKA, A., MARSCHALL, R., WARK, M. Control of Phase Coexistence in Calcium Tantalate Composite Photocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Production. *Chemistry of Materials*. **Chemistry of Materials**. 2013, 25, (23), 4739–4745. <http://dx.doi.org/10.1021/cm402708h>

WANG, M., LIU, J., QIN, X., NIE, X., DONG, Y., LIANG, X., ZHU, Z., YANG, D., & SHAO, Y. Electrochemiluminescence detection of cardiac troponin i based on Au-Ag alloy nanourchins. **Analyst**, 2020, (145), 3, 873–879. <https://doi.org/10.1039/c9an01904a>

WANG, Y., YIN, L., WU, J., LI, N., HE, N., ZHAO, H., WU, Q., LI, X. Perovskite-SrTiO₃/TiO₂/PDA as photoelectrochemical glucose biosensor. **Ceramics International**, 2021, 47, (21), 29807–29814. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.152>

WANG, M., ZHU, C., HU, H., LIN, S., ZHOU, L., WANG, Z., WANG, H., ZHANG, T., LI, Y., YANG, D., & YANG, P. (2023). Correlation between radiation resistance and structural factors of ABO₃-type perovskites. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, 2023, 536, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.01.003>

WANG, Y., WANG, H., WOLDU, A. R., ZHANG, X., HE, T. Optimization of charge behavior in nanoporous CuBi₂O₄ photocathode for photoelectrochemical reduction of CO₂. **Catalysis Today**, 2019, 335, 388-394. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.047>

WENDARI, T. P., ARIEF, S., MUFTI, N., INSANI, A., BAAS, J., BLAKE, G. R., & ZULHADJRI. Structure-property relationships in the lanthanide-substituted PbBi₂Nb₂O₉ Aurivillius phase synthesized by the molten salt method. **Journal of Alloys and Compounds**, 2021, 860, 158440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158440>

WENDARI, T. P., ZULHADJRI, IKHRAM, M., & EMRIADI. Compositional-induced structural transformation and relaxor ferroelectric behavior in Sr/Nb-modified Bi₄Ti₃O₁₂ Aurivillius ceramics. **Ceramics International**, 2022, 48(20), 30598–30605. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.003>

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora USP, 2003.

WONG-NG, W. 7.8. Ceramic materials. **International Tables for Crystallography**, 2029, 804-805.

WOJTYŁA, S., ŚPIEWAK, K., & BARAN, T. Synthesis, characterization and activity of doped graphitic carbon nitride materials towards photocatalytic oxidation of volatile organic pollutants emitted from 3D printer. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2020, (391). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112355>

WU, H., TAN, H. L., TOE, C. Y., SCOTT, J., WANG, L., AMAL, R., & NG, Y. H. Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems: Similarities and Differences. **Advanced Materials**, 2020, (32), 18. <https://doi.org/10.1002/adma.201904717>

XU, B., LI, X., SUN, J., & YI, L. Electronic structure, ferroelectricity and optical properties of CaBi₂Ta₂O₉. **European Physical Journal B**, 2008, 66 (4), 483–487. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2008-00461-9>

XU, B., LI, W., LU, C., WANG, Y., LI, C., & SUN, D. (2023). A near-infrared photoelectrochemical immunosensor for CA72-4 sensing based on SnS nanorods integrated with gold nanoparticles. **Talanta**, 2023, (253). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123910>

XU, D., LI, L., XU, H., ZHU, J., FAN, W., DING, J., SHI, W. In-situ synthesis of Co₃O₄/NaTaO₃ composites by electrostatic attraction from Co-MOF for water splitting. **Journal of Solid State Chemistry**, 2019, 280. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120986>

YANG, Z.; ZHOU, D. M. Cardiac markers and their point-of-care testing for diagnosis of acute myocardial infarction. **Clinical Biochemistry**, 2006, (39), 771-780. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2006.05.011>

YAN, K., ZHU, Y., JI, W., CHEN, F., & ZHANG, J. (2018). Visible Light-Driven Membraneless Photocatalytic Fuel Cell toward Self-Powered Aptasensing of PCB77. **Analytical Chemistry**, 2018, (90), 16, 9662–9666. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02302>

YAN, H., TANG, X., ZHU, X., ZENG, Y., LU, X., YIN, Z., LU, Y., YANG, Y., LI, L. Sandwich-type electrochemical immunosensor for highly sensitive determination of cardiac troponin I using carboxyl-terminated ionic liquid and helical carbon nanotube composite as platform and ferrocenecarboxylic acid as signal label. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2018, 277, 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.010>

YAN, K., KARTHICK KANNAN, P., DOONYAPISUT, D., WU, K., CHUNG, C. H., & ZHANG, J. Advanced Functional Electroactive and Photoactive Materials for Monitoring the Environmental Pollutants. **Advanced Functional Materials**, 2021, (31), 12. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008227>

YANAGI, R., ZHAO, T., SOLANKI, D., PAN, Z., & HU, S. Charge Separation in Photocatalysts: Mechanisms, Physical Parameters, and Design Principles. **ACS Energy Letters**, 2022, (7), 1, 432–452. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02516>

YIN, F., ZHANG, X., FAN, A., LIU, X., XU, J., MA, X., YANG, L., SU, H., XIE, H., WANG, X., GAO, H., WANG, Y., ZHANG, H., ZHANG, X., JIN, P., & SHENG, J. A novel detection technology for early gastric cancer based on Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2023, 292. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122422>

YIN, S., DI, J., LI, M., SUN, Y., XIA, J., XU, H., FAN, W., LI, H. (2016). Ionic liquid-assisted synthesis and improved photocatalytic activity of p-n junction g-C₃N₄/BiOCl. **Journal of Materials Science**, 2016, 51, (10), 4769–4777. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9746-5>

YIN, R., LI, Y., ZHONG, K., YAO, H., ZHANG, Y., & LAI, K. Multifunctional property exploration: Bi₄O₅I₂ with high visible light photocatalytic performance and a large nonlinear optical effect. **RSC Advances**, 2019, 9, (8), 4539–4544. <https://doi.org/10.1039/c8ra08984a>

YOSHIMURA, A., KORATKAR, N., & MEUNIER, V. Substitutional transition metal doping in MoS₂: A first-principles study. **Nano Express**, 2020, (1), 1. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ab7cb3>

ZANATO, N., TALAMINI, L., ZAPP, E., BRONDANI, D., VIEIRA, I. C. Label-free Electrochemical Immunosensor for Cardiac Troponin T Based on Exfoliated Graphite Nanoplatelets Decorated with Gold Nanoparticles. **Electroanalysis**, 2017, 29, (7), 1820–1827. <https://doi.org/10.1002/elan.201700157>

ZENG, W., BIAN, Y., CAO, S., ZHU, A., QIAO, L., MA, Y., TAN, P., MA, Q., DONG, R., & PAN, J. Construction of two dimensional Sr₂Ta₂O₇/S-doped g-C₃N₄ nanocomposites with Pt cocatalyst for enhanced visible light photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, 2019, (478), 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.238>

ZHANG, Z. X., & ZHAO, C. Z. Progress of photoelectrochemical analysis and sensors. **Fenxi Huaxue/ Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2013, (41), 3, 436–444. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(13\)60637-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(13)60637-4)

ZHANG, J., HU, S., & WANG, Y. A convenient method to prepare a novel alkali metal sodium doped carbon nitride photocatalyst with a tunable band structure. **RSC Advances**, 2014, (4), 108, 62912–62919. <https://doi.org/10.1039/c4ra11377b>

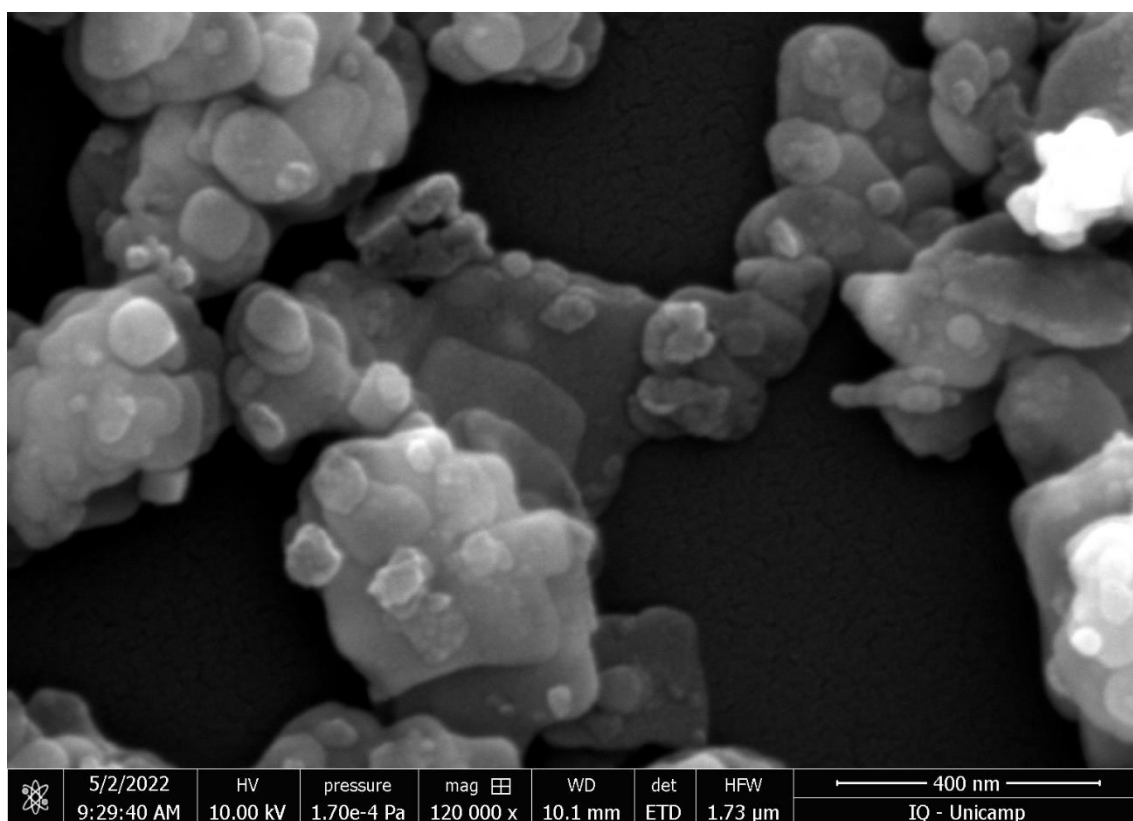
ZHAO, H., DU, X., DONG, H., JIN, D., TANG, F., LIU, Q., WANG, P., CHEN, L., ZHAO, P., & LI, Y. Electrochemical immunosensor based on Au/Co-BDC/MoS₂ and DPCN/MoS₂ for the detection of cardiac troponin I. **Biosensors and Bioelectronics**, 2021, (175). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112883>

ZHOU, W., APKARIAN, R. P., LIN WANG, Z., & JOY, D. Scanning Microscopy for Nanotechnology - Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), (Chapter 1), 2006, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

ZHOU, Q., CHEN, H., WANG, K., ZHANG, H., PAN, L., ZHENG, H., ZHOU, Y., HU, Z., PENG, Z., WAN, J., & WANG, B. Photoelectrochemical immunosensor for archaeological silk microtrace detection based on tailored monoclonal antibody and ZnO nanowires array. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2023, (374). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132804>

APÊNDICES

Figura 1 (A). Imagens MEV para o compósito NaTaO₃-Bi(W)/S-g-C₃N₄/BiOI (B) na escala 400 nm.



Zero-Biased and Visible Light-Driven Immunosensing of Cardiac Troponin I Biomarker Based on a BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ Photoelectrochemical Platform

Greicy Kelly C. Caldas,^a Alan S. de Menezes,^b Clenilton C. dos Santos,^b Silma Regina F. Pereira,^c Rita de Cássia S. Luz[✉]*,^a and Flávio S. Damos[✉]*,^a

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 65080-805 São Luís-MA, Brazil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 65080-805 São Luís-MA, Brazil

^cDepartamento de Biologia, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 65080-805 São Luís-MA, Brazil

This work describes the development of a platform based on bismuth oxyiodide (BiOI), sulfur-doped graphitic carbon nitride (S-g-C₃N₄), and bismuth-doped sodium tantalate perovskite (Bi-NaTaO₃) for zero-biased photoelectrochemical immunosensing of cardiac troponin I (cTnI) biomarker. The spectroscopic, structural, morphological, and compositional characteristics of the photoelectrochemical (PEC) materials were evaluated by Raman and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Electrochemical impedance (EI) measurements were performed under the incidence and absence of light to investigate the effects of photons on the charge transfer resistance of the photoelectrochemical platform. The influence of the cTnI biomarker on the photoelectrochemical response of the anti-cTnI antibody-modified photoelectrochemical platform (anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO) was evaluated by measuring the photocurrent of the system. The immunosensor presented a linear response range from 1 pg mL⁻¹ to 50 ng mL⁻¹, mean recovery percentage between 95.98 and 99.78% in real human serum samples, and selectivity for the cTnI biomarker.

Keywords: photoelectrochemistry, perovskite, immunosensor, troponin I

Introduction

Acute myocardial infarction (AMI) is one of the highest causes of death in the world due to its high mortality rates among all cardiovascular diseases.¹ AMI refers to ischemic cardiac necrosis resulting from acute obstruction of a coronary artery. Symptoms of AMI include chest pain, measuring variations in the electrocardiogram, and changes in the concentration of cardiac biomarkers.²⁻⁴ Tumor necrosis factor- α (TNF- α), interleukin-6 (IL-6), interleukin-1 (IL-1), lipoprotein-associated phospholipase (LP-PL), myeloperoxidase (MPO), C-reactive protein (CRP), myoglobin, and cardiac troponins (cTn) are among the most important cardiac biomarkers.²⁻⁴

The cTn biomarkers are subdivided into cardiac troponin C (cTnC), I (cTnI), and T (cTnT).⁵ Among them, the cTnI has the highest sensitivity and specificity

for detecting acute myocardial infarction,⁵ making it the standard for AMI diagnosis.^{6,7} The level of cTnI concentration in normal patients can be as low as around 1 pg mL⁻¹, but it can be increased to values as high as about 0.1 ng mL⁻¹ in cases of acute heart failure.⁸

It has been proposed several methods for detecting cTnI biomarkers, including fluorescence microscopy exploiting a fluoro-microbead guiding chip,⁹ 2D-chromatographic immunosensor based on fluorescent nano-tracer,¹⁰ nanozyme-linked immunosorbent assay for dual-modal colorimetric and ratiometric fluorescent detection,¹¹ wavelength/intensity modulation based surface plasmon resonance (SPR),¹² immunomagnetic separation technology-assisted surface plasmon resonance,¹³ and quantification of cTnI based on immunoaffinity enrichment strategy and isotope dilution (ID) liquid chromatography-tandem mass spectrometry.¹⁴ These methods are reliable, sensitive, and robust; however, they are time-consuming and require trained personnel which difficult their use for point-of-care testing.

*e-mail: flavio.damos@ufma.br; rita.luz@ufma.br

Editor handled this article: Rodrigo A. A. Muñoz (Associate)

Electrochemical and photoelectrochemical (PEC) systems have emerged as promising methods for biomarkers monitoring in a variety of samples due to their simple instrumentation, high sensitivity, low cost, fast response, and portability.¹⁵⁻¹⁹ In PEC systems, a photoactive material is photoexcited by light, producing electron-hole pairs, whose separation and the subsequent charge transfer can give rise to photocurrent and photovoltage.^{20,21} These systems can operate with high sensitivity due to the high signal-to-noise ratio of photoelectrochemical methods since the excitation source does not interfere on the response of the detector.^{20,21} Therefore, there is a heightened interest in developing photoactive materials capable of light absorption and with high photoelectric conversion efficiency.^{22,23}

Perovskite oxides such as sodium tantalate (NaTaO_3) have attracted considerable interest due to their excellent chemical stability, non-toxicity, catalytic activity, structural versatility, good thermal stability, and efficient charge separation.^{24,25} However, pristine NaTaO_3 has a wide band gap, ca. 4.0 eV, which difficult its applicability under visible light.²⁶ Several strategies have been proposed to enhance the photoelectrochemical activity of sodium tantalates under visible light, such as doping with foreign elements and the combination of perovskites with visible-light-active materials.^{27,28}

Utilizing eco-friendly materials, two distinct strategies were employed to enhance the visible-light activity of NaTaO_3 using two distinct approaches. Several elements, including cobalt, chrome, copper, nitrogen, iron, and bismuth, have been utilized for doping NaTaO_3 as one of the most appropriate strategies to modify the microstructure of the perovskite and effectively enhance the visible light absorption capacity of NaTaO_3 .^{27,29,30} Bismuth doping of NaTaO_3 has been successfully applied in photocatalysis under visible light irradiation.³¹ Thus, the first strategy was doping the sodium tantalate with bismuth using a eutectic mixture of KCl and NaCl to produce the bismuth-doped NaTaO_3 (Bi-NaTaO_3) at lower temperatures than that exploited in solid-state synthesis. The second one was to combine bismuth-doped NaTaO_3 with sulfur-doped graphitic carbon nitride and bismuth oxyiodine.

The interest in environmentally friendly visible-light-active materials for developing photoelectrochemical and photocatalytic systems has increased. In this sense, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ stands out as a metal-free visible-light-active material of moderate band gap (2.7 eV), low toxicity and high chemical stability, which can be synthesized by thermal condensation of very common and low-cost precursors.^{32,33} Nevertheless, the photocatalytic activity of

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ is still significantly inhibited by its low visible light harvesting and inefficient separation of photogenerated charge carriers.^{34,35} Therefore, several routes have been proposed to improve the photocatalytic performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, such as sulfur doping ($\text{S-}g\text{-C}_3\text{N}_4$) to produce a graphitic carbon nitride with a narrower band gap, higher conductivity, higher mobility, and better separation of photogenerated pairs.³⁶⁻³⁸

Recently, bismuth oxyiodide (BiOI) has also attracted the attention of researchers for its excellent visible light response, exhibiting a reduced band gap ca. 1.7-1.9 eV.^{39,40} Nonetheless, despite these features, the rapid recombination between photogenerated electrons and holes limits the practical photocatalytic applications of BiOI .^{40,41} Thus, using BiOI with $\text{S-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Bi-NaTaO_3 can improve the visible light activity, stability, and charge transfer by combining the properties of these different materials. Inspired by these facts, this work proposes for the first time, to the best of our knowledge, the use of $\text{BiOI/S-}g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi-NaTaO}_3$ for the development of a novel photoelectrochemical platform ($\text{BiOI/S-}g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi-NaTaO}_3/\text{FTO}$) for immunosensing of cardiac troponin I biomarker, which opens up a novel horizon for finding more tantalum oxide based perovskite sensitized materials in PEC bioanalysis.

Experimental

Reagents and chemicals

All solutions were prepared by using reagents of analytical grade. The reagents were used without additional purification steps. Fluorine doped tin oxide coated glass slides (FTO), tantalum pentoxide(V) (Ta_2O_5), bismuth oxide(III) (Bi_2O_3), bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$), chitosan (1%), acetic acid (CH_3COOH), glutaraldehyde (5%), *tert*-butylhydroquinone (TBHQ), bovine serum albumin (BSA) (1%), 2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-ethanesulfonic acid (HEPES), monoclonal troponin-I antibodies (anti-cTnI) and troponin-I (cTnI) were purchased from Sigma-Aldrich (São Paulo, Brazil). Potassium iodide (KI), sodium carbonate (Na_2CO_3), thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), potassium chloride (KCl), sodium chloride (NaCl), monobasic sodium phosphate (NaH_2PO_4), sodium hydroxide (NaOH), boric acid (H_3BO_3), phosphoric acid (H_3PO_4), disodium phosphate (Na_2HPO_4), and citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) were acquired from Isifar - Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda (Duque de Caxias, RJ, Brazil). The solutions were prepared with water purified in an OS100LXE system from GEHAKA (São Paulo, Brazil).

Synthesis of the bismuth iodate (BiOI), sulfur-doped carbon nitride (S-*g*-C₃N₄), bismuth-doped sodium tantalate (Bi-NaTaO₃), and BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃

Sodium tantalate (NaTaO₃) with a theoretical doping of bismuth of 5% (Bi-NaTaO₃) was obtained by adapting previously published works.^{27,42} Briefly, the synthesis of Bi-NaTaO₃ powder was performed using molten salt synthesis. Ta₂O₅, Na₂CO₃, Bi₂O₃, KCl, and NaCl were mixed, put in a corundum crucible, and calcined in a muffle furnace at 750 °C for 2 h. Sodium chloride and potassium chloride (NaCl-KCl) salts were mixed in a weight ratio of 1/1 in order to work with the molten salt at a temperature lower than the melting temperature of the pure salts. The bismuth theoretical content was 5 mol%, while Na/Ta ratio was 1.05. The obtained powder was washed and centrifugated with water to remove the KCl and NaCl, and it was left to dry at 80 °C for 2 h to get the Bi-NaTaO₃ powder.

The sulfur-doped graphitic carbon nitride (S-*g*-C₃N₄) was synthesized by adapting previously published works.⁴³ Briefly, 4 g of thiourea was heated in a partially covered alumina crucible up to 550 °C for 2 h. After cooling to room temperature, the dark yellow powder (S-*g*-C₃N₄) was ground with a pestle and mortar.

The synthesis of the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ includes grinding the solid reactants and hydrolysis.⁴⁴ Briefly, 0.1 g of Bi-NaTaO₃, 0.1 g of S-*g*-C₃N₄, 0.484 g of Bi(NO₃)₃ and 0.17 g of KI were grounded with a mortar and pestle for 40 min at room temperature, until the formation of a black paste. Then, 70 mL of distilled water was mixed with the paste, stirred for 30 min, kept at rest for 2 h, and the solid was recovered by centrifugation and dried at 80 °C in the oven for 1 h.

Construction of the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO PEC immunosensor

The BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO modified platform was constructed employing the conventional doctor blade method.^{45,46} A BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ paste (30 mg/50 µL) was sonicated for 30 min, and 10 µL of this paste was dropped on the FTO substrate of an active area of 0.6 cm². The BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO was left to dry at room temperature for 30 min and calcined at about 300 °C for 10 min on a hot plate. After cooling the modified platform to room temperature, 20 µL of chitosan (1%) in 1% acetic acid was then drop-casted onto the surface of the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO and dried at room temperature.

In order to bond chitosan to an anti-troponin I antibody (anti-cTnI), glutaraldehyde was chosen as the crosslinking

agent. Then, 1 µg mL⁻¹ anti-cTnI stock solution was prepared by dissolving the anti-cTnI in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution (PB). 10 µL of a solution, prepared by mixing 10 µL of anti-cTnI (500 ng mL⁻¹) and 10 µL of a glutaraldehyde solution (0.5%), was dropped on the surface of the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO platform. The anti-cTnI modified platform (anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO) was let to dry at room temperature. The concentration of the anti-cTnI antibody was varied from 50.0 to 1000 ng mL⁻¹. As shown in Figure S1 (Supplementary Information (SI) section), the current reaches an almost constant value of 500 ng mL⁻¹ anti-cTnI antibody. The saturation of loaded antibodies hinders the electron transfer efficiency of the electrode. Therefore, 500 ng mL⁻¹ of anti-cTnI antibody was used for further experiments.

After this step, the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO PEC immunosensor was incubated with 10 µL of BSA (1%) for 10 min in order to block non-specific sites of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor. The immunosensor was washed with deionized water for about 7 s to remove weakly adsorbed species. The immunorecognition of the cTnI biomarker by the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO was performed by incubating the immunosensor with 10 µL of cTnI solutions for 10 min.

X-ray diffraction, Fourier transform infrared, Raman, scanning electron microscopy measurements

The X-ray diffractograms (XRD) were performed with a Bruker D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), equipped with the LynxEye linear detector, using Cu Kα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 40 kV and a current of 40 mA. The X-ray diffractograms were performed in a 2θ ranging from 15-90° with a counting time of 0.5 s, step size of 0.02° and Bragg-Brentano geometry.

Raman measurements were performed with a Horiba-Jobin-Yvon triple spectrometer, model T64000 (Kyoto, Japan), operating in the single mode and equipped with a liquid-N₂-cooled charge-coupled device detector. A green 532 nm line from a solid-state laser (LAS-532-100 HREV) operating at 14 mW was employed for excitation, and the slit was adjusted to give a resolution of 2 cm⁻¹. An Olympus microscope with an MPLN 50× objective lens was used to focus the light beam on the photoelectrochemical platforms. The intensity of the laser on the photoelectrochemical platform was adjusted with a neutral density (ND) filter 0.6 (25% transmission). The spectra of the samples were obtained after 5 acquisitions of 30 s each, at each range of the grade spectral dispersion.

A Shimadzu spectrophotometer, IR model Prestige-21 (Kyoto, Japan), was used to obtain the Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra, covering the range 400-4000 cm^{-1} . The samples were prepared in pellet form by mixing the sample with KBr. The mixtures were pressed in specific molds with a pressure of 10 to 15 kpsi, thus forming a pellet.

The morphologies of the samples were examined with a Quanta 250 field emission scanning electron microscope (FEI Co., Hillsboro, USA) equipped with an Oxford X-MAX50 energy dispersive spectrometer (EDS) (Oxford, UK).

Electrochemical impedance and photoelectrochemical measurements

All photocurrents were measured with a potentiostat/galvanostat model PGSTAT 128N from Metrohm-Autolab using an FTO as the working electrode, Ag/AgCl (sat. KCl) as the reference electrode, and a gold electrode as the counter electrode.

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out to evaluate the electrochemical properties of the photoelectrodes. The EIS measurements were performed with an Autolab PGSTAT 128N potentiostat/galvanostat (Metrohm Autolab B. V. Utrecht, Netherlands) equipped with an FRA 2 module controlled by FRA software (version 4.9). Bode phase analysis was performed in 0.1 mol L^{-1} sodium sulfate. The Nyquist and Bode plots were recorded from 10^{-2} to 10^5 Hz under an AC amplitude of 0.01 V under open-circuit potential. The effect of the light on the photocurrent of the photoelectrochemical platforms was evaluated in 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer containing 5 mmol L^{-1} of TBHQ. All electrochemical measurements were performed in the presence and absence of light from a low-cost commercial 36 W light-emitting diode (LED) lamp in a homemade box to control the incidence of light.

Preparation of samples and recovery tests

The applicability of the photoelectrochemical immunosensor was evaluated in serum samples from two healthy volunteers (a man and a woman, named sample A and sample B, respectively) (Research Ethics Committee on Humans from the Federal University of Maranhão (CAAE: 98317018.6.0000.50874)). The serum samples were prepared by mixing 10 μL of each sample to 90 μL of 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution (pH 7.0). The recovery tests were performed by preparing solutions by mixing 10 μL of each human serum sample, 10 μL of the cTnI standard solutions, and 80 μL of 0.1 mol L^{-1} phosphate

buffer solution (pH 7.0) to obtain samples spiked with 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and 20 ng mL^{-1} of cTnI. The samples were centrifuged at 3000 rpm before being transferred to the measurement cell for PEC analysis.

Results and Discussion

Characterization of the photoelectroactive materials by X-ray diffraction, Fourier transform infrared, Raman, and scanning electron microscopy measurements

Figure 1 shows the XRD patterns of Bi-NaTaO₃, BiOI, S-g-C₃N₄, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite. The diffractogram of Bi-NaTaO₃ shows a series of peaks at approximately at $2\theta = 22.86, 32.54, 40.14, 46.66, 52.54, 58.05, 68.06, 72.80, 77.50$ and 82.05° that can be indexed as the crystal planes of orthorhombic NaTaO₃ (JCPD 73-0878).^{24,25,30} However, low-intensity impurity peaks due to un-reacted Ta₂O₅ were observed in the Bi-NaTaO₃ diffractogram at about 28.42° . A small amount of Ta₂O₅ has been reported in sodium tantalate obtained by solid-state synthesis⁴² and hydrothermal synthesis.⁴⁷

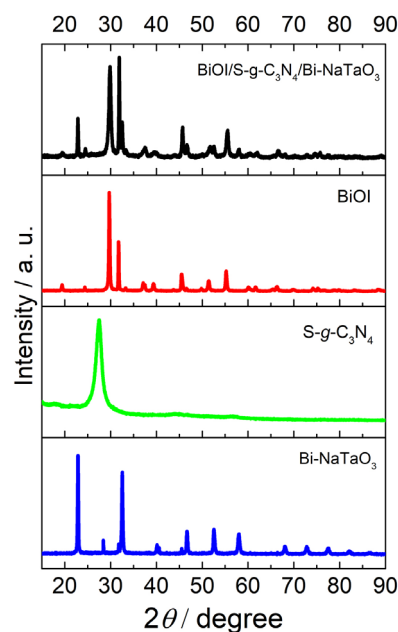


Figure 1. XRD patterns of Bi-NaTaO₃, BiOI, S-g-C₃N₄, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃.

The BiOI diffractogram showed high-intensity peaks at approximately $2\theta = 29.70, 31.73, 45.49, 55.25,$ and 66.36° , corresponding to the (102), (110), (200), (212), and (214) reflection planes of the BiOI with tetragonal crystalline symmetry (JCPDS-10-0445).^{48,49} The S-g-C₃N₄ diffractogram showed two distinct peaks centered at approximately 13 and 27° . These peaks can be indexed,

respectively, to the (100), corresponding to the in-plane structural packing of tri-*s*-triazine moieties, and (002), representing an interplanar stacking of aromatic carbon nitrile (CN) units, reflection planes.^{36,50,51}

The peaks observed in the BiOI/S-*g*-C₃N₄/NaTaO₃ diffractogram are associated with the composites mentioned above, mainly the Bi-NaTaO₃ and BiOI compounds. The main peak of S-*g*-C₃N₄ (at 27°) did not appear; it was probably superimposed by the main peaks of the other two compounds since S-*g*-C₃N₄ is dispersed in the composite.⁵²

Figure 2 shows the FTIR spectra of the S-*g*-C₃N₄, BiOI, Bi-NaTaO₃, and BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite. The formation of the C₃N₄ phase in S-*g*-C₃N₄ was confirmed by FTIR analysis. The FTIR spectrum of S-*g*-C₃N₄ presented vibrational modes at about 808 and 887 cm⁻¹ corresponding to the breathing mode of triazine units in condensed CN heterocycles and due to the deformation of N–H, respectively. In addition, the FTIR spectrum of S-*g*-C₃N₄ also presented vibration bands in the range of 1244 to 1634 cm⁻¹ due to heptazine heterocyclic ring (C₆N₇).^{53,54}

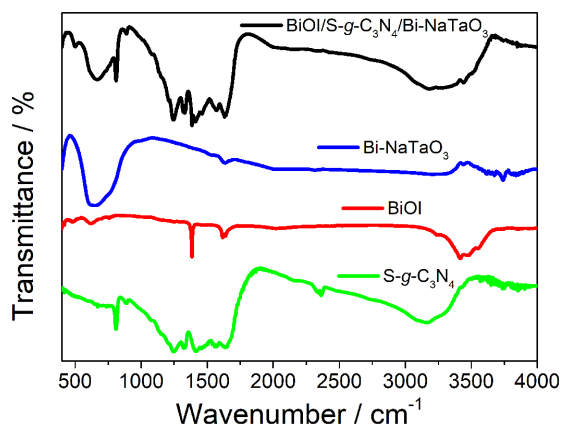


Figure 2. FTIR (KBr) spectra of S-*g*-C₃N₄, BiOI, Bi-NaTaO₃, and BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃.

The FTIR spectrum of BiOI obtained by hydrolysis presented bands at about 486, 619, and 758 cm⁻¹ that can be attributed to stretching vibrations of Bi–O, Bi–O–I and Bi–O–Bi in bismuth oxyiodide.^{55,56} The FTIR spectrum of BiOI also presented two absorption bands at about 1620 and 3412 cm⁻¹, attributed probably to δ (O–H) bending vibration of adsorbed water molecules.⁵⁵ The FTIR spectrum of bismuth-doped NaTaO₃ presented the main bands ranging from 460 to 950 cm⁻¹, which can be attributed to Ta–O stretching and Ta–O–Ta bridging stretching mode.⁵⁷ The FTIR spectrum of the BiOI/S-*g*-C₃N₄/NaTaO₃ composite presented the main peaks associated with the S-*g*-C₃N₄, BiOI, and Bi-NaTaO₃ composites.

In order to evaluate the Bi doping of NaTaO₃, it was performed Raman spectra of the NaTaO₃ and Bi-NaTaO₃ (Figure 3). The Raman spectrum of the NaTaO₃ composite presented peaks at about 138, 156, 201, and 220 cm⁻¹ attributed to the Na translational vibration modes. The Raman spectrum of NaTaO₃ also showed peaks at 262 and 316 cm⁻¹, assigned to TaO₆ octahedron bending modes, and at 452, 497, and 625 cm⁻¹, attributed to Ta–O stretching modes.⁵⁸

On the other hand, the Raman spectrum of the Bi-NaTaO₃ composite showed additional peaks at 579 and 860 cm⁻¹ (dashed lines) (Figure 3). These two peaks have been associated with transverse and longitudinal optic phonons Raman activated by the bismuth doping.^{59,60}

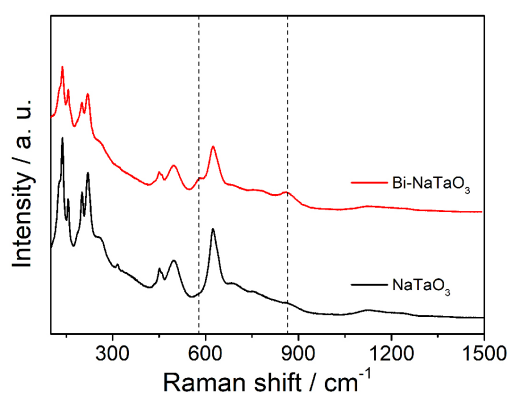


Figure 3. Raman spectra of the NaTaO₃ and Bi-NaTaO₃ composites.

Figures 4a and 4b show images of scanning electron microscopy (SEM) for the Bi-doped NaTaO₃ and the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite. As can be seen in Figure 4a, the Bi-doped NaTaO₃ presents a smooth surface and cuboid-shaped geometry.³⁰ Figure 4b shows the SEM image of the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite, and Figure 4c shows the corresponding energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping of BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃. After combining the S-*g*-C₃N₄ and BiOI with Bi-NaTaO₃, the composite presents a significant morphology change, becoming rougher with irregular nodule form. As can be seen from Figure 4c, the Na, Ta, O, Bi, I, C and N atoms are dispersed in the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite material being present in the whole material.

In addition, the C and N from sulfur-doped carbon nitrile and I and O from BiOI are also observed, indicating the modification of Bi-NaTaO₃ with S-*g*-C₃N₄ and BiOI. Figure 4d shows the EDS spectra obtained for the BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite, confirming the presence of all elements of the composite. In Figure S2 (SI section) is presented the SEM images of S-*g*-C₃N₄, BiOI, and BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite at the same scale of BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite (Figure 4a).

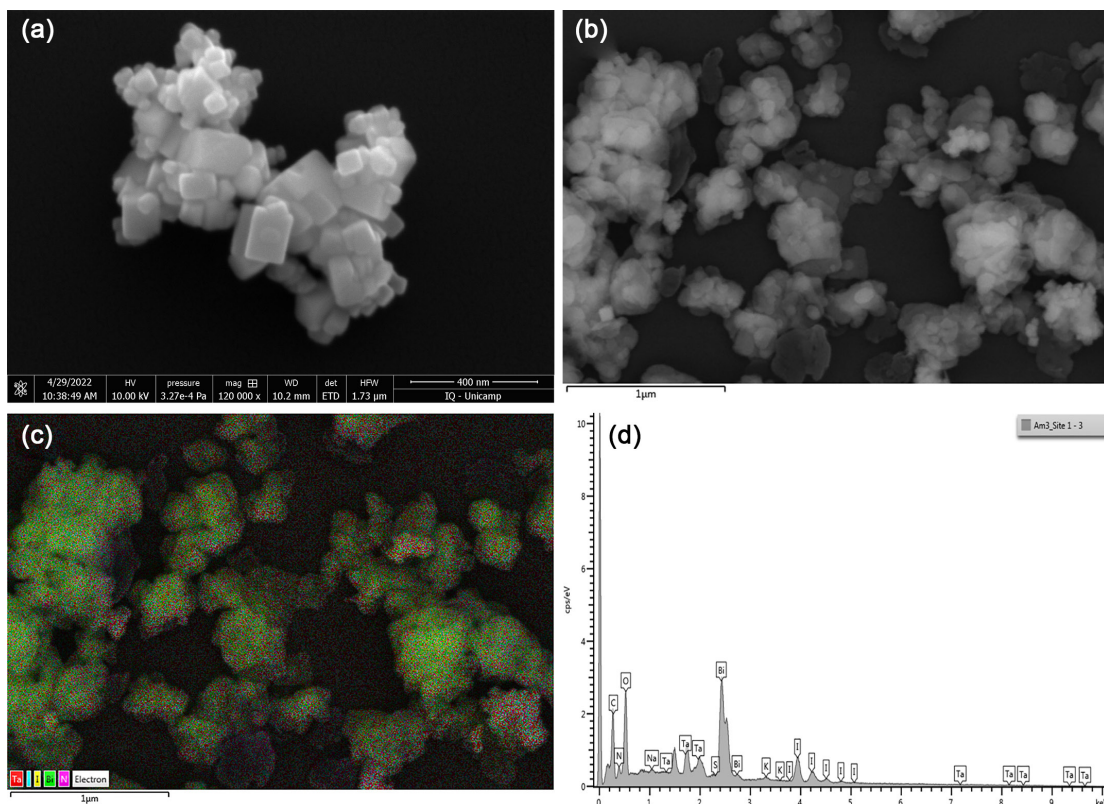


Figure 4. SEM images for the Bi-NaTaO₃ perovskite (a), and for the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite (b). Energy dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping (c) and EDS spectrum for a sample of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ composite (d).

Electrochemical and photoelectrochemical measurements

In order to evaluate the photoelectrochemical properties of the materials, measurements of the photocurrent of each photoelectrode were performed in the presence of a donor molecule. Figure 5 shows the photocurrent response of Bi-NaTaO₃/FTO, S-g-C₃N₄/FTO, BiOI/FTO, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO to 5 mmol L⁻¹ of TBHQ in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH 7) under an applied potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl_(KCl_{Sat}) and incidence of chopped light.

As can be seen in Figure 5, the photocurrents obtained were 0.75, 1.3 and 1.75 μA for Bi-NaTaO₃, S-g-C₃N₄, and BiOI, respectively. On the other hand, the photocurrent obtained for BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO was about 2.2, 3.0 and 5.2 times higher than the photocurrents obtained for BiOI, S-g-C₃N₄ and Bi-NaTaO₃, respectively.

The increase of the photocurrent of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO platform in the presence of the TBHQ molecule can be due to the better separation and lower recombination of photogenerated charges (e⁻/h⁺). The highest electron transfer from the donor molecule to the platform can be associated with the synergism between the components of the composite material and the better separation of photogenerated electrons and holes. In

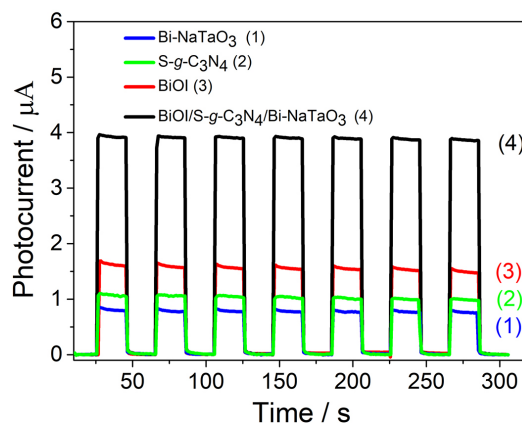


Figure 5. Photocurrents obtained for the FTO modified with Bi-NaTaO₃, S-g-C₃N₄, BiOI, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ in 5 mmol L⁻¹ of TBHQ in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH = 7) under an applied potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl (KCl_{Sat}) and incidence of chopped light.

order to evaluate the effects of the use of the Bi-NaTaO₃, S-g-C₃N₄, and BiOI, all together, electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed (Figure 6).

Figure 6a shows the Nyquist diagrams for the FTO electrode modified with Bi-NaTaO₃ (blue spectrum), S-g-C₃N₄ (green spectrum), BiOI (red spectrum), and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ (black spectrum). The electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed in

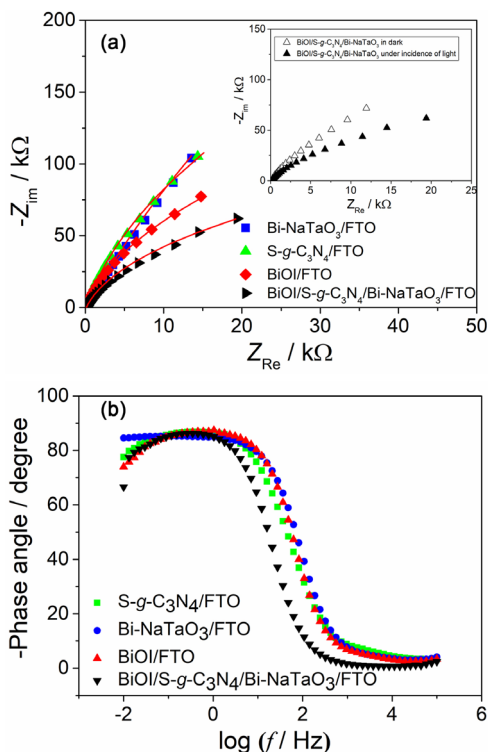


Figure 6. (a) Nyquist plot for NaTaO₃/FTO, S-g-C₃N₄/FTO, BiOI/FTO, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in a frequency range of 10 kHz to 0.1 Hz and under incidence of light. Inset: Nyquist plot for BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO in absence and presence of light. (b) Bode-phase plots for NaTaO₃/FTO, S-g-C₃N₄/FTO, BiOI/FTO, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in a frequency range of 100 kHz to 0.01 Hz and under incidence of light.

0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in a frequency ranging from 10 kHz to 0.01 Hz, under the incidence of the LED light. As can be observed in Figure 6a, the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO presented a lower semicircle in comparison to the FTO modified with Bi-NaTaO₃, S-g-C₃N₄, and BiOI. The Nyquist spectra were simulated by using an equivalent circuit based on the solution resistance (R_s) in series with a parallel association of a resistor (R_{ct} , charge transfer resistance), and a constant phase element (Y_0), which values simulated with Nova software are recorded in Table S1 (SI section). The charge transfer resistances of the FTO electrodes modified with NaTaO₃, S-g-C₃N₄, BiOI, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ were 4000, 1350, 600, and 300 kΩ, respectively.

In order to evaluate the effect of the incidence of light on the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO platform, Nyquist diagrams for the photoelectrochemical platform in the absence and incidence of light were obtained. As can be observed in the inset of Figure 6a, the Nyquist diagram for the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO is highly affected by the incidence of the light, indicating that the separation of electron-hole pairs and charge transport in the electrode was more effective under the incidence of light.

The electron lifetime (τ_e) in the conduction band was also evaluated by performing Bode-phase measurements. The maximum frequencies in the Bode-phase plot for NaTaO₃/FTO, S-g-C₃N₄/FTO, BiOI/FTO, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO, under the incidence of light, were 1.040, 0.458, 1.039, and 0.265 Hz, respectively (Figure 6b).

The τ_e was estimated by the following equation: $\tau_e = 1/(2\pi f_{max})$, where f_{max} is the frequency observed to the high phase angle value in the Bode-phase diagram. The electron lifetimes for NaTaO₃/FTO, S-g-C₃N₄/FTO, BiOI/FTO, and BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO, under the incidence of light, were 153, 347, 153, and 600 ms, respectively. These results show that the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode is the most promising for high-performance photoelectrochemical applications.

Optimization of BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrochemical platform response

In order to optimize the response of BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode to TBHQ donor molecule, the effects of the type of buffer, pH, and applied potential (Figure 7) were evaluated. The response of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode to the TBHQ was evaluated in the Britton-Robinson (BR), phosphate (PB), and HEPES solutions (Figure 7a). The highest photocurrent value for TBHQ oxidation with the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode was obtained in PB buffer solution. Thus, it was chosen for further experiments.

The best response to TBHQ at phosphate buffer solution may be due to the high diffusion of TBHQ in a PB electrolyte as well as due to the high ionic mobility of the phosphate and potassium ions or still the ionic strength of the electrolyte.

The influence of the pH of the solution on the response of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode to TBHQ in 0.1 mol L⁻¹ PB buffer solution at pH 6.0, 6.5, 7.0, and 7.5 was also investigated under an applied potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl_(sat) (Figure 7b). The photoelectrochemical platform presented the highest value of photocurrent at neutral conditions (pH 7.0); thus, all subsequent measurements were performed in phosphate buffer solution at pH 7.0.

The effects of the applied potential on the response of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode to TBHQ were also evaluated (Figure 7c). As can be seen, the response of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrochemical platform to TBHQ showed the highest response under an applied potential of 0.0 V.

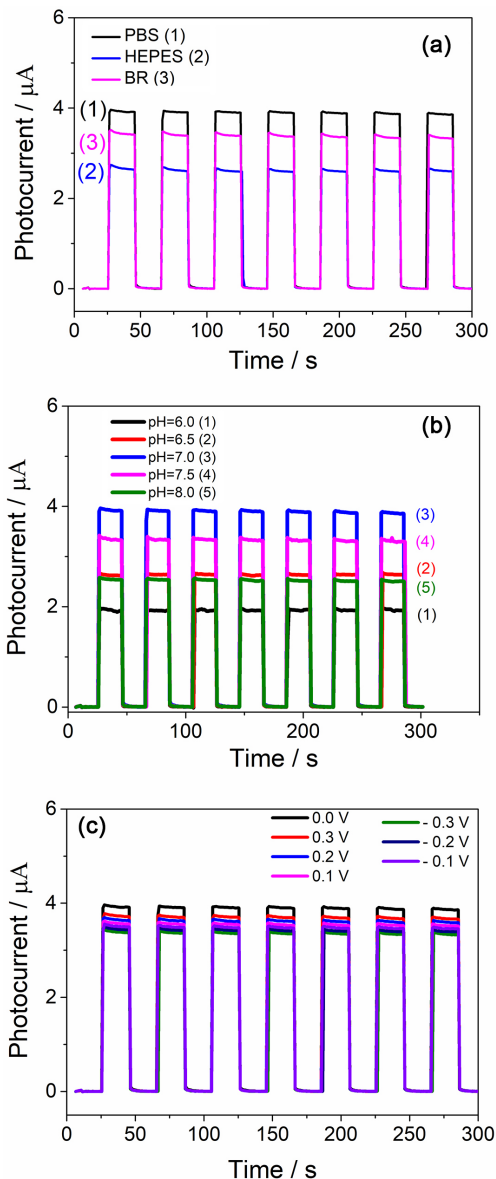


Figure 7. Effects of experimental parameters on the photocurrent of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrode for 5 mmol L⁻¹ TBHQ: (a) buffer solution at pH 7.0 and 0.1 mol L⁻¹, (b) pH and (c) applied potential. PBS: phosphate buffer solution.

Therefore, the measurements with the photoelectrochemical proposal sensor were performed in 0.1 mol L⁻¹ of phosphate buffer solution at pH 7.0 under an applied potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl_(sat).

Analytical performance of the PEC immunosensor

After optimizing the experimental parameters, the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO platform was modified with 500 ng mL⁻¹ of anti-cTnI according to the sub-section "Construction of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO PEC immunosensor". After this step, the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrochemical platform

was incubated in BSA for 10 min, washed with deionized water to remove weakly adsorbed species and block non-specific sites of the immunosensor. The immunorecognition of the cTnI biomarker by the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO was performed by incubating the immunosensor with 10 μL of cTnI solutions for 10 min. Figure 8 shows the photocurrent response of the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor after incubating with different concentrations of the cTnI biomarker (0–50 ng mL⁻¹). These studies were performed in 0.1 mol L⁻¹ PB solution, pH 7.0, under an applied potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl and an incubation time of 10 min. In addition, the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO platform was more sensitive to anti-cTnI and cTnI (Figure 8a) in comparison to BiOI/FTO, Bi-NaTaO₃/FTO, S-g-C₃N₄/FTO, and bare FTO platforms (Figure S3, SI section).

As can be seen in Figure 8a, due to the interaction of the antibody immobilized with the biomarker on the surface BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO platform, the photocurrent of the platform decreases as the biomarker concentration increases. The inset of Figure 8a shows the variation of the photocurrent ($\Delta I/I_0 = (I_0 - I)/I_0$) as a function of the logarithm of cTnI biomarker concentration, where I_0 and I are the photocurrents of the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor before and after incubating with cTnI, respectively.

The analytical curve for troponin I (inset of Figure 8a) exhibited a good linear relationship for cTnI biomarker concentrations ranging from 1 pg mL⁻¹ to 50 ng mL⁻¹. The linear equation obtained was with a correlation coefficient of 0.997 ($n = 6$). The limit of detection for cTnI measurement on the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor, determined from the signal-to-noise ratio of 3, is 0.1 pg mL⁻¹.

Figure 8b presents a proposed mechanism for detecting cTnI biomarker by the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor under the incidence of light. The BiOI/S-g-C₃N₄ harvest photons promote electrons from the valence to the conduction band giving rising to e⁻/h⁺ couples. The electron photogenerated at the conduction band of BiOI/S-g-C₃N₄ can be injected into the conduction band of the Bi-NaTaO₃ while the hole photogenerated in the valence band of the BiOI/S-g-C₃N₄ can be transferred to the TBHQ. The cTnI biomarker can then interact with the immobilized anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO, decreasing the efficiency of the system to produce photocurrent since the cTnI biomarker/anti-cTnI interaction reduces the efficiency of the photoactive material to transfer holes to donor molecules. The selectivity of the PEC sensor for cTnI was also studied. Figure 8c shows the percentage of inhibition of the response of the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/

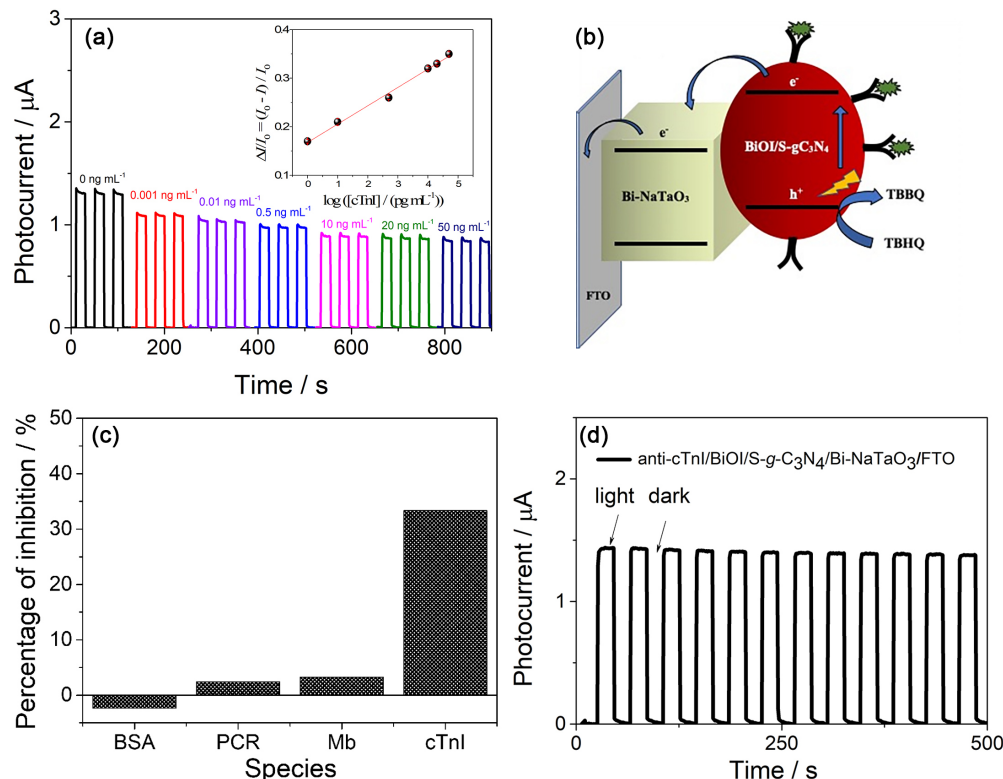


Figure 8. (a) Photocurrent response for anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor for blank (black amperogram) and after incubating in different concentrations of cTnI biomarker. Inset: analytical curve for cTnI biomarker detection with the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor platform. Measurements carried out in 0.1 mol L⁻¹ PB solution (pH 7.0) containing 5 mmol L⁻¹ TBHQ. $E_{\text{appl}} = 0.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}})$. Incubation time = 10 min. (b) Proposed mechanism for the detection of cTnI biomarker with the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor. (c) Percentage of inhibition of the response of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor after incubated with 20 ng mL⁻¹ of: BSA, PCR, Mb, and cTnI. (d) Time-based photocurrent response of the immunosensor under several on/off irradiation cycles for 500 s. Measurements carried out in 0.1 mol L⁻¹ PB solution (pH 7.0) containing 5 mmol L⁻¹ TBHQ. $E_{\text{appl}} = 0.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}})$.

Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor in the presence of 20 ng mL⁻¹ of bovine serum albumin, C-reactive protein and myoglobin. As can be seen, the platform has good selectivity for cTnI detection in AMI. As shown in Figure 8c, the percentage of inhibition of the response of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor after incubating with bovine serum albumin, C-reactive protein or myoglobin was lower than 5.0%. Figure 8d shows that after 12 cycles of light/dark cycles for the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor the platform retained about 97% of initial response, indicating the prepared immunosensor presents good photocurrent stability. The good stability of the response of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor is probably associated with the heat treatment of the applied to BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrochemical platform which may contribute to better interconnectivity between the particles. In addition, the interaction between the chitosan and the compounds of photoelectrochemical platform may be favored by the electrostatic assembly process. The values of zeta-potential of BiOI, *g*-C₃N₄, and NaTaO₃ reported by previously published works are negative,⁶¹⁻⁶³ while the modified chitosan

exhibit cationic characteristics after protonation by acids due to existence of amino groups. Thus, the components of the platform (BiOI, *g*-C₃N₄, and NaTaO₃) can probably interact with chitosan by electrostatic attraction.⁶⁴

Table 1 presents the analytical parameters of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor compared to previously reported methods.^{6,18,65-73} As can be seen in Table 1, the proposed anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor presents some superior characteristics or similar to the others immunosensors for cTnI biomarker.

Analytical application of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO photoelectrochemical immunosensor in human serum samples

The accuracy and applicability of the proposed immunosensing platform were evaluated in human serum samples. In this sense, the photoelectrochemical response of the anti-cTnI/BiOI/S-*g*-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor was monitored to target the cTnI biomarker at different concentrations in human serum samples. The

Table 1. Comparison of the analytical performance of the photoelectrochemical platform for troponin I detection with some previously reported works

Method	LOD / (ng mL ⁻¹)	Linear range / (ng mL ⁻¹)	Reference
SPR-chip sensor	1.2 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³ -8.0	6
PEC (SnO ₂ /NCQD ₅ /BiOI)	3 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³ -100	18
CV (CMWCNT/WNFs/GCE)	4 × 10 ⁻²	5 × 10 ⁻¹ -100	65
PEC (Ag ₂ S/ZnO)	1 × 10 ⁻⁶	1.0 × 10 ⁻⁵ -1	66
EIS (Pt/G-MWCNT)	1 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³ -10	67
EIS (VACNF)	2 × 10 ⁻¹	5-100	68
PEC (CM-dextran/Au/TiO ₂ NTA/Ti)	2.2 × 10 ⁻³	4.95 × 10 ⁻³ -0.495	69
PEC (NAC-CdAgTe QDs/AuNPs/GCE)	1.756 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻³ -20.0	70
PEC (AuNPs/ZIS/Bi ₂ Se ₃ /ITO-PET)	2.6 × 10 ⁻²	8 × 10 ⁻² -40	71
PEC (Mn:CdS@Cu ₂ MoS ₄ /G/ITO)	1.8 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻³ -1000	72
PEC (Zn ₂ SnO ₄ /N,S-GQDs/CdS/ITO)	3 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³ -50	73
PEC (BiOI/S-g-C ₃ N ₄ /Bi-NaTaO ₃)	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³ -50	this work

LOD: limit of detection; SPR: surface plasmon resonance; PEC: photoelectrochemical; CV: cyclic voltammetry; EIS: electrochemical impedance; NCQD₅: nitrogen-doped carbon quantum dots; CMWCNT: carboxylated multi-walled carbon nanotube; WNFs: whiskered nanofibers; GCE: glassy carbon electrode; G-MWCNT: graphene and multiwalled carbon nanotube; VACNF: vertically aligned carbon nanofiber; CM-dextran: carboxymethylated dextran; AuNP: gold nanoparticles; NAC-CdAgTe QDs: *N*-acetyl-L-cysteine capped CdAgTe quantum dots; ZIS: ZnIn₂S₄ nanospheres; ITO: indium tin oxide; PET: polyethylene terephthalate; N,S-GQDs: graphene quantum dots doped with nitrogen and sulfur.

samples were spiked with 0.05, and 20 ng mL⁻¹ of cTnI, and the quantification of the biological material in the spiked samples was performed by the external calibration method. The found recovery values were between 95.98 and 99.78% (Table 2) and the relative standard deviation (RSD) varied from 1.73 to 3.93%, indicating that the immunosensor can be applied in IAM with good accuracy. The incubation time of the immunosensor with the cTnI was of 10 min and the photoelectrochemical response time after incubation of the immunosensor with cTnI-containing samples was just a few seconds.

Table 2. Recovery values for cTnI detection in human plasma samples using the anti-cTnI/BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃/FTO immunosensor

Sample	Spiked / (pg mL ⁻¹)	Found / (pg mL ⁻¹)	Recovery / %	RSD (n = 3) / %
A	50	49.89	99.78	1.73
B	20000	19195	95.98	3.93

RSD: relative standard deviation.

Conclusions

We present a photoelectrochemical platform based on BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ for the detection of cTnI, exploiting the solid-state method with molten salts for the obtention of Bi-NaTaO₃ perovskite. The SEM-EDS morphological characterization of the proposed composite shows that the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ presented rough morphology with an irregular nodule shape. The XRD patterns obtained for the composite material BiOI/

S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ showed the main peaks associated with Bi-NaTaO₃ and BiOI. The Raman spectrum of the Bi-NaTaO₃ sample confirms the bismuth doping. The FTIR spectrum of the composite showed the main peaks associated with S-g-C₃N₄, BiOI and Bi-NaTaO₃. The electrochemical response of the BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ platform was highly sensitive to the incidence of light on the PEC of the cell, presenting higher photocurrent, lower resistance to charge transfer and longer electron lifetime in the conduction band. The immunosensor showed a linear response over a wide concentration range and a low limit of detection for cTnI after optimizing buffer type, pH of electrolyte, applied potential to platform, and anti-cTnI concentration. The proposed sensor was applied to human serum samples showing excellent recovery values for analysis in the investigated samples. In this context, the PEC sensor is a good alternative for detecting cTnI in AMI.

Acknowledgments

The authors are grateful to FAPEMA (INFRA-02021/21; INFRA-02050/21; UNIVERSAL-01057/19; UNIVERSAL-06535/22; POS-GRAD-02432/21), CNPq (308204/2018-2; 309828/2020-1; 305806/2020-3), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica (465389/2014-7), and FINEP for financial support. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

Author Contributions

Greicy Kelly C. Caldas was responsible for conceptualization, data curation, formal analysis, investigation, methodology, validation, visualization, roles/writing - original draft, review and editing; Alan S. de Menezes for conceptualization, formal analysis, funding acquisition, resources, writing - review and editing; Clenilton C. dos Santos for conceptualization, formal analysis, funding acquisition, resources, writing - review and editing; Silma Regina F. Pereira for conceptualization, funding acquisition, project administration, resources, writing - review and editing; Rita de Cássia S. Luz for conceptualization, funding acquisition, project administration, resources, writing-original draft, review and editing; Flávio S. Damos for conceptualization, data curation; formal analysis, funding acquisition, project administration, resources, supervision, visualization, roles/writing - original draft, review and editing.

References

- Wang, M.; Liu, J.; Qin, X.; Nie, X.; Dong, Y.; Liang, X.; Zhu, Z.; Yang, D.; Shao, Y.; *Analyst* **2020**, *145*, 873. [Crossref]
- Nezami, A.; Dehghani, S.; Nosrati, R.; Eskandari, N.; Taghdisi, S. D.; Karimi, G.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, *159*, 425. [Crossref]
- Hong, C.; Zhang, P.; Lu, K.; Ji, Y.; Ele, S.; Liu, D.; Jia, N.; *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *194*, 113591. [Crossref]
- Chen, H.; Liang, J.; Li, H.; Li, M.; Chen, L.; Dong, H.; Wang, Y.; Wu, Q.; B.; Li, G.; Jiang, Dong, J.; *Microchem. J.* **2022**, *178*, 107431. [Crossref]
- Duque-Ossa, L. C.; García-Ferrera, B.; Reyes-Retana, J. A.; *Curr. Probl. Cardiol.* **2021**, *48*, 101067. [Crossref]
- Gholami, M. D.; O'Mullane, A. P.; Sonar, P.; Ayoko, G. A.; Izake, E. L.; *Anal. Chim. Acta* **2021**, *1185*, 339082. [Crossref]
- Qureshi, A.; Gurbuz, Y.; Niazi, J. H.; *Sens. Actuators, B* **2012**, *171-172*, 62. [Crossref]
- Çimen, D.; Bereli, N.; Gunaydin, S.; Denizli, D.; *Talanta* **2020**, *219*, 121259. [Crossref]
- Song, S. Y.; Han, Y. D.; Kim, K.; Yang, S. S.; Yoon, C. H.; *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 3818. [Crossref]
- Seo, S.-M.; Kim, S. W.; Park, J. N.; Cho, J. H.; Kim, H. S.; Paek, S. H.; *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *83*, 19. [Crossref]
- Miao, L.; Jiao, L.; Tang, Q.; Li, H.; Zhang, L.; Wei, Q.; *Sens. Actuators, B* **2019**, *288*, 60. [Crossref]
- Sinha, K. R.; *Sens. Actuators, A* **2021**, *332*, 113104. [Crossref]
- Chen, F.; Wu, Q.; Song, D.; Wang, X.; Ma, P.; Sun, Y.; *Colloids Surf., B* **2019**, *177*, 105. [Crossref]
- Schneck, N. A.; Phinney, K.W.; Lee, S. B.; Lowenthal, M. S.; *Anal. Bioanal. Chem* **2018**, *410*, 2805. [Crossref]
- Yang, Y.-P.; Lu, Y.-L.; Gupta, A. K.; Lin, S.-P.; *Mater. Lett.* **2012**, *311*, 131575. [Crossref]
- Kazimierczak, B.; Pijanowska, D. G.; Baraniecka, A.; Dawgul, M.; Kruk, J.; Torbicz, W.; *Biocybern. Biomed. Eng.* **2016**, *36*, 29. [Crossref]
- Ahmadi, A.; Khoshfetrat, S. M.; Mirzaeizadeh, Z.; Kabiri, S.; Rezaei, J.; Omidfar, K.; *Talanta* **2020**, *237*, 122911. [Crossref]
- Fan, D.; Liu, X.; Shao, X.; Zhang, Y.; Zhang, N.; Wang, X.; Wei, Q.; Ju, H.; *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 332. [Crossref]
- Chen, J.; Kong, L.; Sun, X.; Fenga, J.; Chen, Z.; Fan, D.; Wei, Q.; *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *117*, 340. [Crossref]
- Lima, F. M. R.; Silva, S. M.; Freires, A. S.; Goulart, M. O. F.; Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23*, 725. [Crossref]
- Monteiro, T. O.; Santos, C. C.; Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; *Electroanalysis* **2018**, *30*, 748. [Crossref]
- Botelho, C. N.; Pereira, N. M.; Silva, G. G.; de Menezes, A. S.; Bezerra, C. W. B.; Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; *Anal. Methods* **2019**, *11*, 4775. [Crossref]
- Lima, F. M. R.; Soares, R.; Sinfrônio, F. S. M.; Maciel, A. P.; Menezes, A. S.; Pereira, S. R. F.; Damos, F. S.; Luz, R. C.; *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 3140. [Crossref]
- Liu, Y.; Shi, X.; Liu, X.; Li, X.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 11211. [Crossref]
- Tai, Y.; Sun, J.; Tian, H.; Liu, F.; Han, B.; Fu, W.; Liu, Z.; Yang, X.; Liu, Q.; *J. Environ. Sci.* **2023**, *125*, 388. [Crossref]
- Bourzami, R.; Messai, Y.; Ouksel, L.; Kiche, R.; Guediri, M. K.; Chetoui, A.; *Diamond Relat. Mater.* **2022**, *125*, 109022. [Crossref]
- Kanhere, P. D.; Zheng, J.; Chen, Z.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11846. [Crossref]
- Kumar, S.; Kumar, B.; Surendar, T.; Shanker, V.; *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 310. [Crossref]
- Wang, B.; Kanhere, P. D.; Chen, Z.; Nisar, J.; Pathak, B.; Ahuja, R.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22518. [Crossref]
- Alves, G. A. S.; Centurion, H. A.; Sambrano, J. R.; Ferrer, M. M.; Gonçalves, R. V.; *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 671. [Crossref]
- Reddy, K. H.; Martha, S.; Parida, K. M.; *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9423. [Crossref]
- Ma, Z.; Zeng, C.; Hu, L.; Zhao, Q.; Yang, Q.; Niu, J.; Yao, B.; He, Y.; *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *484*, 489. [Crossref]
- Cao, Q.; Cui, Q.; Yang, Y.; Xu, J.; Han, C.; Li, L.; *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2286. [Crossref]
- Li, R.; Liu, Y.; Li, X.; Zhang, S.; Wu, D.; Zhang, W.; Wei, Q.; Du, B.; *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *62*, 315. [Crossref]
- Guan, K.; Li, J.; Lei, W.; Wang, H.; Tong, Z.; Jia, Q.; Zhang, H.; Zhang, S.; *J. Materiomics* **2021**, *7*, 1131. [Crossref]
- Vinoth, S.; Ong, W.-J.; Pandikumar, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *591*, 85. [Crossref]
- Zheng, Y.; Liu, Y.; Guo, X.; Chen, Z.; Zhang, W.; Wang, Y.; Tang, X.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *41*, 117. [Crossref]

38. Sun, J.-X.; Yuan, Y.-P.; Qiu, L.-G.; Jiang, X.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhu, J.-F.; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6756. [Crossref]
39. Jin, Y.-H.; Li, C.-M.; Zhang, Y.-Z.; *New Carbon Mater.* **2020**, *35*, 394. [Crossref]
40. Arumugam, M.; Yu, Y.; Jung, H. J.; Sanghun, Y.; Hyeyeon, L.; Jayaraman, T.; Seung, J. L.; Myong, Y. C.; *Environ. Res.* **2021**, *197*, 111080. [Crossref]
41. Malathi, A.; Arunachalam, P.; Grace, A. N.; Madhavan, J.; Al-Mayouf, A. M.; *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 85. [Crossref]
42. Sun, J.; Chen, G.; Li, Y.; Jin, R.; Wang, Q.; Pei, J.; *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4052. [Crossref]
43. Murugan, C.; Ranjithkumar, K.; Pandikumar, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *602*, 437. [Crossref]
44. He, R.; Zhang, J.; Yu, J.; Cao, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *478*, 201. [Crossref]
45. Sinha, G. N.; Subramanyam, P.; Krishna, V. S. R.; Subrahmanyam, C.; *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *119*, 108112. [Crossref]
46. Ibrahim, I.; Lim, H. N.; Huang, N. M.; *Electrochim. Acta* **2020**, *360*, 137013. [Crossref]
47. Karna, S.; Saunders, C.; Karna, R.; Guragain, D.; Mishra, S.; Karna, P.; *PeerJ Mater. Sci.* **2020**, *2*, 10. [Crossref]
48. Guo, S.; Luo, H.; Li, Y.; Chen, J.; Mou, B.; Shi, X.; Sun, G.; *J. Alloys Compd.* **2021**, *852*, 157026. [Crossref]
49. Hu, Y.; Chen, W.; Wang, S.; Zhang, F.; Song, W.; Wang, L.; You, S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 29994. [Crossref]
50. Liu, G.; Qiao, X.; Gondal, M. A.; Liu, Y.; Shen, K.; Xu, Q.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18*, 4142. [Crossref]
51. Jo, W.-K.; Moru, S.; Tonda, S.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 15373. [Crossref]
52. Yin, S.; Di, J.; Li, M.; Sun, Y.; Xia, J.; Xu, H.; Fan, W.; Li, H.; *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 4769. [Crossref]
53. Shherban, N. D.; Filonenko, S. M.; Ovcharov, M. L.; Mishura, A. M.; Skoryk, M. A.; Aho, A.; Murzin, D. Y.; *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4987. [Crossref]
54. Hakami, O.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2022**, *425*, 113704. [Crossref]
55. Dehghan, A.; Dehghan, M. H.; Nabizadeh, R.; Ramezani, N.; Alimohammadi, M.; Najafpoor, A. A.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *129*, 217. [Crossref]
56. Mera, A. C.; Moreno, Y.; Pivan, J. Y.; Pena, O.; Mansilla, H. D.; *J. Photochem. Photobiol.* **2014**, *289*, 7. [Crossref]
57. Yang, F.; Yan, L.; Zhang, B.; He, X.; Li, Y.; Tang, Y.; Ma, C.; Li, Y.; *J. Alloys Compd.* **2019**, *805*, 802. [Crossref]
58. Fresno, F.; Jana, P.; Reñones, P.; Coronado, J. M.; Serrano, P. D.; Peña O'Shea, V. A.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 17. [Crossref]
59. Cui, H.; Shi, J.; Liu, H.; *Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 969. [Crossref]
60. Hu, C.-C.; Teng, H.; *Appl. Catal., A* **2007**, *331*, 44. [Crossref]
61. Nxele, S. R.; Nyokong, T.; *Diamond Relat. Mater.* **2022**, *121*, 108751. [Crossref]
62. Xu, D. D.; Li, L.; Xu, H.; Zhu, J.; Fan, W.; Ding, J.; Shi, W.; *J. Solid State Chem.* **2019**, *280*, 120986. [Crossref]
63. Han, X.; Zhang, Y.; Wang, S.; Huang, H.; *Colloids Surf., A* **2019**, *568*, 419. [Crossref]
64. Li, H.; Liang, Z.; Deng, Q.; Hu, T.; Du, N.; Hou, W.; *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1633. [Crossref]
65. Rezaei, B.; Shoushtari, A. M.; Rabiee, M.; Uzun, L.; Mak, W. C. A.; *Talanta* **2018**, *182*, 178. [Crossref]
66. Liao, X.-J.; Xiao, H.-J.; Cao, J.-T.; Ren, S.-W.; Liu, Y.-M.; *Talanta* **2021**, *233*, 122564. [Crossref]
67. Singal, S.; Srivastava, A. K.; Gahtori, B.; Rajesh; *Microchim. Acta* **2016**, *187*, 1375. [Crossref]
68. Periyakaruppan, A.; Gandhiraman, R. P.; Meyyappan, M.; Koehne, J. E.; *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3858. [Crossref]
69. Guo, W.; Wang, J.; Guo, W.; Kang, Q.; Zhou, F.; *Anal Bioanal Chem.* **2021**, *413*, 4847. [Crossref]
70. Tan, Y.; Wang, Y.; Li, M.; Ye, X.; Wu, T.; Li, C.; *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 741. [Crossref]
71. Dong, W.; Mo, X.; Wang, Y.; Lei, Q.; Li, H.; *Anal. Lett.* **2020**, *53*, 1888. [Crossref]
72. Chi, H.; Han, Q.; Chi, T.; Xing, B.; Ma, N.; Wu, D.; Wei, Q.; *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *132*, 1. [Crossref]
73. Fan, D.; Bao, C.; Khan, M.-S.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, Q.; Zhang, X.; Wei, Q.; *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *106*, 14. [Crossref]

Submitted: February 6, 2023

Published online: May 16, 2023

