

CAPÍTULO 5

SENSORES FOTOELETROQUÍMICOS BASEADOS EM TiO_2 PARA DETERMINAÇÃO DE DOPAMINA

Data de submissão: 30/10/2024

Data de aceite: 02/12/2024

José Thiago do Nascimento Pereira

Instituto de Formação de Educadores –
IFE
Universidade Federal do Cariri – UFCA

Kerene Cristina Bedi

Instituto de Ciências Exatas e Natureza
– ICEN
Universidade da Integração Internacional
da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

Claudimira Elisa Nginga Fula

Instituto de Ciências Exatas e Natureza
– ICEN
Universidade da Integração Internacional
da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

Raiane Guilherme da Silva

Instituto de Ciências Exatas e Natureza
– ICEN
Universidade da Integração Internacional
da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

Francisco Adjedam Gomes Oliveira

Instituto de Formação de Educadores –
IFE
Universidade Federal do Cariri – UFCA

Bruno Peixoto de Oliveira

Instituto de Formação de Educadores –
IFE
Universidade Federal do Cariri – UFCA

Francisco Wirley Paulino Ribeiro

Instituto de Ciências Exatas e Natureza
– ICEN
Universidade da Integração Internacional
da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

RESUMO: Sistemas fotoeletroquímicos apresentam versatilidade em função das suas amplas aplicações. Dentre os óxidos semicondutores aplicados no desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2), devido à sua baixa toxicidade, significativa estabilidade química e térmica. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver sensores fotoeletroquímicos com configuração simples a base de TiO_2 e avaliar sua aplicabilidade para a determinação de dopamina. Os fotoanodos foram preparados empregando duas fases cristalinas de TiO_2 (Anatase e Rutilo), a partir de três suspensões de TiO_2 10 mg mL^{-1} , compostas por diferentes proporções das fases em meio de dimetilformamida contendo Nafion® 1,0 %. Na sequência, 20,0 mL da suspensão sobre a superfície do FTO (1 cm^2), com secagem à temperatura de $26 \pm 1^\circ\text{C}$ por 1

hora. Alguns fotoanodos foram reservados para experimentos sem tratamento térmico, e a outra parte foi levada ao forno para calcinação, empregando a rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura desejada. Após 1 hora nessa temperatura, o sistema foi resfriado a uma taxa de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, voltametria linear e cronoamperometria foram empregados, na presença e ausência de iluminação artificial (LED Thorlabs®, 405 nm e 400 mW de potência) em tampão BR e tampão Fosfato ambos a $0,04\text{ mol L}^{-1}$. No Estudo 1, realizado com FTO/TiO₂ sem tratamento térmico, os resultados mostraram que o FTO/TiO₂ sintetizado a partir da mistura das fases na proporção de anatase/rutile (50%/50%, m/m) mostrou melhor desempenho photoeletroquímico. No Estudo 2, realizado com FTO/TiO₂ tratados termicamente, o eletrodo com 100% anatase apresentou melhor desempenho photoeletroquímico para a determinação de dopamina, evidenciada pelo aumento significativo da fotocorrente em comparação aos demais fotoanodos sem tratamento térmico. Sob as condições experimentais otimizadas a curva analítica para a dopamina foi linear no intervalo de $6,59 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ a $7,37 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação calculados foram $2,90 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ e $9,68 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O sistema photoeletroquímico baseado no FTO/TiO₂ mostrou-se promissor para o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de dopamina.

PALAVRAS-CHAVE: Sensor Photoeletroquímico, Dopamina, TiO₂.

ABSTRACT: Photoelectrochemical systems exhibit versatility due to their wide applications. Among the semiconductor oxides applied to development of photoelectrochemical devices, titanium dioxide (TiO₂) stands out, due to its low toxicity, significant chemical and thermal stability. In this perspective, the present work aimed to develop photoelectrochemical sensors with a simple configuration based on TiO₂ and to evaluate its applicability for the dopamine determination. The photoanodes were prepared using two crystalline phases of TiO₂ (Anatase and Rutile), from three TiO₂ 10 mg mL^{-1} suspension, composed of different proportions of the phases in dimethylformamide medium containing 1.0 % Nafion®. Next, 20.0 mL of the TiO₂ suspension was dropped on the cleaned FTO (1 cm^2), and dried at $26 \pm 1^{\circ}\text{C}$ for 1h. Some photoanodes was reserved for experiments without heat treatment, and the other part was taken to the oven for calcination, using a heating ramp of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ until the desired temperature. After 1 hour at this temperature, the system was cooled at a rate of $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The electrochemical techniques: Cyclic voltammetry, linear voltammetry, and chronoamperometry experiments were applied in the presence and absence of artificial lighting (LED Thorlabs®, 405 nm and 400 mW of power) in BR buffer and Phosphate buffer both at 0.04 mol L^{-1} . In Study 1, carried out with photoanodes without heat treatment, the results showed that the FTO/TiO₂ synthesized from the mixture of phases in the proportion of anatase/rutile (50%/50%, m/m) showed better photoelectrochemical performance. In Study 2, performed with FTO/TiO₂ thermally treated, 100% anatase showed better photoelectrochemical performance for the determination of DOP, evidenced by the significant increase in the photocurrent response compared to other photoanodes without heat treatment. Under the optimized experimental conditions, the analytical curve for dopamine was linear from $6.59 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ to $7.37 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$. The detection and quantification limits calculated were $2.90 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ and $9.68 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, respectively. The photoelectrochemical system based on FTO/TiO₂ proved to be promising for the dopamine determination.

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o mundo moderno tem sentido mais de perto os impactos causados por diferentes problemáticas que demandam de estudos e ações urgentes, para manutenção da qualidade de vida a curto, médio e longo prazo. De acordo com estudos previamente publicados, pode-se destacar as novas demandas energéticas e a contaminação de matrizes aquosas como fatores preocupantes, que merecem foco da comunidade científica mundial, para o desenvolvimento de pesquisas que busquem mitigar e/ou contornar tais problemáticas (KHAN, *et al.*, 2020; SPITLER, *et al.*, 2020).

Desde a descoberta do efeito fotoelétrico, diversos estudos têm sido direcionados para a ideia de converter a luz em energia elétrica ou produção e estocagem de energia química (GRÄTZEL, 2001). Nesse contexto, os sistemas fotoeletroquímicos tem se mostrado bastante promissores para tal fim, como demonstrado no estudo pioneiro de Fujishima e Honda que mostraram a possibilidade de produzir hidrogênio via fotólise da água utilizando o TiO₂ aliado com radiação ultravioleta, proporcionando a capacidade de converter energia solar em energia química/elétrica de forma renovável e de baixo custo (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Os sistemas fotoeletroquímicos são sistemas versáteis que englobam algumas características e vantagens dos métodos eletroquímicos tradicionais e dos métodos ópticos, combinando fotorradiação com detecção eletroquímica (LI *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2017). Esse processo consiste na conversão de fótons para eletricidade, resultante da separação e posterior transferência de carga após absorção de fótons durante a iluminação. A luz atua nesse processo como um impulsionador de elétrons, o que resulta na geração de energia elétrica ou química através de reações redox.

Um processo semelhante ocorre quando um material semicondutor absorve luz. Em um semicondutor, os orbitais eletrônicos estão imersos em uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, separadas por uma diferença de energia denominada *band-gap* (Eg). Desse modo, após absorção de fótons por um semicondutor, se a energia absorvida for superior ao *band-gap*, um elétron é promovido para a BC e um buraco, de carga oposta é formado na BV do semicondutor. A formação do par eletrôn/buraco (e-/h+) resulta na formação de um estado excitado no semicondutor. Contudo, estados excitados são instáveis e tendem a levar a uma recombinação entre os pares e-/h+ fotogerados. Dessa forma, torna-se essencial a separação dos pares para evitar a recombinação, e tal separação pode ser promovida por meio de uma diferença de potencial elétrico ou utilizando espécies aceitadoras ou doadoras de elétrons, que realizam a captura dos elétrons ou dos buracos fotogerados e transformam energia em energia química redox (GRÄTZEL, 2001).

Nesse contexto, os sistemas fotoeletroquímicos baseados em óxidos semicondutores podem ser considerados como dispositivos versáteis em função das suas amplas aplicações, tais como: exploração de fontes alternativas de energia, degradação de poluentes ambientais e o desenvolvimento de sensores e metodologias analíticas (YU *et al.*, 2019; PANG *et al.*, 2020). Dentre essas aplicações, estudos recentes apresentados na literatura têm mencionado a aplicação de materiais semicondutores para a construção de sensores e biosensores (YAN, *et al.*, 2018; DAI, *et al.*, 2017). Esse tipo de sensor consiste em um tipo de dispositivo baseado nas propriedades semicondutoras de alguns materiais, onde a detecção ocorre pelo processo de transferência de elétrons fotoinduzidos na interface eletrodo/solução. Estes sensores combinam as vantagens dos sensores eletroquímicos e ópticos, tais como baixo sinal de fundo, alta sensibilidade, instrumentação simples, baixo custo, portabilidade e fácil miniaturização, pois possuem a capacidade de acoplar o processo de fotoexcitação com detecção eletroquímica (MOAKHAR *et al.*, 2017; GE *et al.*, 2019).

O mecanismo de detecção dos sensores fotoeletroquímicos baseia-se na mudança da fotocorrente, que é gerada pelas interações físicas/químicas entre analitos e os materiais semicondutores, de modo que a corrente pode ser relacionada com a concentração do analito de interesse. Desse modo, o desempenho analítico destes sensores é influenciado pelos materiais que compõe os eletrodos, haja vista que a eficiência de conversão fotoelétrica do sensor depende principalmente de materiais fotoativos imobilizados no eletrodo (DEVADOSS *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2015).

Atualmente, diversos materiais baseados em óxidos semicondutores têm sido estudados e preparados para a aplicação em sensores fotoeletroquímicos. Dentre estes, o TiO_2 é um dos semicondutores mais utilizados devido seu baixo custo, não toxicidade e estabilidade. A sua fotoatividade apresenta-se na região do ultravioleta com energia de band-gap igual a 3,2 eV (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Os sensores fotoeletroquímicos baseados no TiO_2 já foram aplicados para determinação de espécies de interesse biológico (YAN *et al.*, 2015, LI *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2020), metais pesados (MOAKHAR *et al.*, 2015) e pesticidas (CHENG *et al.*, 2019).

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver sensores fotoeletroquímicos de configuração simples baseados em TiO_2 e avaliar sua aplicabilidade para a determinação de dopamina (DOP).

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sensores fotoeletroquímicos

Nos últimos anos, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de dispositivos analíticos cada vez mais eficazes tem sido o foco de vários esforços da comunidade científica internacional. Os requisitos exigidos para novos dispositivos analíticos são precisão,

exatidão, sensibilidade e seletividade, além de baixo custo e possibilidade de adaptação para medidas em campo (STOYTCHEVA, 2011). É nesta perspectiva que os sensores químicos se apresentam como dispositivos com grande potencial para análise de grande variedade de espécies químicas e biológicas, sendo capazes de fornecer informações químicas ou físicas de um sistema, convertendo essa informação em um sinal analítico mensurável.

Sensores químicos, de modo geral, são instrumentos utilizados para medir a concentração de uma espécie química em uma amostra de interesse. São compostos basicamente por três unidades funcionais: (1) uma parte receptora que é sensível à determinada característica do sistema; (2) um transdutor cuja função é converter as informações obtidas em um sinal analítico e; (3) um amplificador de sinal responsável pela amplificação do sinal analítico de modo que possa ser analisado através do dispositivo de saída (SANTOS, 2017). Na literatura, há uma quantidade considerável de sensores baseados em diversos tipos de transdução, dentre os quais é possível mencionar classes como: sensores ópticos, sensores elétricos e sensores eletroquímicos. A Figura 1 mostra um esquema de sensor químico.

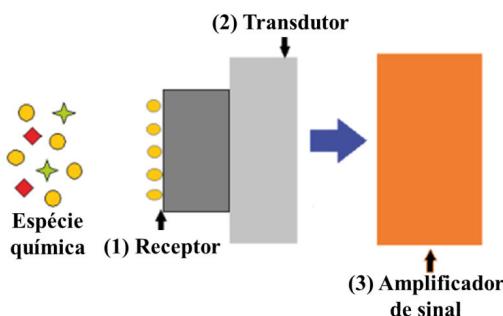


Figura 1- Representação esquemática de um sensor químico.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Além das classes mencionadas, outro importante grupo de dispositivos tem despertado o interesse da comunidade científica devido a sua alta sensibilidade, ampla faixa de linearidade, rápida detecção e excelente razão sinal/ruído (HUN *et al.*, 2017), os sensores fotoeletroquímicos. Esses consistem em um tipo de dispositivo analítico que se baseia nas propriedades semicondutoras de alguns materiais, apresentando características e vantagens dos métodos eletroquímicos tradicionais combinadas as dos métodos ópticos, aliando fotorradiação com detecção eletroquímica (LI *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2017).

A análise fotoeletroquímica é um procedimento recém desenvolvido que vem despertando interesse crescente em química analítica. Essa nova metodologia analítica apresenta vantagens, tais como: a redução do sinal de fundo não desejado, elevada

sensibilidade, possibilidade de miniaturização dos dispositivos de detecção, baixo custo, portabilidade e fácil automação (LI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015).

O mecanismo de detecção dos sensores fotoeletroquímicos baseia-se na interação entre as espécies fotoativas do semicondutor e a luz. Nesse processo, a absorção de energia luminosa por parte dos átomos ou moléculas dos semicondutores provoca a transferência de elétrons do orbital de menor energia (banda de valência – BV) para um de energia maior (banda de condução – BC), devido a frequência da luz ser igual ou maior que a energia de *band-gap* (região proibida - E_g), que é a diferença de energia entre os orbitais. Desse modo, há a formação de pares de elétron/lacunas (e^-/h^+), dando origem a um estado de excitação no semicondutor (BARD, 1980; DEVADOSS *et al.*, 2015).

Os pares (e^-/h^+) fotogerados no semicondutor irradiado por luz podem ocasionar a oxidação ou redução de uma espécie em solução, de modo que a geração de fotocorrente pode ocorrer por meio de um processo anódico ou catódico, a depender da natureza doador ou receptor da espécie em solução (WANG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2014).

O processo de geração de fotocorrente anódica na célula eletroquímica ocorre devido a oxidação de uma espécie em solução que atua como agente redutor, doando elétrons para a BV do semicondutor. Já a geração de fotocorrente catódica acontece quando uma espécie em solução atua como agente oxidante, recebendo elétrons da BC do semicondutor. Dessa forma, a concentração da espécie em solução pode ser relacionada com a fotocorrente gerada, haja vista que estas são proporcionais, sendo possível quantificar diversos tipos de analito de interesse.

O desempenho analítico de sensores fotoeletroquímicos está intimamente relacionado à eficiência de fotoconversão que depende diretamente dos materiais fotoativos imobilizados na superfície do eletrodo (DEVADOSS *et al.*, 2015). Portanto, o desenvolvimento de materiais semicondutores é uma etapa crucial para a construção dos dispositivos e sua aplicação na determinação de espécies de interesse ambiental e biológico.

2.2 Dióxido de titânio (TiO_2) empregado em sensores fotoeletroquímicos

Ao longo dos anos, um grande número de semicondutores com propriedades fotoeletroquímicas, incluindo óxidos metálicos, sulfetos metálicos e calcogenetos, têm sido extensivamente estudados (CHEN *et al.*, 2010). Dentre estes, óxidos metálicos nanoestruturados, como o dióxido de titânio (TiO_2), têm sido amplamente explorados devido às suas excelentes propriedades catalíticas, ópticas e elétricas.

O TiO_2 é um dos óxidos semicondutores mais empregados atualmente para o desenvolvimento de sensores fotoeletroquímicos devido ao seu baixo custo, abundância, boa estabilidade química e excelente atividade fotocatalítica (YAN *et al.*, 2015). Trata-se de uma substância não tóxica muito usada como pigmento branco em tintas, cosméticos,

plásticos e papéis, por exemplo, além de ser extensivamente aplicado em células solares devido à sua fotoatividade que apresenta-se na região do ultravioleta com energia de *band-gap* (E_g) que varia entre 3,2 eV e 1,9 eV, a depender da forma cristalina (HONDA; FUJISHIMA, 1972).

A morfologia, tamanho de partícula, grau de cristalinidade, fase cristalina, área superficial e porosidade são parâmetros que influenciam nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do TiO_2 . Esses parâmetros, por sua vez, são influenciados pelo tratamento térmico realizado na obtenção dos materiais e na preparação de filmes (REDDY *et al.*, 2015; LACERDA, 2018). Estudos como o de Sansiviero e Faria (2015) observaram que a presença de diferentes fases cristalinas de TiO_2 em filmes é um dos parâmetros que podem ser controlados por meio do tratamento térmico, o que indica que a composição das fases pode variar de acordo com a temperatura empregada.

Existem três formas cristalinas de TiO_2 : rutilo (tetragonal, $E_g = 3,0$ eV, 411 nm), anatase (tetragonal, $E_g = 3,2$ eV, 387 nm) e bruquita (ortorrômbica, $E_g = 1,9$ eV, 653 nm), podendo ser encontradas na forma de minerais naturais ou preparados sinteticamente. As duas primeiras formas do TiO_2 são as mais aplicadas em sistemas fotoeletroquímicos. De acordo com a literatura, o rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, no entanto, a fase anatase apresenta maior condutividade e menor recombinação dos portadores de carga sendo, portanto, mais utilizada para aplicação em células solares, se destacando também em aplicações fotoeletroquímicas (SHEN *et al.*, 2018; SALEIRO *et al.*, 2010).

Ao longo dos anos, diversos tipos de sensores fotoeletroquímicos baseados no TiO_2 com variadas configurações foram desenvolvidos e aplicados para determinação de diversos tipos de compostos químicos, como: metais pesados (MOAKHAR *et al.*, 2015), pesticidas (CHENG *et al.*, 2019) e espécies de interesse ambiental (WU; YANG; ZHAO, 2019; SU *et al.*, 2019) e biológico (YAN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019). Dentre os diversos compostos estudados na literatura por meio da utilização de sensores fotoeletroquímicos, a DOP é uma das espécies químicas que têm atraído a atenção de vários pesquisadores devido a sua importância clínica, sendo utilizada como molécula modelo no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

2.3 Cloridrato de Dopamina

A DOP ou Cloridrato de DOP, 3,4-dihidroxifeniletilamina, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2, é um neurotransmissor do grupo das catecolaminas (aminas ativas que apresentam em sua estrutura química o anel catecol), precursor metabólico da adrenalina e da noradrenalina, que atua em receptores específicos presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e nas coronárias (BRASIL, 2010). Como fármaco de uso restrito em ambiente hospitalar, a DOP é empregada como agente vasoconstritor e hipertensor, auxiliando no tratamento de diversos tipos de choque e de

hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio. Destaca-se também no tratamento de pacientes com baixos níveis de DOP como os esquizofrênicos e parkinsonianos (STANDAERT; GALANTER, 2009).

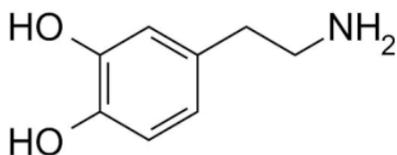


Figura 2 - Fórmula estrutural da Dopamina (DOP).

Fonte: Brasil (2010)

No Brasil o fármaco DOP é comercializado na forma de ampolas de 10 ml contendo 5 mg/mL de cloridrato de DOP (LUPETTI *et al.*, 2003) e os excipientes cloreto de sódio, bissulfito de sódio (agente antioxidante) e água purificada. O medicamento possui apresentação incolor ou levemente amarelada, haja vista que outras variações de cores não são comuns e geralmente podem indicar fotólise e oxidação do fármaco (BRASIL, 2010).

A concentração anormal de DOP no sistema nervoso central pode resultar em doenças como o Parkinson e o Alzheimer, além de distúrbios de hiperatividade e esquizofrenia. Portanto, é fundamental o desenvolvimento de um método econômico, de resposta rápida, sensível e eficiente para detecção de DOP. Diversos métodos podem ser encontrados na literatura para determinação e quantificação de DOP em amostras biológicas e formulações farmacêuticas, incluindo fluorescência (ZHAO *et al.*, 2016), quimioluminescência (ZHAO *et al.*, 2011), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-MS) (CARRERA *et al.*, 2015) e eletroforese capilar (EC) (SCHÖNING, *et al.*, 2005). No entanto, esses métodos costumam ser demorados e envolvem operação bastante complexa, além de possuir um custo elevado.

Nessa perspectiva, estudos recentes apresentados na literatura têm mencionado a utilização de sensores e biossensores fotoeletroquímicos baseados em TiO_2 para determinação de DOP, apresentando versatilidade, baixo custo, rapidez e sensibilidade comparáveis às das técnicas tradicionais.

Cai e colaboradores (2015), apresentaram um sensor fotoeletroquímico sintetizado usando a composição de nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), nanopartículas de TiO_2 e grafeno em um eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) para determinação de DOP. O sistema proposto apresentou excelente seletividade, reprodutibilidade e estabilidade, com limite de detecção de $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Gao *et al.* (2015) empregaram um sensor fotoeletroquímico baseado em TiO_2 Anatase para a determinação de DOP sob irradiação de luz visível. O sistema apresentou estabilidade aceitável, reprodutibilidade e uma ampla faixa linear. O LD calculado foi 2,0 x

10^{-8} mol L⁻¹.

Yan *et al.* (2015) utilizando fotoanodos a base de pontos quânticos de grafeno e TiO₂ para determinação de DOP em plasma humano, obteve exatidão e precisão aceitáveis com uma ampla faixa linear e baixo LD de $6,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

Neto, Silva Luz e Damos (2016) empregaram um sensor fotoeletroanalítico baseado em nanopartículas de TiO₂/Ftalocianina tetrassulfonada de cobre para detecção de DOP explorando irradiação de diodo emissor de luz, em amostras de urina. O LD obtido foi de $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Qin *et al.* (2018) utilizaram um microssensor de matriz de nanotubos fotoeletroquímicos CdSe/TiO₂ para detecção *in situ* de alta resolução de DOP em amostras de urina. O sistema obteve LD de $1,67 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Chen *et al.* (2018) propuseram um sensor fotoeletroquímico acionado por luz visível para DOP baseado em cristais fotônicos opais inversos (IOPCs) de TiO₂ tridimensional (3D) imobilizado e pontos quânticos de perovskita (PQD). O sistema foi testado em amostras de soro humano e obteve LD de $1,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Zhang *et al.* (2019) propuseram um sensor a base de nanocompósitos de ouro-TiO₂, que exibiu boa estabilidade e seletividade para a detecção de DOP em soro bovino na presença de várias interferências possíveis, obtendo um LD de $2,3 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

A maioria desses estudos apresentam a utilização de fotoanodos de TiO₂ associados ou dopados com algum outro material semicondutor, e apesar das propriedades interessantes desse semicondutor pesquisas baseadas em configurações simples de dispositivos fotoeletroquímicos ainda são escassas na literatura.

3 | OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Desenvolver um sensor fotoeletroquímico baseado no óxido semicondutor TiO₂ para determinação de DOP.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar óxidos semicondutores a base de TiO₂;
- Caracterizar os filmes semicondutores por meio das técnicas: voltametria linear, voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico do TiO₂ sobre a resposta da DOP;
- Aplicar os sensores fotoeletroquímicos para determinação de DOP.

4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

4.1.1 Solução Tampão

Como eletrólito de suporte foram empregadas duas soluções tampões em fases distintas do estudo. O primeiro empregado foi o tampão Britton-Robinson (BR) 0,04 mol L⁻¹, preparado a partir de ácido acético 0,04 mol L⁻¹, ácido bórico 0,04 mol L⁻¹ e ácido fosfórico 0,04 mol L⁻¹. Para o ajuste do pH desejado foi utilizado uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O segundo foi tampão fosfato 0,04 mol L⁻¹, preparado a partir de solução de fosfato monobásico 0,04 mol L⁻¹ + solução fosfato dibásico 0,04 mol L⁻¹.

4.1.2 Solução estoque de DOP

Para a preparação da solução estoque de DOP dissolveu-se massa suficiente do reagente em água destilada para perfazer 10 mL de solução com concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹. Todas as soluções foram preparadas e armazenadas sob refrigeração por no máximo uma semana.

4.1.3 Suspensões precursoras de TiO₂

As suspensões precursoras foram preparadas a partir de diferentes proporções de duas formas minerais de TiO₂, a saber, anatase e rutilo dissolvidas em N,N – Dimetilformamida (DMF) e Nafion® 1%. Para a preparação das suspensões estoque de TiO₂ dissolveu-se massa suficiente de TiO₂ em N,N – Dimetilformamida e Nafion® 1% para perfazer 10 mg mL⁻¹. Todas as suspensões foram obtidas por auxílio de banho ultrassônico durante 30 minutos.

4.2 Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando potenciómetro/galvanostato Autolab modelo PGSTAT204 controlado por um computador, usando o software NOVA versão 2.1. Para os experimentos fotoeletroquímicos foi empregada iluminação com um LED azul modelo M405L3 Thorlabs®, 405 nm, com potência de saída de 400 mW.

Todas as pesagens foram feitas utilizando-se uma balança analítica digital da Bioscale modelo FA2204 com precisão de $\pm 0,1$ mg. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo K39-0014PA (Kasvi®).

4.3 Preparação dos fotoanodos de TiO_2

Os fotoanodos de TiO_2 foram preparados sobre a superfície condutora das placas de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *fluorine doped tin oxide*) de resistividade $\gg 7 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Antes de preparar os fotoanodos, as placas de FTO foram submetidas à limpeza. A limpeza inicial consistiu na lavagem das placas com água, seguido pela imersão em banho de ultrassom em meio de mistura de água/detergente neutro, acetona, e água destilada, respectivamente, ambos por 30 minutos.

Foram preparados fotoanodos de TiO_2 a partir de diferentes soluções precursoras, preparadas a partir de diferentes proporções de duas formas minerais de TiO_2 , a saber, anatase e rutilo dissolvidas em N,N – Dimetilformamida e Nafion® 1%. Todas as suspensões foram obtidas por auxílio de banho ultrassônico durante 30 minutos.

A preparação dos filmes de TiO_2 propriamente dita, foi realizada por *drop-casting*, sendo adicionada uma alíquota ($20 \mu\text{L cm}^{-2}$) de suspensão precursora de TiO_2 (10 mg mL^{-1}) sobre a superfície do FTO. A Figura 3 apresenta o esquema de preparo do sensor. Após a evaporação do solvente e eventual secagem do material depositado sobre o FTO uma parte dos filmes foi reservada para eventuais experimentos com fotoanodos sem tratamento térmico (Estudo 1), e a outra parte foi levada ao forno para calcinação (Estudo 2), empregando a rampa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura desejada. Após 1 hora nessa temperatura, o sistema foi resfriado a uma taxa de $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

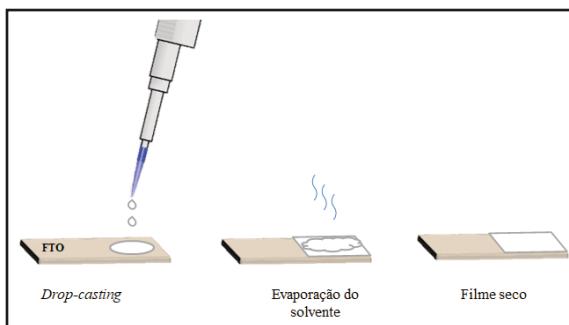


Figura 3 - Representação esquemática para obtenção do filme de TiO_2 .

Fonte: Elaborada pelos autores.

4.4 Metodologia

4.4.1 Desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos de TiO_2

Experimentos de voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL) e cronoamperometria foram empregados para avaliar o desempenho dos fotoanodos de TiO_2 . Para a montagem da célula eletroquímica foram utilizados como eletrodos de trabalho fotoanodos de FTO/ TiO_2 , preparados conforme descrito anteriormente em 4.3. Como eletrodo de referência foi usado

um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat.}, e como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina, todos acoplados a uma célula convencional com os eletrodos ligados a um potenciómetro. Todos os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados na ausência e na presença de iluminação artificial, empregando como fonte de radiação um LED azul (Thorlabs®) de 405 nm, com potência de saída de 400 mW.

4.4.2 Estudo do comportamento fotoeletroquímico dos fotoanodos de TiO₂ sem tratamento térmico na presença e ausência de Dopamina

Inicialmente, como parte do Estudo 1, foi realizado um estudo com fotoanodos de TiO₂ sintetizados a partir de diferentes proporções de duas formas minerais de TiO₂, Anatase e Rutilo e sem tratamento térmico, sendo que a secagem dos filmes foi realizada em temperatura ambiente. A Tabela 1 traz os valores das proporções de cada forma de TiO₂ usada.

Inicialmente, experimentos de voltametria cíclica na ausência e presença de iluminação em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, foram empregados para avaliar o comportamento fotoeletroquímico dos fotoanodos A, B, e C. Posteriormente, experimentos de voltametria cíclica foram novamente utilizados para avaliar o desempenho do fotoanodo com melhor performance no teste anterior, na presença e ausência de iluminação artificial (LED azul) em tampão BR e tampão Fosfato ambos a 0,04 mol L⁻¹. Após a otimização foram construídas curvas de calibração empregando a técnica de voltametria linear. As curvas analíticas em eletrólito de suporte foram construídas pela adição de alíquotas da solução padrão de DOP 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ na célula eletroquímica. Uma vez adicionada a alíquota, um voltamograma linear era obtido na presença e na ausência de iluminação. A partir das curvas de calibração foi calculado o limite de detecção.

Fotoanodo	TiO ₂ – Anatase	TiO ₂ – Rutilo
A	10 mg	0
B	5,0 mg	5,0 mg
C	0	10 mg

Tabela 1 - Proporções das misturas de TiO₂ anatase e rutilo utilizadas para síntese dos fotoanodos.

Fonte: Elaborada pelos autores.

4.4.3 Estudo do comportamento fotoeletroquímico dos fotoanodos de TiO₂ com tratamento térmico na ausência e presença de Dopamina

Em sequência, como parte do Estudo 2, foi realizado um estudo com fotoanodos de TiO₂ sintetizados a partir das diferentes proporções de duas formas minerais de TiO₂, Anatase e Rutilo (Tabela 1), dessa vez com tratamento térmico. O tratamento térmico, como descrito em 3.3 consistiu na calcinação dos filmes de TiO₂, após secagem do solvente, empregando a rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500°C. Após 1 hora nessa

temperatura, o sistema foi resfriado a uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Experimentos de voltametria cíclica na ausência e presença de iluminação e de DOP em meio tamponado com tampão BR 0,04 mol L $^{-1}$ foram empregados para avaliar o comportamento photoeletroquímico da DOP.

Posteriormente, foram realizados novos experimentos utilizando fotoanodos de FTO/TiO₂ (100% anatase) tratados em temperaturas diferentes, a saber, 100°C, 300°C e 500°C, respectivamente. Após a otimização foram construídas curvas analíticas empregando a técnica de cronoamperometria. As curvas analíticas em eletrólito de suporte foram construídas pela adição de alíquotas da solução padrão de DOP $9,95 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ na célula eletroquímica. Uma vez adicionada a alíquota, um cronoamperograma era obtido na presença e na ausência de iluminação. A partir das curvas de calibração foi calculado o limite de detecção.

5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aplicação do FTO/TiO₂ sem tratamento térmico para a detecção de Dopamina

Para avaliar o desempenho do sensor proposto, experimentos photoeletroquímicos foram realizados empregando VC na faixa de -0,1 a 1,0 V em Na₂SO₄ 0,1 mol L $^{-1}$ com velocidade de varredura de 20 mV s $^{-1}$ na ausência e presença de iluminação. A Figura 4 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os FTO/TiO₂ A (100% Anatase), B (50%/50%, m/m, anatase/rutilo) e C (100% Rutilo) de acordo com os parâmetros detalhados acima.

A partir desses experimentos foi observado a presença de fotocorrente referente a oxidação da água sobre o FTO/TiO₂. Os valores calculados de fotocorrente para os fotoanodos preparados em diferentes proporções de TiO₂ foram $6,94 \times 10^{-7}$ A (50%/50%, anatase/rutilo) (Figura 4b), $5,85 \times 10^{-7}$ A (100% Anatase) (Figura 4a) e $1,33 \times 10^{-7}$ A (100% Rutilo) (Figura 4c), respectivamente. Esses resultados indicam possivelmente sinergismo das duas fases combinadas, exercendo influência na resposta photoeletroquímica. Sobre esse efeito, Yan *et al.*, (2018) descreveram em seu trabalho que a junção de dois semicondutores com formas diferentes poderia melhorar a separação de cargas interfaciais, devido às suas posições e intervalos de borda de banda. Incorporando as formas anatase e rutilo do TiO₂, os autores relataram que houve uma supressão da recombinação de cargas de modo que a capacidade photocatalítica pudesse ser fortalecida. Assim, para a modificação do gap, a mistura do TiO₂ na forma anatase com a forma rutilo forneceu uma heterojunção na qual o segundo semicondutor (rutilo) serve como um fotossensibilizador o qual forma um campo elétrico interno através da interface que reduz a capacidade de recombinação dos pares elétrons/lacunas fotogerados.

Além do efeito descrito acima, foi possível observar também que na proporção 50/50 foi observada melhor aderência e estabilidade do filme. Em função dos resultados

obtidos, para dar sequência ao trabalho foi selecionado o fotoanodo FTO/TiO₂ B (50%/50%, anatase/rutilo).

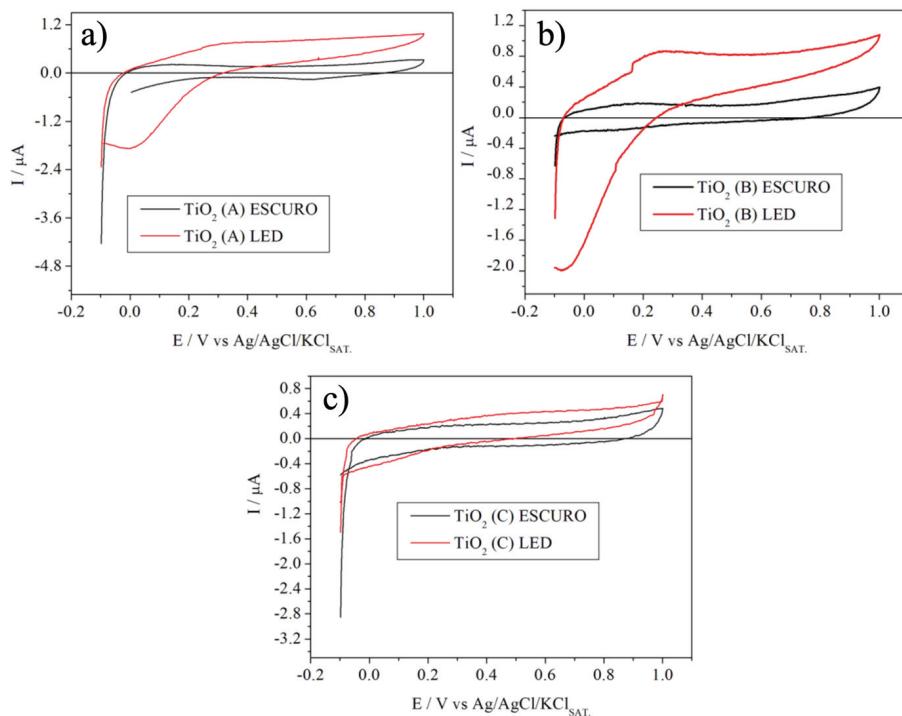


Figura 4 – Voltametrias cíclicas obtidos para os eletrodos FTO/TiO₂ com diferentes proporções de anatase/rutilo, a (100% anatase), b (50%/50%, anatase/rutilo) e c (100% rutilo), em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, na ausência e presença de iluminação.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na sequência dos estudos, experimentos de VC na faixa de -0,1 V a 1,0 V com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ em meio tamponado com tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 7,0, na presença de DOP $1,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ mostraram que na ausência de iluminação houve um processo de oxidação irreversível em torno de 0,2 V (Figura 5a). Com iluminação foi observado o mesmo processo de oxidação irreversível para a DOP, contudo, iniciando em torno de 0,15 V e com maior intensidade de corrente (Figura 5b). Esses resultados indicam que o processo de oxidação da DOP foi facilitado devido a sua reação nas lacunas fotogeradas na superfície do TiO₂ após a iluminação, e que a fotocorrente observada foi gerada por meio de um processo anódico. Isso se deve ao fato do analito servir como uma espécie doadora de elétrons ao receber energia oriunda da lâmpada LED, fazendo com que os elétrons saltem da banda de valência - BV para a banda de condução – BC deixando espaços de carga oposta à dos elétrons. Assim, ocorre a fotogeração dos pares elétrons-lacunas (bandas de valência - BV e condução BC, respectivamente) na superfície do material compósito.

Com o surgimento das lacunas na BV, as mesmas recebem elétrons da molécula de DOP promovendo um aumento da corrente anódica do sistema na presença de luz.

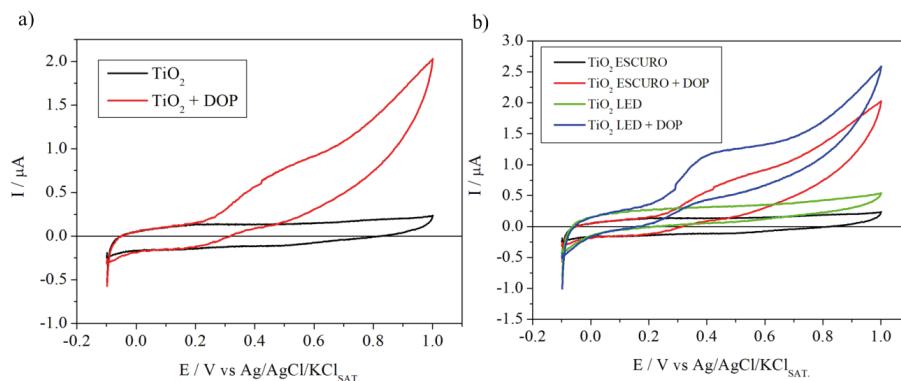


Figura 5 - Voltametrias Cíclicas obtidas para FTO/TiO₂ (50%/50%, anatase/rutile) em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, a) sem iluminação; b) sob iluminação com LED azul. Ambas na presença de DOP 1,02 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Com base nesses resultados foi realizado um estudo do eletrólito de suporte utilizando soluções tampão BR e tampão fosfato, ambos com concentração 0,04 mol L⁻¹ e pH na faixa de 7,0 – 10,0 na célula fotoeletroquímica. Neste estudo, as maiores intensidades de fotocorrente obtidas para o fotoanodo de TiO₂ foram observadas em tampão BR com pH = 7,0. Além disso, esse mesmo meio proporcionou maior intensidade de fotocorrente se comparado com o resultado obtido em tampão fosfato com pH = 7,0.

Após a otimização foi realizada a construção de uma curva analítica em eletrólito de suporte (tampão BR) com pH = 7,0 por meio da adição de alíquotas da solução padrão de DOP 9,94 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ na célula eletroquímica e empregando a técnica de VL. Uma vez adicionada uma alíquota, uma voltametria linear era obtida na presença de iluminação (LED azul). As adições sequenciais de solução padrão de DOP, com concentrações na faixa de 3,04 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ a 8,81 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ foram usadas para a construção da curva analítica.

A intensidade de fotocorrente (Δi) apresentou comportamento linear em função da concentração de DOP na faixa de 3,04 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ a 8,81 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. A curva analítica foi descrita pela equação da reta: $I = -1,10 \times 10^{-8} \pm 1,60263 \times 10^{-8} + 9,96 \times 10^{-2} \pm 3,96 \times 10^{-3}[\text{DOP}]$ com coeficiente de correlação $R = 0,99193$ ($n = 12$). A partir da curva analítica os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados. LD, por definição, é a menor concentração do analito em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente pode ser quantificada, empregando um determinado procedimento experimental. LQ é definido como a menor concentração do analito que pode ser quantitativamente determinada. As relações matemáticas empregadas para o cálculo do LD e LQ foram aquelas recomendadas pela IUPAC (MOCAK et al., 1997). As equações

podem ser vistas a seguir:

$$LD = \frac{3xS_D}{b} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10xS_D}{b} \quad (2)$$

Em que S_D é o desvio padrão da média de dez medidas do branco, e b é a inclinação da curva analítica. O limite de detecção (LD) calculado foi de $1,15 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e o limite de quantificação (LQ) de $3,82 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Como conclusões, os resultados mostraram que o sistema fotoeletroquímico baseado no FTO/TiO₂ mostrou-se promissor para o desenvolvimento de metodologias analíticas. No que se refere aos fotoanodos sem tratamento térmico o FTO/TiO₂ com proporção de 50% anatase/50% rutilo mostrou melhor desempenho por possuir aderência e resposta fotoeletroquímica e que utilizado em meio de tampão BR mostrou-se promissor para análise de DOP.

5.2 Aplicação do FTO/TiO₂ com tratamento térmico para a detecção de Dopamina

Os experimentos fotoeletroquímicos foram realizados empregando VC na faixa de -0,1 a 1,0 V em meio tamponado com tampão BR 0,04 mol L⁻¹ com 20 mV s⁻¹ na ausência e presença de iluminação. Os fotoanodos utilizados foram FTO/TiO₂ A (100% Anatase), B (50%/50%, anatase/rutilo) e C (100% Rutilo) ambos tratados termicamente empregando rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500°C. As maiores intensidades de fotocorrente foram obtidas pelo FTO/TiO₂ A (100% Anatase), que demonstrou melhor estabilidade e sensibilidade à iluminação quando comparados aos demais fotoanodos. Esse resultado condiz com o encontrado na literatura, haja vista que a fase anatase do TiO₂ é a mais opticamente ativa, devido a maior presença de vacâncias de oxigênio que garantem maior condutividade eletrônica e menor velocidade de recombinação do par elétron/buraco em relação às demais fases (SHEN *et al.*, 2018; SALEIRO *et al.*, 2010). A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os FTO/TiO₂ A (100% Anatase), de acordo com os parâmetros detalhados acima.

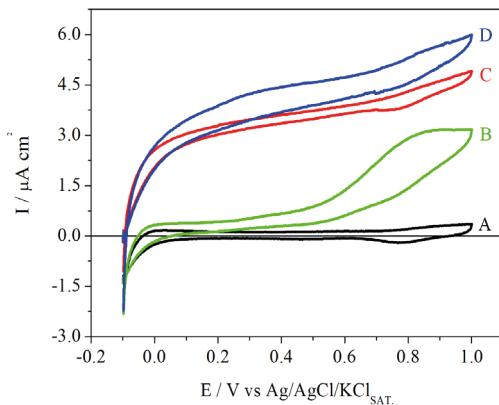


Figura 6 - Voltametrias Cíclicas obtidas para FTO/TiO₂ (100% anatase) em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, em que A: sem iluminação; B: sem iluminação + DOP $1,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; C: sob iluminação; e D: sob iluminação + DOP $1,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A partir dos experimentos de VC em tampão BR 0,04 mol L⁻¹, pH = 7,0 na ausência de iluminação foi observado o processo de oxidação irreversível da DOP sobre FTO/TiO₂ em torno do potencial 0,2 V. Contudo, com iluminação foi observado o mesmo processo de oxidação irreversível para a DOP iniciando em torno de 0,1 V e com maior intensidade de corrente. A fotocorrente calculada na ausência de DOP foi em torno de $3,17 \times 10^{-6}$ A, enquanto na presença do analito houve um aumento evidente em torno de $3,89 \times 10^{-6}$ A. Esses resultados indicam que o processo de oxidação da DOP foi facilitado devido a sua reação nas lacunas fotogeradas na superfície do TiO₂ após a iluminação, conforme o esquema demonstrado na Figura 7.

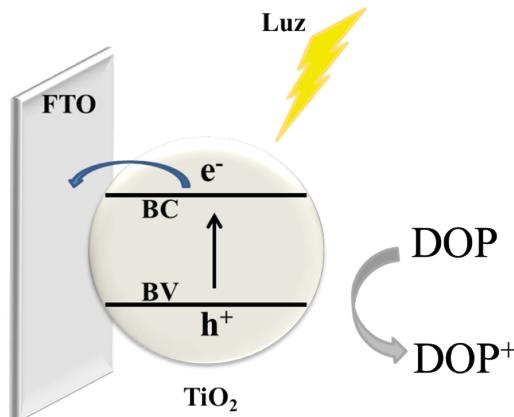


Figura 7 - Representação esquemática da oxidação da DOP sobre FTO/TiO₂ anatase sob luz visível.

Fonte: Elaborada pelos autores.

De acordo com Gao *et al.* (2015), que empregaram um sensor fotoeletroquímico baseado em TiO_2 anatase para a determinação de DOP sob irradiação de luz visível, a DOP enquanto agente redutor atuou como um doador de elétrons para capturar lacunas fotogeradas na banda de valência (BV) do TiO_2 , o que inibiu a recombinação elétron-lacuna e melhorou a resposta da fotocorrente. Além disso, a estrutura molecular da DOP permite a formação de um complexo bidentado irreversível entre os dois grupos $-\text{OH}$ e os átomos de Ti na superfície do FTO/ TiO_2 , dando origem a um complexo de transferência de cargas, no qual há transferência instantânea de elétrons dos ligantes doadores do complexo diretamente para a BC do FTO/ TiO_2 sob irradiação de luz, sem uma transição através do estado excitado. Segundo os autores, a formação deste complexo de transferência de carga pode aumentar significativamente a absorção de luz pelo TiO_2 na faixa visível e melhorar a resposta da fotocorrente.

Outro achado interessante diz respeito ao desempenho alcançado pelo sistema FTO/ TiO_2 (100% anatase) tratado termicamente quando comparado ao mesmo fotoanodo sem tratamento. Como pode ser observado na Figura 8 houve a presença de fotocorrente referente à oxidação da água sobre o FTO/ TiO_2 . As fotocorrentes calculadas sem tratamento foram $3,18 \times 10^{-6}$ A e $3,80 \times 10^{-7}$ A, respectivamente, indicando que o tratamento térmico influenciou positivamente a resposta fotoeletroquímica do fotoanodo.

Como relatado na literatura consultada, parâmetros importantes como: a morfologia, o grau de cristalinidade, a fase cristalina, a área superficial e a porosidade dos filmes de TiO_2 são influenciadas pelo tratamento térmico, e isso possui impacto nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas desse semicondutor. A anatase é uma fase metaestável e se transforma irreversivelmente para a fase rutilo (forma mais estável) após o aquecimento térmico, entretanto, esse processo não é instantâneo e costuma ocorrer em temperaturas elevadas (acima de 800 °C) (RAO *et al.*, 2016). Desse modo, os resultados obtidos com o FTO/ TiO_2 (100% anatase) tratado termicamente indicam que não houve variação de fases do óxido semicondutor com a temperatura empregada, porém pode ter ocorrido um possível aumento na cristalinidade do material e melhoria das suas propriedades fotoeletroquímicas, observou-se uma significativa melhora no desempenho fotoeletroquímico, o que explicaria o aumento da estabilidade e sensibilidade dos fotoanodos.

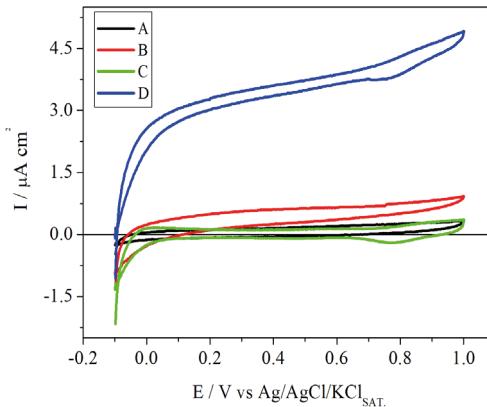


Figura 8 - Voltametrias Cílicas obtidas para FTO/TiO₂ (100% anatase) em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, em que A: TiO₂ sem calcinação (Escuro); B: TiO₂ sem calcinação (LED); C: TiO₂ calcinado (Escuro); e D: TiO₂ calcinado (LED).

Fonte: Elaborada pelos autores.

Em função dos resultados obtidos, para dar sequência ao trabalho foi selecionado o fotoanodo FTO/TiO₂ (100% anatase). Dando sequência aos estudos foram realizados novos experimentos utilizando fotoanodos de FTO/TiO₂ (100% anatase) tratados em temperaturas diferentes, a saber, 100°C, 300°C e 500°C, respectivamente. Observou-se que conforme o aumento da temperatura houve uma melhora significativa na aderência do material na superfície do FTO, com consequente aumento da estabilidade e sensibilidade do fotoanodo. O que explica o fato de que as respostas fotoeletroquímicas obtidas com o fotoanodo tratado termicamente à 500°C se mostraram mais intensas e estáveis tanto na ausência quanto na presença de DOP, como apresentado na Figura 9. Desse modo, optou-se por seguir o estudo utilizando fotoanodos tratados nessa temperatura.

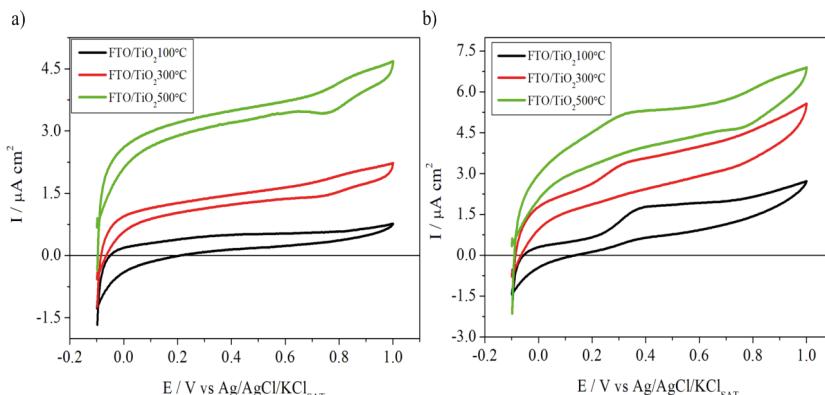


Figura 9 - Voltametrias Cílicas obtidas para FTO/TiO₂ (100% anatase) calcinados em 100°C, 300°C e 500°C em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,0, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, sob iluminação e a) ausência de DOP e b) presença de DOP 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na sequência foi realizado um estudo de pH do eletrólito de suporte empregando a técnica de cronoamperometria e utilizando soluções tampão BR com concentração 0,04 mol L⁻¹ e pH na faixa de 6,0 – 8,0 na célula fotoeletroquímica. Neste estudo, as maiores intensidades de fotocorrente obtidas para o fotoanodo de TiO₂ foram observadas em tampão BR com pH = 7,4. Selecionado o pH, experimentos de cronoamperometria foram utilizados para estudo do potencial a ser aplicado na construção das curvas de calibração. O potencial 0,4 V foi selecionado devido ao desempenho satisfatório do fotoanodo bem como a estabilidade das medidas realizadas em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,4. Resultados semelhantes já foram reportados na literatura, porém, com experimentos realizados em meio tamponado com tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ para determinação de DOP. Yan *et al.* (2015) utilizando fotoanodos a base de pontos quânticos de grafeno e TiO₂ (GQDs–TiO₂/GCE), Cai *et al.* (2015) usando fotoanodos a base de nanopartículas de TiO₂ em nanofolhas de grafeno decoradas com g-C₃N₄ (G-C₃N₄/TiO₂), Neto, Silva Luz e Damos (2016) testando um sensor baseado em nanopartículas de TiO₂/Ftalocianina tetrassulfonada de cobre, Qin *et al.* (2018) utilizando um microssensor de matriz de nanotubos fotoeletroquímicos (CdSe/TiO₂), e Zhang *et al.* (2019) com fotoanodo a base de nanocompósitos de ouro-TiO₂ relataram melhor desempenho do fotoanodo para determinação de DOP em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a pH = 7,4, sendo possível observar que a intensidade de fotocorrente aumentou conforme o aumento do pH até o valor 7,4 e, em seguida, diminuiu em pH maiores que este valor. Nesses estudos, a melhor resposta à DOP em tampão fosfato pode ser associada à alta mobilidade iônica do fosfato e íons potássio, possibilitando uma melhor transferência eletrônica entre o eletrodo e a solução. Entretanto, no presente estudo, efeito semelhante foi observado com tampão BR 0,04 mol L⁻¹, tendo em vista que os fotonodos utilizados foram sintetizados apenas com TiO₂, sem nenhum tipo de dopagem ou associação com outros materiais semicondutores.

Após a otimização foi realizada a construção de uma curva analítica em eletrólito de suporte (tampão BR) com pH = 7,4 por meio da adição de alíquotas da solução padrão de DOP $9,95 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ na célula eletroquímica e empregando a técnica de cronoamperometria. Uma vez adicionada uma alíquota, um cronoamperograma era obtida na presença de iluminação (LED azul). As adições sequenciais de solução padrão de DOP, com concentrações na faixa de $6,59 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $7,37 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ foram usadas para a construção da curva analítica (Figura 10).

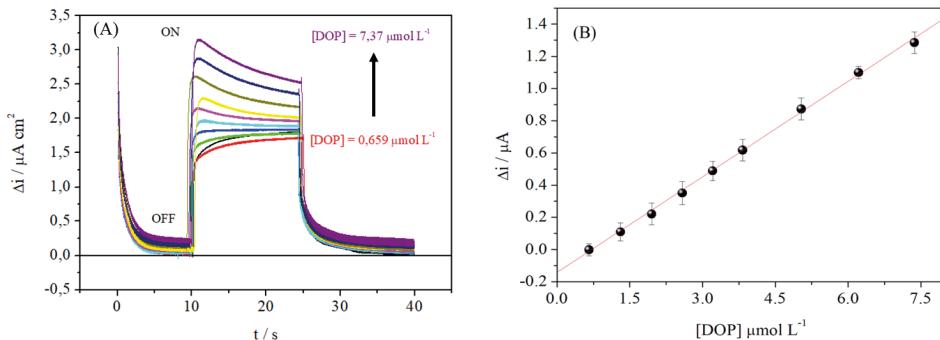


Figura 10 – (A) Chronoamperogramas para DOP em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 7,4, sobre FTO/TiO₂ com E = 0,4 V e concentrações de DOP variando de 6,59 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ a 7,37 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. (B) Curva analítica para DOP construída a partir da diferença de fotocorrente entre as medidas chronoamperométricas realizadas na ausência e na presença de diferentes concentrações de DOP.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A Figura 10 apresenta a curva analítica com os valores médios ($n = 3$) e com as respectivas barras de erro para cada ponto da curva. A intensidade de fotocorrente (Δi) apresentou comportamento linear em função da concentração de DOP na faixa trabalhada. A curva analítica foi descrita pela equação da reta: $I = -1,45 \times 10^{-7} \pm 1,16 \times 10^{-9} + 1,97 \times 10^{-1} \pm 7,62 \times 10^{-3}[\text{DOP}]$ com coeficiente de correlação $R = 0,99928$ ($n = 9$). O limite de detecção calculado foi de $2,90 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ ($0,29 \mu\text{mol L}^{-1}$) e o limite de quantificação de $9,68 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ ($0,97 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Com base nesses resultados e no valor de LD calculado o FTO/TiO₂ (100% anatase) mostrou-se promissor para o desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de DOP. O valor de LD obtido foi maior do que os resultados obtidos em alguns estudos publicados na literatura, empregando sensores fotoeletroquímicos com TiO₂ associados ou dopados com algum outro material semicondutor, como é o caso de Chen *et al.* (2018) cujo LD calculado foi de $1,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, Yan *et al.* (2015) onde o LD foi de $6,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, Cai *et al.* (2015) com LD de $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, e Zhang *et al.* (2019) que obtiveram LD de $2,3 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Todavia, o valor de LD calculado para FTO/TiO₂ (100% anatase) mostrou-se menor do que os valores publicados por Gao *et al.* (2015), onde o LD calculado foi $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, Neto, Silva Luz e Damos (2016) no qual o LD foi de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, e Qin *et al.* (2018) o qual obteve LD de $1,67 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Isso sugere que o FTO/TiO₂ desenvolvido nesse trabalho mostrou um desempenho fotoeletroquímico satisfatório em resposta a DOP, tendo como vantagens uma configuração simples e baixo custo.

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de tecnologias alternativas para determinação de espécies químicas de interesse ambiental e biológico é um dos fatores fundamentais diante da necessidade de métodos cada vez mais rápidos, eficientes e de baixo custo. Nesse contexto, os sensores fotoeletroquímicos, como relatado na literatura, têm demonstrado elevada eficiência na determinação de espécies químicas diversas, apresentando versatilidade, baixo custo, rapidez e sensibilidade comparáveis às das técnicas tradicionais.

Desse modo, o presente trabalho buscou desenvolver sensores fotoeletroquímicos de configuração simples baseados em TiO_2 para a determinação de DOP. Os fotoanodos, preparados empregando diferentes proporções de duas fases de TiO_2 (Anatase e Rutilo), apresentaram resultados satisfatórios. No Estudo 1, realizado com fotoanodos sem tratamento térmico, os resultados mostraram que sem tratamento térmico o FTO/ TiO_2 sintetizado a partir da mistura das fases na proporção de 50% anatase/50% rutilo mostrou melhor desempenho por possuir aderência e resposta fotoeletroquímica, e que utilizado em meio de tampão Br mostrou-se promissor para análise de DOP. No Estudo 2, realizado com fotoanodos tratados termicamente, o FTO/ TiO_2 100% anatase demonstrou melhor desempenho fotoeletroquímico, exibindo uma resposta fotoeletroquímica satisfatória para a determinação de DOP, evidenciada pelo aumento significativo da fotocorrente em comparação aos demais sistemas.

A otimização das condições experimentais garantiu ao sistema a obtenção de uma sensibilidade e LD satisfatórios, além de uma boa faixa linear de trabalho para a determinação do analito, sendo que os resultados obtidos foram muito próximos aos descritos na literatura, que em maioria utilizam sensores com uma configuração mais complexa, a partir da heterojunção ou dopagem com outros materiais além do TiO_2 .

Dessa forma, o sistema fotoeletroquímico baseado no FTO/ TiO_2 mostrou-se promissor para o desenvolvimento de metodologias analíticas, apresentando um desempenho significativo no que se refere ao aumento de densidade de fotocorrente em resposta ao aumento da concentração de DOP, evidenciando a potencialidade de aplicação desses fotoanodos.

AGRADECIMENTOS

UNILAB, UFCA e FUNCAP (processos BPI: BP4-0172-00150.01.00/20 e BP5-0197-00017.01.00/22).

REFERÊNCIAS

BARD, A. J. Photoelectrochemistry. **Science**, v. 207, n. 4427, p. 139-144, 1980.

Brasil. **Farmacopeia Brasileira**, volume 2. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010.

CAI, Z.; RONG, M.; ZHAO, T.; ZHAO, L.; WANG, Y.; CHEN, X. Solar-induced photoelectrochemical sensing for dopamine based on TiO_2 nanoparticles on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ decorated graphene nanosheets. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 759, p. 32–37, 2015.

CARRERA, V.; SABATER, E.; VILANOVA, E.; SOGORB, M. A. A simple and rapid HPLC–MS method for the simultaneous determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and 5-hydroxytryptamine: Application to the secretion of bovine chromaffin cell cultures. **Journal of Chromatography B**, v. 847, n. 2, p. 88-94, 2007.

CHEN, X. SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503-6570, 2010.

CHENG, W.; ZHENG Z.; YANG, J.; CHEN, M.; YAO, Q.; CHEN, Y.; GAO, W. The visible light-driven and self-powered photoelectrochemical biosensor for organophosphate pesticides detection based on nitrogen doped carbon quantum dots for the signal amplification. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 627 – 636, 2019.

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

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

GAO, P. et al. Anatase TiO_2 based photoelectrochemical sensor for the sensitive determination of dopamine under visible light irradiation. **New Journal of Chemistry**, v.39, p. 1483-1487, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4NJ01200A>>.

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

LACERDA, V. P. B. **Estudo da influência do tratamento térmico na atividade photocatalítica de semicondutores baseados nos óxidos de Titânio (IV) e Tungstênio (VI)**. 2018. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

LI, X.; YANG, Q.; HUA, H.; CHEN, L.; HE, X.; HU, C.; XI, Y. CdS/CdSe core/shell nanowall arrays for high sensitive photoelectrochemical sensors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 630, p. 94-99, 2015.

LI, X. et al. Nanostructured photoelectrochemical biosensor for highly sensitive detection of organophosphorous pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 64, p. 1- 5, 2015.

LUPETTI, K. O.; RAMOS, L. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate (*Persea americana*). **Química Nova**, 26(2), 197-201,2003.

MOCAK, J.; BOND, M.; MITCHEL, S.; SCOLLARY, G.; **Pure And Applied Chemistry**, 69, 297, 1997.

MOAKHAR, R. S.; GOH, G. K. L.; DOLATI, A.; GHORBANI, M. A novel screen-printed TiO_2 photoelectrochemical sensor for direct determination and reduction of hexavalent chromium. **Electrochemistry Communication**, v. 61, p. 110-113, 2015.

MOAKHAR, R. S.; GOH, G. K. L.; DOLATI, A.; GHORBANI, M. Sunlight-driven photoelectrochemical sensor for direct determination of hexavalent chromium based on Au decorated rutile TiO_2 nanorods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 411-418, 2017.

NETO, S. Y.; SILVALUZ, R. C.; DAMOS, F. S. Photoelectroanalytical Sensor Based on TiO_2 Nanoparticles/ Copper Tetrasulfonated Phthalocyanine for Detection of Dopamine Exploiting Light Emitting Diode Irradiation. **Electroanalysis**, v. 28, p. 2087 – 2092, 2016.

PENG, D.; LI, X.; ZHANG, L.; GONG, J. Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/ BiO ₁ nanoflake arrays. **Electrochemistry Communications**, v. 47, p. 9-12, 2014.

QIN, C.; BAI, X.; ZHANG, Y.; GAO, K. Photoelectrochemical CdSe/TiO_2 nanotube array microsensor for high-resolution in-situ detection of dopamine. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 278, p. 1-8, 2018.

RAO, M. C., RAVINDRANADH, K.; SHEKHAWAT, M. S. Structural and electrical properties of TiO_2 thin films. **Physical Review B**, v. 1728, p. 020077, 2016.

REDDY, Y. A. K. et al. Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered TiO_2 - x films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 32, p. 107-116, 2015.

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

SANTOS, T. A. D. **Detecção fotoeletroanalítica de adrenalina baseada em DNA e nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas com Bis (Etilenoditio) tetratiofulvaleno explorando luz de led**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

SANSIVERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito photocatalisador ZnO/TiO_2 . **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 55-59, 2015.

SCHÖNING, M. J.; JACOBS, M.; MUCK, A.; KNOBBE, D. T.; WANG, J.; CHATRATHI, M.; SPILLMANN, S. Amperometric PDMS/glass capillary electrophoresis-based biosensor microchip for catechol and dopamine detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 2, p. 688-694, 2005.

SHEN, Q.; SHI, X.; FAN, M.; HAN, L.; WANG, L.; FAN, Q. Highly sensitive photoelectrochemical cysteine sensor based on reduced graphene oxide/CdS:Mn nanocomposites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 759, p. 61-66, 2015.

SHEN, S.; CHEN, J.; WANG, M.; SHENG, X.; XIANGYAN, C.; FENG, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. **Progress in Materials Science**, v. 98, p. 299-385, 2018.

SHI, H.; WANG, Y.; ZHAO, G. A highly selective and picomolar level photoelectrochemical sensor for PCB 101 detection in environmental water samples. **Biosensor and Bioelectronics**, v. 81, p. 503-509, 2016.

KHAN N. A. et al. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging- pollutants-A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 122, p. 115744, 2020.

SOUZA, K. A. P. **Fotossensor amperométrico à base de laranja de acridina/tio2 para a determinação de ácido clorogênico em amostras de alimentos.** 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

SPITLER, M. T. et.al. Practical challenges in the development of photoelectrochemical solar fuels production. *Sustain Energy Fuels*, v. 4, p. 985–995, 2020.

STOYTACHEVA, M. Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides Analysis. Rijeka: InTech, 2011.

STANDAERT, D.; GALANTER, J. M. Farmacologia da neurotransmissão dopamínérgica. IN: GOLAN, D. E.; TASHJIAN, A. H.; ARMSTRONG, E. J.; ARMSTRONG, A. W. **Princípios de Farmacologia: A Base Fisiopatologia da Farmacoterapia.** 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 166-185, 2009.

SU, Y.; CHEN, D.; YANG, S.; ZHANG, S.; LIU, Y.; FANG, Y.; ZHANG , Q.; PENG, F. Photoelectrochemical detection of ultra-trace fluorine ion using TiO₂ nanorod arrays as a probe. *RSC Advances*, v. 9, p. 26712-26717, 2019.

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

WANG, P.; DAI, W.; GE, L.; YAN, M.; GE, S.; YU, J. Visible light photoelectrochemical sensor based on Au nanoparticles and molecularly imprinted poly(o-phenylenediamine)-modified TiO₂ nanotubes for specific and sensitive detection chlorpyrifos. *Analyst*, v. 138, p. 939-945, 2013.

WANG, L. et al. A novel strategy for the construction of photoelectrochemical sensors based on quantum dots and electron acceptor: The case of dopamine detection. *Electrochemistry communication*, v. 41, p. 47-50, 2014.

WANG, H.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, Q.; REN, X.; WU, D.; WEI, Q. Immunosensor for Detection of Carcinoembryonic Antigen Based on 2D TiO₂ Nanosheets and Carboxylated Graphitic Carbon Nitride. *Scientific Reports*, v. 6, p. 1 – 7, 2016.

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

WU, S.; YANG, X.; ZHAO Y. Ru(II) Bipyridyl Complex and TiO₂ Nanocomposite Based Biomolecule-free Photoelectrochemical Sensor for Highly Selective Determination of Ultra-trace Hg²⁺ in Aqueous Systems. *Chemical Research Chinese Universities*, v. 35, n.3, p. 370-376, 2019.

YAN, Y.; LIU, Q.; DU, X.; QIAN, J.; MAO, H.; WANG, K. Visible light photoelectrochemical sensor for ultrasensitive determination of dopamine based on synergistic effect of graphene quantum dots and TiO₂ nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, v. 853, p. 258-264, 2015.

YAN, B.; ZHUANG, Y.; JIANG, Y.; XU, W.; CHEN, Y.; TU, J.; WANG, X.; WU, Q. Enhanced photoelectrochemical biosensing performance from rutile nanorod/anatase nanowire junction array. *Applied Surface Science*. v. 458, p. 382-388, 2018.

ZHANG, S. et al. TiO₂-B nanorod based competitive-like non-enzymatic photoelectrochemical sensing platform for noninvasive glucose detection. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, p. 7554-7559, 2015.

ZHANG, Y.; XU, M.; GAO, P.; GAO, W.; BIAN, Z.; JIA, N. Photoelectrochemical sensing of dopamine using gold-TiO₂ nanocomposites and visible-light illumination. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 326, p. 1-8, 2019.

ZHAO, Y.; ZHAO, S.; HUANG, J.; YE, F. Quantum dot-enhanced chemiluminescence detection for simultaneous determination of dopamine and epinephrine by capillary electrophoresis. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2650-2654, 2011.

ZHAO, J.; ZHAO, L.; LAN, C.; ZHAO, S. Graphene quantum dots as effective probes for label-free fluorescence detection of dopamine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 223, p. 246-251, 2016.