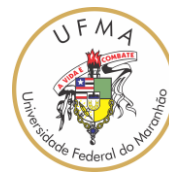




**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE  
E BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE**



**EXPLORANDO BIOSSENSORES FOTOELETROQUÍMICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL E CLÍNICO**

**ANDRÉ DA SILVA FREIRES**

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rita de Cássia Silva Luz

**São Luís - MA**

**Março/2019**

**ANDRÉ DA SILVA FREIRES**

**EXPLORANDO BIOSSENSORES FOTOELETROQUÍMICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL E CLÍNICO**

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

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. RITA DE CÁSSIA SILVA  
LUZ

**São Luís - MA**  
**março/2019**

Freires, André da Silva.

EXPLORANDO BIOSSENSORES FOTOELETRÓQUÍMICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL E CLÍNICO  
/ André da Silva Freires. - 2019.

87 p.

Orientador(a): Rita C Silva Luz.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede -  
Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia  
Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, SAO LUIS,  
2019.

1. Biossensores fotoeletroquímicos. 2. Citocromo c.  
3. Enzima HRP. 4. Epinefrina. 5. Hidroquinona. I. Luz,  
Rita C Silva. II. Título.

**ANDRÉ DA SILVA FREIRES**

**EXPLORANDO BIOSSENSORES FOTOELETROQUÍMICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL E  
CLÍNICO**

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

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. RITA DE CÁSSIA SILVA LUZ

**Banca examinadora**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rita de Cássia Silva Luz  
Departamento de Química - UFMA  
Presidente da Banca

---

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho  
Departamento de Engenharia de Materiais - UFPI  
Examinador 1 - Externo

---

Prof. Dr. Flávio Santos Damos  
Departamento de Química - UFMA  
Examinador 2 - Interno

---

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra  
Departamento de Química - UFMA  
Examinador 3 - Interno

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Clecia Santos de Alcantara  
Departamento de Química - UFMA  
Examinador 4 - Interno

**São Luís-MA  
março/2019**

*À minha esposa e filha Eva Michelly e Sara*

*Maia*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rita de Cássia Silva Luz, pela orientação durante a realização desse trabalho, pela confiança depositada, pelo profissionalismo, amizade e ensinamentos que têm sido de grande contribuição.

Ao Prof. Dr. Flávio Santos Damos, pelas contribuições significativas e suporte fornecido no decorrer do desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais Antonio Freire e Maria da Solidade, pela dedicação e amor aos filhos consedidos.

À minha esposa e filha Eva Michelly e Sara Maia, pela compreensão, companhia, dedicação e amor.

Aos meus irmãos Francisco, Antonia Gardênia, Vânia, Paulo Roberto, Vanessa Maria, Andréa e Valeria Maria, pelo carinho e amor recebidos.

Aos meus colegas do Laboratório de Sensores, dispositivos e métodos analítico (LabS), que colaboraram direta ou indiretamente para conclusão desse trabalho.

A todos os amigos e colegas de vida, em especial: Marcio, Sakae, Alex, Alexssandro, Myrna, Paulina, Nataliane.

Ao CNPq e à FAPEMA pelos auxílios financeiros os quais foram essenciais possibilitando e dando o suporte imprescindível à realização deste trabalho.

*“A coisa mais indispensável a um  
homem é reconhecer o uso que deve  
fazer do seu próprio conhecimento”*

Platão

## RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de dois biossensores fotoeletroquímicos para a detecção de compostos fenólicos. O primeiro biossensor foi utilizado para a detecção de epinefrina (EP) baseando-se na modificação de uma superfície de óxido de estanho dopado com índio (ITO) com quantum dots de seleneto de cádmio/sulfeto de zinco (CdSe/ZnS) e uma proteína, o citocromo c (Cit c). O segundo sensor foi utilizado para a detecção de hidroquinona (HQ) modificando-se uma superfície de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) com sulfeto de cobre (CuS) e a enzima peroxidase de raiz forte (HRP). Os biossensores fotoeletroquímicos desenvolvidos foram denominados CdSe/ZnS-Citc/ITO e HRP-CuS/FTO. Ambos os filmes foram caracterizados por Microscopia de Impedância Eletroquímica. As medidas de fotocorrente foram obtidas por amperometria empregando-se uma lâmpada de luz LED de 30 W como fonte de irradiação, que ao incidir sobre o fotossensor essa radiação promove-se a transferência dos elétrons da banda de valência para banda de condução gerando o par elétron/lacuna, espécies estas que irão promover as reações fotocatalíticas. Após a otimização dos parâmetros experimentais e operacionais observou-se que os biossensores apresentaram boas respostas para detecção dos analitos, apresentando faixa de concentração linear e limite de detecção de:  $1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1,2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $2,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente, para EP, e  $9,9 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> a  $6,32 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $9,3 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente, para a hidroquinona. Os biossensores propostos apresentaram bons resultados de recuperação para determinação de EP em amostras de fármacos injetáveis (entre 101,0 e 110,0 %) e para determinação de HQ em amostras de água (99,0 e 102,2 %), sugerindo boa exatidão para os métodos propostos.

**Palavras-chave:** Biossensores fotoeletroquímicos; Semicondutores; Citocromo c; enzima HRP; Epinefrina; Hidroquinona.



## ABSTRACT

The present work describes the development of two photoelectrochemical biosensors for the detection of phenolic compounds. The first biosensor was used for the detection of epinephrine (EP) based on the modification of an indium tin oxide (ITO) surface with quantum dots of cadmium selenide/zinc sulphide core-shell quantum dots (CdSe/ZnS) and a protein, cytochrome c (Cyt c). The second sensor was used for detection of hydroquinone (HQ) by modifying a surface of fluorine doped tin oxide (FTO) with copper sulfide (CuS) and the enzyme horseradish peroxidase (HRP). The photosensors developed were named as CdSe/ZnS-Cytc/ITO and HRP-CuS-FTO. Both films were characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The photocurrent measurements were obtained by amperometry using a 30 W LED light bulb as the source of irradiation, that when the radiation is applied to the photosensor, it promotes the transfer of the electrons from the band of valence to the conduction band generating the pair electron/gap, species these that will promote the photocatalytic reactions. After optimization of the experimental parameters, the biosensors presented good responses for detection of the analytes, presenting a linear concentration range and detection limit of  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  to  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  and  $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  for epinephrine, respectively, and  $9.9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  to  $6.32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  and  $9.3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  for hydroquinone, respectively. The biosensors presented good recovery results for determination of EP in injectable drug samples (between 101.0 and 110.0 %) and for determination of HQ in water samples (99.0 and 102.2 %), suggesting a good accuracy for the proposed methods.

**Keywords:** Photoelectrochemical biosensors; Semiconductors; Cytochrome c; Enzyme HRP; Hydroquinone; Epinephrine.