



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NÉLIO INÁCIO GRAVATA INOQUE

**ELETRODOS BASEADOS EM GRAFENO OBTIDOS POR
GRAVAÇÃO A LASER: ELETROANÁLISE DE AMOSTRAS
AMBIENTAIS, BIOLÓGICAS E DE ALIMENTO**

UBERLÂNDIA

2026

NÉLIO INÁCIO GRAVATA INOQUE

**ELETRODOS BASEADOS EM GRAFENO OBTIDOS POR
GRAVAÇÃO A LASER: ELETROANÁLISE DE AMOSTRAS
AMBIENTAIS, BIOLÓGICAS E DE ALIMENTO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Doutor Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

UBERLÂNDIA

2026

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

I58
2026

Inoque, Nélio Inácio Gravata, 1989-
Eletródos baseados em grafeno obtidos por gravação a laser:
Eletróanálise de amostras ambientais, biológicas e de alimento
[recurso eletrônico] / Nélio Inácio Gravata Inoque. - 2026.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.601>

Inclui bibliografia.

1. Química. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza ,1980-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química.
III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 184, PPGQUI				
Data:	Trinta e um de julho de dois mil e vinte e seis	Hora de início:	15h	Hora de encerramento:	19h15
Matrícula do Discente:	12223QMI005				
Nome do Discente:	Nélio Inácio Gravata Inoque				
Título do Trabalho:	"Eletrodos baseados em grafeno obtidos por gravação a laser: Eletroanálise de amostras ambientais, biológicas e de alimento"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Sensores eletroquímicos de alto desempenho: novos materiais e estratégias de produção				
ODS 9	ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura: construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável, e fomentar a inovação.				

Reuniu-se em modo híbrido, presencialmente no auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones, e por webconferência, no *link*: <https://meet.google.com/vur-qoyc-vfs>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva e Ricardo Francisco Brocenschi**, da Universidade Federal de Uberlândia-IQUFU; **Rogério Valentim Gelamo**, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM); **Bruna Claudia Lourenção**, da Universidade Estadual de Minas Gerais (DET/UEMG), e **Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz**, orientador(a) do candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, **Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz**, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2026, às 19:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2026, às 19:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Francisco Brocenschi, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2026, às 19:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Cláudia Lourenção, Usuário Externo**, em 31/07/2026, às 19:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGÉRIO VALENTIM GELAMO, Usuário Externo**, em 31/07/2026, às 19:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7290912** e o código CRC **7ED94AE7**.

“Se enxerguei mais longe, foi por estar sobre os ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Dedico esta tese à minha filha, Nelmira Nélío Gravata, a fonte inesgotável de amor e a
razão maior do meu esforço.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida, pela proteção constante e pela força concedida ao longo do doutorado, permitindo-me enfrentar e superar os desafios vivenciados durante essa trajetória.

À minha família, em especial à minha esposa Palmira Massaite, pelo amor, compreensão, paciência e apoio incondicional, mesmo diante da minha ausência durante o período do doutorado.

Ao meu orientador, Professor Doutor Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, pelos valiosos conhecimentos e experiências compartilhados, pela orientação criteriosa e dedicada, pela paciência, pela generosidade na partilha de conhecimentos, pela confiança depositada e pelo constante incentivo ao longo de toda a minha trajetória de doutorado.

Ao Governo de Moçambique, em especial ao setor da Educação de Sussundenga, pela confiança, apoio e oportunidade concedida para a continuidade da minha formação acadêmica no Brasil, tornando possível a realização deste doutorado e o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu coorientador de mestrado, Dr. Lucas Vinícius de Faria, e ao Dr. Afonso Filipe João, pelo incentivo para a realização do doutorado e pelo apoio prestado nos momentos iniciais do meu mestrado, o que contribuiu significativamente para minha rápida adaptação ao grupo do Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica (NUPE).

Ao Professor Doutor Eduardo Mathias Richter, pelo apoio científico prestado, pela disponibilidade em esclarecer dúvidas e discutir questões de pesquisa, e pela ajuda na superação dos desafios encontrados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Às pós-doutorandas Diele Aparecida Gouveia Araújo e Raquel Gomes Rocha, pelos valiosos ensinamentos compartilhados, pela disponibilidade na construção do conhecimento e por todo o apoio e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho, contribuindo significativamente para o meu crescimento acadêmico e científico.

Aos professores do IQ-UFU — André Luís dos Santos, Regina Massako Takeuchi, Raquel Maria Ferreira de Sousa, Edson Nossol, Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Djenaine De Souza, Anizio Marcio de Faria e Sidnei Gonçalves da Silva — pelos ensinamentos e experiências transmitidos, que contribuíram significativamente para o meu crescimento científico e profissional.

À Mayta e Zeila, secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química, pela atenção, colaboração e prontidão na disponibilização de informações e no suporte prestado ao longo desta trajetória acadêmica.

À Direção da Escola Secundária de Sussundenga, pelo apoio e pelos constantes incentivos concedidos ao longo desta trajetória acadêmica.

À colega Michele Verena Conceição Oliveira da Silva, pela colaboração científica e pelo apoio prestado ao longo do meu doutorado, que contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento e a execução dos trabalhos realizados.

Aos demais colegas do NUPE — Amanda, Ana Paula, David, Isabella, Thiago Costa, Tiago Matias, Mayane, Gilvana, Mariana, Maria, Ana Clara, Dianderson, Anastácio Boane, Caio, e Marina, pelas valiosas contribuições, pela convivência harmoniosa, pela dedicação e pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos conterrâneos Alegre Cadeado, Carlos Alface, Baltazar Siteo, Olavo Deniasse, Sabrina Bento, Amals da Graça, Calton Dinis, Dário Jane, Elina Langa e Mateus Tomás, pelo encorajamento, pela amizade e pelo apoio moral ao longo desta caminhada acadêmica.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação intelectual, acadêmica e pessoal, meus sinceros agradecimentos.

Às agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro fundamental para a realização deste trabalho, a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da UFU pelas análises microscópicas, espectroscópicas e cromatográficas disponibilizadas.

RESUMO

A gravação a laser tem se destacado como uma técnica promissora para a fabricação rápida, simples e de baixo custo de sensores eletroquímicos. Nesta tese, eletrodos de grafeno induzido por laser (LIG) foram fabricados por meio da gravação direta de poliimida utilizando um laser de CO₂, visando ao desenvolvimento de métodos eletroquímicos para aplicações em amostras de alimentos, ambientais e biológicas. Para esse fim, o trabalho foi conduzido em três etapas. Inicialmente, empregando eletrodos de LIG não modificados, foi desenvolvido um método para a determinação da capacidade antioxidante total (CAT) em amostras de chá por meio da quantificação do consumo do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), utilizando análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica. O método apresentou faixa linear de 2 a 900 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limite de detecção (LD) de 0,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e elevada precisão (desvio padrão relativo, RSD < 4,0%). A CAT das amostras seguiu a ordem: chá misto < chá preto < chá verde < chá verde com hibisco, em concordância com o método espectrofotométrico convencional. Em uma segunda etapa, a aplicabilidade desses dispositivos não modificados foi estendida para a determinação de cloranfenicol em amostras de mel por voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial (AdSDPV). Esse método apresentou linearidade na faixa de 10 a 160 $\mu\text{mol L}^{-1}$, LD de 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e valores de recuperação entre 86% e 109%. Por fim, demonstrou-se, de forma inédita, que a aplicação de apenas 3,0 μL de dimetilsulfóxido (DMSO) sobre a superfície dos eletrodos de LIG promove um aumento significativo da atividade eletroquímica do material. As caracterizações físico-químicas e eletroquímicas revelaram alterações na composição química, na estrutura e na morfologia superficial do LIG, incluindo aumento da concentração de grupos funcionais oxigenados, reorganização estrutural com favorecimento à formação de domínios grafíticos, aumento da hidrofiliabilidade, incremento da rugosidade superficial e redução da resistência à transferência de carga. Com base nessa estratégia de modificação superficial, foi desenvolvido um método para a determinação de sulfanilamida em amostras de água e urina sintética utilizando voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (DPCSV). O método apresentou resposta linear na faixa de 0,3 a 9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, LD de 0,09 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e valores de recuperação entre 90% e 104%. De modo geral, os resultados atestam que os eletrodos baseados em LIG constituem uma plataforma analítica versátil, eficiente e de baixo custo. Adicionalmente, o tratamento superficial com DMSO mostrou-se uma estratégia simples e eficaz para aprimorar o desempenho eletroquímico do LIG, ampliando seu potencial para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Palavras-chave: grafeno induzido por laser; poliimida; dimetilsulfóxido; capacidade antioxidante; antibióticos.

ABSTRACT

Laser engraving has emerged as a promising technique for the rapid, simple, and low-cost fabrication of electrochemical sensors. In this thesis, laser-induced graphene (LIG) electrodes were fabricated through the direct engraving of polyimide using a CO₂ laser, aiming at the development of electrochemical methods for applications in food, environmental, and biological samples. To achieve this goal, the work was conducted in three stages. Initially, using unmodified LIG electrodes, a method was developed for the determination of total antioxidant capacity (TAC) in tea samples through the quantification of the consumption of the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical, employing batch injection analysis (BIA) with amperometric detection. The method exhibited a linear range from 2 to 900 $\mu\text{mol L}^{-1}$, a limit of detection (LOD) of 0.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and high precision (relative standard deviation, RSD < 4.0%). The TAC of the samples followed the order: mixed tea < black tea < green tea < green tea with hibiscus, in agreement with the conventional spectrophotometric method. In a second stage, the applicability of these unmodified devices was extended to the determination of chloramphenicol in honey samples by adsorptive stripping differential pulse voltammetry (AdSDPV). This method showed linearity in the range of 10 to 160 $\mu\text{mol L}^{-1}$, an LOD of 1.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and recovery values ranging from 86% to 109%. Finally, it was demonstrated, for the first time, that the application of only 3.0 μL of dimethyl sulfoxide (DMSO) onto the surface of LIG electrodes significantly enhances the electrochemical activity of the material. Physicochemical and electrochemical characterizations revealed changes in the chemical composition, structure, and surface morphology of LIG, including an increased concentration of oxygen-containing functional groups, structural reorganization favoring the formation of graphitic domains, enhanced hydrophilicity, increased surface roughness, and reduced charge-transfer resistance. Based on this surface modification strategy, a method was developed for the determination of sulfanilamide in water and synthetic urine samples using differential pulse cathodic stripping voltammetry (DPCSV). The method exhibited a linear response in the range of 0.3 to 9.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, an LOD of 0.09 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and recovery values ranging from 90% to 104%. Overall, the results demonstrate that LIG-based electrodes constitute a versatile, efficient, and low-cost analytical platform. Furthermore, surface treatment with DMSO proved to be a simple and effective strategy for enhancing the electrochemical performance of LIG, thereby expanding its potential for the development of electrochemical sensors.

Keywords: laser-induced graphene; polyimide; dimethyl sulfoxide; antioxidant capacity; antibiotics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos principais componentes de um sensor químico....	28
Figura 2 – Exemplos de alótropos de carbono.	31
Figura 3 - Principais métodos de fabricação de grafeno.	33
Figura 4 – Estruturas de unidade repetitiva poliimida e polieterimida.....	37
Figura 5 - Mecanismo de reação entre radicais livres de DPPH e compostos fenólicos.....	45
Figura 6 – Estrutura química do cloranfenicol.	47
Figura 7 – Estrutura química da sulfanilamida.....	49
Figura 8 - Representação esquemática da preparação, fabricação e modificação dos eletrodos de LIG, bem como sua integração na célula eletroquímica. (A) Corte e limpeza da folha de poliimida; (B) Posicionamento da folha de poliimida na mesa de gravação a laser de CO ₂ ; (C) ilustração do processo de gravação a laser utilizado para produzir os eletrodos; (D) modificação por drop-casting, na qual 3 µL de solvente são aplicados sobre a superfície do LIG; (E) secagem dos eletrodos à temperatura ambiente; (F) fixação de fita de cobre aos eletrodos de LIG para garantir adequado contato elétrico com o potenciostato; (G) posicionamento do eletrodo de LIG modificado na base da célula eletroquímica impressa em 3D, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência Ag AgCl KCl _(sat.) inseridos pela parte superior da célula.	54
Figura 9 – Células eletroquímicas impressas em 3D: (A) célula BIA para detecção amperométrica e (B) célula convencional usada para medidas voltamétricas.	57
Figura 10 - (A) Voltamogramas cíclicos (VC) registrados na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo não modificado e eletrodos modificados com solventes; (B) correntes anódicas (<i>I_a</i> , barra preta) e catódicas (<i>-I_c</i> , barra vermelha) extraídas dos dados apresentados na Figura 10A. Condições de CV: Incremento de potencial = 5 mV; velocidade de varredura = 50 mV s ⁻¹	65
Figura 11 - (A) Voltamogramas cíclicos registrados na presença de 1 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , em solução de KCl 0,10 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo não modificado (sem DMSO, linha preta) e eletrodos de LIG modificados com DMSO (diferentes volumes variando de 1 a 7 µL); (B) correntes anódicas (<i>I_a</i> , barra preta) e catódicas (<i>-I_c</i> , barra vermelha) extraídas dos dados apresentados na Figura 11A. Condições de CV: Incremento de potencial = 5 mV; velocidade de varredura = 50 mV s ⁻¹	66
Figura 12 - (A) Voltamogramas cíclicos (CV) obtidos a partir de varreduras sucessivas (n = 100), na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo LIG-DMSO; (B) variação da corrente de pico das respostas catódicas (quadrados) e	

anódicas (círculos). Condições de CV: incremento de potencial = 5 mV; velocidade de varredura = 50 mV s ⁻¹	67
Figura 13-Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} (1,0 mmol L ⁻¹) em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ , em diferentes velocidades de varredura (10–100 mV s ⁻¹), utilizando (A) eletrodo não modificado e (B) eletrodo modificado; (C) e (D) gráficos das correntes de pico anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.	68
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos (VC) registrados entre 10 e 30 mV s ⁻¹ nos eletrodos (A) não modificado e (B) DMSO-LIG. As medidas de VC foram realizadas em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ , no intervalo de potencial de 0,0 a +0,3 V vs. Ag AgCl KCl (sat.). (C) Dados de capacitância: gráficos da densidade de corrente (j), medida a +0,15 V (vs. Ag AgCl KCl(sat.)), em função da velocidade de varredura, para os eletrodos não modificado e modificado, visando à determinação do valor de Cdl.	70
Figura 15 - Diagrama de EIS obtido na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ , aplicando-se um potencial constante de +0,22 V vs. Ag AgCl KCl (sat), na faixa de frequência de 50.000 Hz a 0,1 Hz.....	71
Figura 16 – Imagens de MEV obtidas para as amostras: (A e D) folha de poliimida, (B e E) eletrodo de LIG não tratado, e (C e F) superfície do eletrodo tratada com DMSO.	72
Figura 17 - Espectros de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) das superfícies dos eletrodos: (A) eletrodo de LIG não modificado; (B) eletrodo de LIG após tratamento com DMSO.....	74
Figura 18 – Imagens de ângulo de contato de (A) eletrodo de LIG não modificado e de eletrodos de LIG modificados com (B) etanol, (C) metanol, (D) acetonitrila, (E) DMF e (F) DMSO. ..	75
Figura 19 - Espectros Raman do filme de poliimida (A), do eletrodo de LIG não modificado (B) e do eletrodo de LIG modificado com DMSO (C).....	76
Figura 20 – Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS): espectros do tipo <i>survey</i> para os eletrodos (A) não modificado e (D) modificado com DMSO; espectros de alta resolução do C 1s para (B) LIG não modificado e (E) LIG tratado com DMSO; espectros de alta resolução do O 1s para (C) LIG puro e (F) eletrodo tratado com DMSO.	78
Figura 21 - Isotermas de adsorção–dessorção de nitrogênio (N ₂), obtidas pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), para eletrodos de LIG: (A) LIG não modificado; (B) LIG tratado com DMSO.....	80
Figura 22- Imagens tridimensionais de superfície obtidas por AFM dos eletrodos de LIG: (A) LIG não modificado (Sa = 266,2 nm) e (B) LIG-DMSO (Sa = 429,5 nm).....	80

Figura 23 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrodos: LIG não modificado (linha preta) e LIG tratado com DMSO (linha vermelha). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° .	81
Figura 24 - Ilustração esquemática da modificação morfológica da superfície do eletrodo de LIG antes (não modificado) e após o tratamento com DMSO (eletrodo tratado com DMSO).	82
Figura 25 -Voltamograma cíclico para $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ DPPH em solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) contendo 60 % de etanol; Condições de CV: velocidade de varredura, 50 mV s^{-1} e incremento de potencial, 5 mV .	84
Figura 26 - (A) Voltamogramas cíclicos para DPPH ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (faixa de pH 4,0 -5,8) contendo 60% de etanol; Relação pH e (B) potencial de pico (E_p) e (C) corrente de pico (I_p).	86
Figura 27 - (A) Registros de CV para DPPH ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo etanol (10-70%); (B) Influência da quantidade de etanol sobre a corrente de pico (I_p).	86
Figura 28 - (A) Amperogramas obtidos a partir de 3 injeções sucessivas de DPPH $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Voltamograma hidrodinâmico obtido a partir de valores de corrente de pico (média das 3 injeções) em função do potencial aplicado. Eletrólito: solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol. Condições: volume injetado = $100 \mu\text{L}$ e velocidade de injeção = $200 \mu\text{L s}^{-1}$; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$.	87
Figura 29 - (A) Registros de BIA-AD obtidos a partir de 3 injeções sucessivas de DPPH $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em função do volume injetado: (a) 20; (b) 40; (c) 60; (d) 80 ; (e) 100; (f) 150; (g) 200 e (h) $300 \mu\text{L}$. (B) influência do volume injetado sobre a corrente de pico (I_p) de DPPH. Eletrólito: solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol. Condições: potencial aplicado = $-0,1 \text{ V}$ e velocidade de injeção = $200 \mu\text{L s}^{-1}$; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$.	88
Figura 30 - (A) Respostas amperométricas obtidas a partir de 3 injeções sucessivas de DPPH $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em função da velocidade de injeção(a) 19,5 (b) 34,5; (c) 50,0; (d) 83,3; (e) 166,0; (f) 200,0; (g) 227,0 e (h) $299,0 \mu\text{L s}^{-1}$. (B) influência da velocidade de injeção sobre a corrente de pico (I_p) de DPPH. Eletrólito: solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol. Condições: potencial aplicado, $-0,1 \text{ V}$; volume injetado, $80 \mu\text{L}$; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$.	88
Figura 31 - (A) Respostas BIA-AD para injeções triplicadas de soluções de DPPH (a) 2,0; (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 20,0; (e) 40,0; (f) 80,0; (g) 100,0; (h) 150,0; (i) 300,0; (j) 600,0 e (k) 900,0	

$\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão acetato ($0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol e (B) curva de calibração correspondente; Condições otimizadas: Tabela 4.	89
Figura 32 - (A) Respostas BIA-AD para injeções em triplica de soluções de DPPH com diferentes concentrações: (a) 5,0; (b) 10,0; (c) 20,0; (d) 40,0; (e) 80,0; (f) 100,0 e (g) 150,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo etanol (1:1) e (B) Respectivas curvas de calibração: concentrações crescente e decrescente de DPPH. Condições otimizadas; intervalo de tempo = 0,2 s	90
Figura 33 – Amperogramas obtidos por injeções sucessivas (n = 10) uma solução de DPPH contendo: (A) 20; (B) 40 e (C) 120 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0). Condições experimentais: Tabela 4.....	91
Figura 34 - (A) Respostas BIA-AD para cinética de reação entre DPPH $87,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e três antioxidantes: (A) AG $10 \mu\text{mol L}^{-1}$; (B) Quercetina $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) AC $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ monitorada por 40 minutos. Inseridos: consumo de DPPH em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tabela 4.....	92
Figura 35 - Sinais transientes obtidos após as injeções de soluções contendo (a) DPPH $87,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b-h) mistura de DPPH ($87,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) com antioxidantes (A) AG ($1,5 - 15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e (B) quercetina ($1,5 - 12,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). Gráficos inseridos: Consumo de DPPH em função da concentração de antioxidante; Condições experimentais: Tabela 4; intervalo de tempo = 0,2 s; tempo de reação = 30 minutos.	93
Figura 36 – Respostas amperométricas obtidas após injeções em triplicata no sistema BIA de soluções contendo (a) DPPH $34,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e (b – h) uma mistura de DPPH $34,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e amostras de chá: (A) Chá preto ($1,5 - 18,0 \mu\text{g mL}^{-1}$); (B) chá verde ($0,75 - 13,5 \mu\text{g mL}^{-1}$); (C) chá misto ($15,0 - 82,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) e (D) chá verde de hibisco ($0,75 - 12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$); intervalo de tempo = 0,2 s; tempo de reação = 30 minutos.	94
Figura 37 - Registros de voltametria cíclica obtidos para $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de CAP utilizando eletrodo de LIG não modificado: (A) primeira varredura (linha sólida vermelha) e segunda varredura (linha sólida azul); Condições de varredura: $E_{\text{inicial}} = 0,0 \text{ V}$; $E_1 = 1,0 \text{ V}$; $E_2 = -0,8 \text{ V}$; velocidade de varredura = 50 mV s^{-1}	99
Figura 38 - (A) Voltamogramas cíclicos para $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de CAP (velocidade de varredura variando de 10 a 100 mV s^{-1}) em solução tampão BR de ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0). As linhas tracejadas em A correspondem ao branco. Gráficos da corrente de pico catódica (Red1) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (B) e $\log I$ versus $\log v$ (C) e respectivos ajustes lineares. (A1) e (B1) Gráficos inseridos: relação entre E_p e $\log v$	101
Figura 39 - Representação esquemática dos processos eletroquímicos para CAP.....	102

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de CAP (0,5 mmol L ⁻¹) em meio de tampão BR 0,12 mol L ⁻¹ , com valores de pH na faixa de 2 a 10; (B) Relação entre o potencial de pico (<i>E_p</i>) e o pH e (C e D) Relação entre a corrente de pico (<i>I_p</i>) e o pH. Condições experimentais: velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ e incremento de potencial: 5 mV.	103
Figura 41- (A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados para CAP 50 µmol L ⁻¹ em solução BR (0,12 mol L ⁻¹ , pH 2,0) em função de tempo de acumulação. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento do tempo de acumulação. Condições: incremento de potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 60 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.	104
Figura 42- (A) Registros de voltamogramas DPV obtidas para 50,0 µmol L ⁻¹ em solução BR (0,12 mol L ⁻¹ , pH 2,0) em função de incremento de potencial. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento do incremento de potencial. Condições: tempo de acumulação, 30 s; amplitude de pulso, 60 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.	105
Figura 43 - (A) Registros de DPV obtidos para 50,0 µmol L ⁻¹ em solução BR (0,12 mol L ⁻¹ , pH 2,0) em função de amplitude de pulso. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento de amplitude de pulso. Condições: tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 5 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.	105
Figura 44- (A) Respostas de DPV obtidas para 50,0 µmol L ⁻¹ em solução BR (0,12 mol L ⁻¹ , pH 2,0) em função de tempo de pulso. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento do tempo de pulso. Condições: tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 80 mV e tempo de intervalo, 0,5 s.	106
Figura 45- (A) Respostas de DPV (n = 3) para o CAP (10,0 – 320,0 µmol L ⁻¹) e (B) Respectiva curva de calibração.	107
Figura 46 - Dados de repetibilidade obtidos a partir de varreduras sucessivas (n = 10) para solução de CAP contendo: (A) 20; (B) 50 e (C) 100 µmol L ⁻¹ ; Condições otimizadas na Tabela 7.	108
Figura 47 - Dados de reprodutibilidade obtidos a partir de varreduras sucessivas (n = 10) para solução de CAP contendo 50 µmol L ⁻¹ em três eletrodos diferentes. Condições instrumentais de DPV descrita na Tabela 6.	109
Figura 48- Efeito da presença de espécies interferentes concomitantes (A) AMX, (B) SFL, (C) SFZ e (D) TET na resposta eletroquímica do CAP (proporção de concentração de CAP /	

espécies interferentes de 1:1): medições de DPV sob condições otimizadas. (E) Variação da intensidade de corrente de pico para CAP na presença de espécies interferentes.	110
Figura 49 - Voltamogramas de DPV com linha de base corrigida obtidos (n=3) para a detecção de CAP em amostra de mel fortificada com solução padrão resultando em concentrações finais na célula de 20 (A), 50 (B) e 100 (C) $\mu\text{mol L}^{-1}$, seguida por três adições de soluções padrão. As respectivas curvas de adição padrão estão do seu conjunto de voltamogramas. As primeiras varreduras (tracejado) mostram o branco; a 2ª varredura corresponde à amostra fortificada; 3ª, 4ª e 5ª varreduras representam a adição da solução padrão de CAP. Condições experimentais: Tabela 8.	111
Figura 50 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 1,0 mmol L^{-1} de diferentes analitos em solução tampão BR (pH = 6,0) 0,12 mol L^{-1} : (A) SFL, (B) Cloranfenicol, (C) Sulfametoxazol, (D) Ácido ascórbico, (E) Tetraciclina, (F) Amoxicilina e (G) Ciprofloxacina, antes (linha preta) e após (linha vermelha) a modificação do eletrodo com DMSO. Condições de CV: velocidade de varredura, 50 mV s^{-1} e incremento de potencial, 5 mV.	115
Figura 51 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SFL (1,0 mmol L^{-1}) em solução tampão BR 0,12 mol L^{-1} (faixa de pH de 2,0 até 12,0). (B) Influência de pH sobre correntes de pico (I_p). Condições experimentais: incremento de potencial, 5 mV e velocidade de varredura, 50 mV s^{-1}	117
Figura 52 – Registros voltamétricos cíclicos obtidos para 1 mmol L^{-1} SFL (linha sólida vermelha: primeira varredura; linha sólida azul: segunda varredura) utilizando eletrodo LIG-DMSO em 0,12 mol L^{-1} Solução tampão BR (pH 7,0). Linhas tracejadas correspondem a branco; Condições de CV: incremento de potencial, 5 mV e velocidade de varredura, 50 mV s^{-1}	118
Figura 53 – Mecanismo proposto para a reação eletroquímica da SFL.	119
Figura 54 – Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR (0,12 mol L^{-1} , pH 7,0) em função de potencial aplicado. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do potencial aplicado. Condições DPV: tempo de acumulação, 20 s; incremento de potencial, 5mV; amplitude de pulso, 50 mV, tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.	120
Figura 55 – Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR (0,12 mol L^{-1} , pH 7,0) em função do tempo de acumulação. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do tempo de acumulação. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; incremento de	

potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 50 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s..... 120

Figura 56 - Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) em função de incremento de potencial. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do incremento potencial. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; tempo de acumulação, 30 s; amplitude de pulso, 50 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s..... 121

Figura 57 - Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) em função de amplitude de pulso. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função de amplitude de pulso. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 6 mV; tempo de pulso, 20 ms; tempo e tempo de intervalo, 0,5 s. 122

Figura 58 - Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) em função do tempo de pulso. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do tempo de pulso. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 6 mV; amplitude de pulso, 80 mV; tempo de intervalo, 0,5 s..... 122

Figura 59 - Respostas da DPV ($n=3$) para concentrações crescentes de SFL na superfície de (A) eletrodo não modificado ($1,0 - 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), (B) LIG-DMSO ($0,3 - 30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e (C) respectivas curvas de calibração. Condições experimentais otimizadas estão sumarizadas na Tabela 12. 124

Figura 60 – Dados de repetibilidade obtidos a partir de varreduras sucessivas de DPV ($n = 10$) para soluções de SFL contendo: (A) 2,0; (B) 5,0 e (C) $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. (D) Correntes de pico em função de varreduras para os experimentos realizados na presença de 2 (quadrados), 5 (círculos) e $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (triângulos). As condições otimizadas de DPV estão listadas na Tabela 12. 125

Figura 61 – Precisão inter-eletrodo avaliada a partir de varreduras sucessivas de DPV ($n = 3$) de uma solução de SFL a $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando três eletrodos preparados de forma independente (diferentes lotes): (A) eletrodo nº 1, (B) eletrodo nº 2 e (C) eletrodo nº 3. (D) Gráfico de barras da corrente de pico média ($n = 3$) para cada eletrodo, com as respectivas barras de erro (em vermelho). O valor do desvio-padrão relativo (RSD) obtido para os três eletrodos também é apresentado. As condições experimentais estão descritas na Tabela 12. 126

Figura 62 - Resposta eletroquímica obtida para o sensor proposto na presença de (A) $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, e (B) $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ SFL na primeira (linha preta) e segunda (linha vermelha) medidas, com

o objetivo de avaliar a histerese do sensor; e (C) Respectivos valores de corrente de pico (I_p). O experimento foi conduzido registrando-se inicialmente o sinal a $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, seguido de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, e posteriormente na ordem inversa ($4,0$ e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). As condições de DPV estão descritas na Tabela 11.....	127
Figura 63 - Registros de DPV para SFL em solução tampão BR (pH 7,0): utilizando o (A) GCE ($1,0 - 12,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) sob condições experimentais otimizadas, resumidas na Tabela 11, e (B) Respectiva curva de calibração; (C) voltamogramas de DPV para SFL ($2 \mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando eletrodo de LIG tratado com DMSO (linha sólida vermelha) e GCE (linha sólida azul); (D) Relação entre densidade de corrente e concentração de SFL obtida utilizando ambos os eletrodos.	128
Figura 64 - Voltamogramas de DPV com linha de base corrigida obtidos para $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL e para a mistura equimolar ($5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) de SFL e interferentes: (A) Cu^{2+} ; (B) CIP; (C) TC; (D) K^+ ; (E) AMX; (F) CAP; (G) Cd^{2+} ; (H) PAR; (I) Cl^- ; (J) Mg^{2+} ; (K) NO_3^- ; (L) Ca^{2+} ; (M) SFZ, sob condições instrumentais de DPV otimizadas (Tabela 12) e (N) Efeito de espécies interferentes concomitantes na resposta eletroquímica de SFL (razão de concentração 1:1 entre SFL e a espécie interferente).	130
Figura 65 - Respostas de DPV com linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de água de torneira fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As curvas de calibração correspondentes são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. Não foi necessária diluição da amostra. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 11.....	131
Figura 66 - Respostas de DPV linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de água potável fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As respectivas curvas de calibração são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. Não foi necessária diluição da amostra. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 12.	132
Figura 67 - Respostas de DPV com linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de água de rio fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As curvas de calibração correspondentes são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a	

primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. A amostra foi diluída 4 vezes no eletrólito suporte. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 12.

..... 133

Figura 68 - Respostas de DPV com linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de urina sintética fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As curvas de calibração correspondentes são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. A amostra foi diluída 10 vezes no eletrólito suporte. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 11.

..... 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Aplicações eletroanalíticas de eletrodos de LIG em amostras ambientais, biológicas e de alimentos.	43
Tabela 2- Especificações dos reagentes utilizados no preparo de soluções e amostras para a realização dos experimentos.	51
Tabela 3 - Componentes deconvoluídos do espectro C1s obtido por XPS	79
Tabela 4 - Parâmetros BIA-AD para determinação de DPPH.....	89
Tabela 5 - Características analíticas do método BIA-AD para detecção de DPPH.	91
Tabela 6- Determinação da capacidade antioxidante total em amostras de chá (valores médios e incertezas). CE_{50} em $\mu\text{g mL}^{-1}$	95
Tabela 7 - Comparação do método proposto com outros métodos eletroanalíticos disponíveis na literatura para a determinação da capacidade antioxidante por meio da neutralização do radical DPPH.	97
Tabela 8 - Seleção de parâmetros de AdSDPV para determinação de CAP.	106
Tabela 9 - Características analíticas do método AdSDPV para detecção de CAP.....	109
Tabela 10 - Resultados obtidos em experimentos de recuperação com amostra de mel fortificada com CAP ($n = 3$). Os valores de concentração a correspondem à quantidade de CAP na célula eletroquímica.	112
Tabela 11- Comparação de alguns parâmetros analíticos do método proposto com outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura para a detecção de CAP.	113
Tabela 12 - Otimização das condições experimentais para a determinação de SFL por DPCSV.	123
Tabela 13 - Parâmetros analíticos de DPCSV para a detecção de SFL utilizando os eletrodos de LIG não modificado e tratados com DMSO.....	124
Tabela 14 - Comparação entre as características analíticas obtidas utilizando eletrodo de carbono vítreo (GCE) e LIG tratado com DMSO, empregando a técnica de DPV e as condições otimizadas descritas na Tabela 12. Esses valores foram normalizados utilizando a área geométrica de cada eletrodo.	128
Tabela 15 - Concentrações e valores de recuperação obtidos para a análise de amostras de urina sintética e água ($n = 3$).	135
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de recuperação por adição padrão e comparação estatística (valores de t e F ao nível de confiança de 95%) obtidos para o método eletroquímico proposto	

e o método espectrofotométrico de referência em amostras de água de torneira, água potável, água de rio e urina sintética (n = 3).	136
Tabela 17 - Comparação do método proposto com outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura para a detecção de SFL.	138

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de força atômica (do inglês, <i>atomic force microscopy</i>)
A_{ele}	Área eletroativa
A_{geo}	Área geométrica
AdSDPV	voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial (do inglês <i>adsorptive stripping differential pulse voltammetry</i>)
AMX	Amoxicilina
BET	Modelo de Brunauer–Emmett–Teller
BIA	Análise por injeção em batelada (do inglês, <i>batch injection analysis</i>)
BIA-AD	Análise por injeção em batelada com detecção amperométrica (do inglês, <i>batch injection analysis with amperometric detection</i>)
BR	Solução tampão Britton–Robinson
CAP	Cloranfenicol (do inglês, <i>chloramphenicol</i>)
Cdl	Capacitância da dupla camada
CE	Contra eletrodo (do inglês, <i>counter electrode</i>)
CE₅₀	Concentração eficaz de antioxidante necessária para reduzir em 50% a concentração inicial de DPPH
CV	Cyclic voltammetry
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPV	Voltametria de pulso diferencial (do inglês, <i>differential pulse voltammetry</i>)
DPCSV	voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (DPCSV, do inglês <i>differential pulse cathodic stripping voltammetry</i>)
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil (do inglês, <i>2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl</i>)
DRX	Difração de raios X
E	Potencial
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EtOH	Etanol
eV	Elétron-volt
AC	Ácido cafeico

ACN	Acetonitrila
AG	Ácido gálico
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, <i>Glassy carbon electrode</i>)
HAc	Ácido acético
Hz	Hertz
<i>I</i>	Intensidade da corrente
<i>I_{pa}</i>	Corrente de pico anódica
<i>I_{pc}</i>	Corrente de pico catódica
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
<i>j</i>	Densidade de Corrente
K	Kelvin
<i>Laser</i>	Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (do inglês, <i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>)
LIG	Grafeno induzido por laser (do inglês, <i>laser-induced graphene</i>)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
PI	Poliimida
R²	Coefficiente de determinação
RE	Eletrodo de referência (do inglês, <i>reference electrode</i>)
Red	Redução
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, <i>Relative Standard Deviation</i>)
<i>s</i>	Coefficiente angular (inclinação) da curva analítica
SD	Desvio padrão (do inglês, <i>Standard Deviation</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MeOH	Metanol
ms	Milissegundos
mV	Milivolt
nm	Nanômetro
Ox	Oxidação
s	Segundo

SPE	Extração em fase sólida
Sat.	Saturado
SFL	Sulfanilamida
SWV	Voltametria de onda quadrada (do inglês, <i>Square Wave Voltammetry</i>).
TET	Tetraciclina
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível
V	Volt
WE	Eletrodo de trabalho (do inglês, <i>working electrode</i>)
μA	Microampères
μF	Microfarad
μL	Microlitro
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Considerações iniciais	27
1.2 Sensores químicos e eletroquímicos.....	28
1.3 Evolução dos materiais para eletrodos de trabalho	30
1.4 Alótropos de carbono	31
1.5 Grafeno e métodos de sua obtenção	32
1.6 Eletrodos de “grafeno induzido por laser” (LIG)	35
1.7 Gravação a laser e sua aplicação na produção de eletrodos	35
1.7.1 Tipos de laser e suas aplicações	35
1.7.2 Precursores de carbono.....	36
1.7.3 Mecanismo de formação do LIG	38
1.7.4 Parâmetros de gravação a laser.....	39
1.8 Modificação do LIG	40
1.9 Aplicações analíticas de eletrodos de LIG	41
1.9.1 Avaliação da capacidade antioxidante.....	45
1.9.2 Determinação de antibióticos em mel	46
1.9.3 Detecção da sulfanilamida (SFL) em água e urina.....	48
1.10 Objetivos.....	50
1.10.1 Objetivo geral	50
1.10.2 Objetivos específicos.....	50
2 MATERIAIS E MÉTODOS	51
2.1 Reagentes e soluções	51
2.2 Produção e modificação de eletrodos de LIG.....	53
2.3 Aquisição e preparo de amostras	55
2.3.1 Capacidade antioxidante de chás	55
2.3.2 Determinação de CAP em mel	55
2.3.3 Determinação da sulfanilamida em amostras de água e urina sintética	56
2.4 Medidas eletroquímicas.....	56
2.4.1 Instrumentação, célula eletroquímicas e eletrodos	56
2.4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos baseados em LIG	58
2.4.3 Determinação da capacidade antioxidante em chá	58
2.4.4 Determinações de antibióticos por técnicas voltamétricas	59
2.5 Medidas espectrofotométricas	60

2.5.1 Avaliação da capacidade antioxidante em amostras de chá	60
2.5.2 Quantificação de SFL em amostras de água e urina sintética	60
2.6 Caracterização morfológica, textural e espectroscópica dos eletrodos de LIG	61
2.6.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia	61
2.6.2 Determinação da área superficial pelo modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET)	61
2.6.3 Microscopia de força atômica.....	62
2.6.4 Difração de raios X.....	62
2.6.5 Espectroscopia Raman.....	62
2.6.6 Ângulo de contato.....	62
2.6.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	63
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1 Considerações gerais	64
PRIMEIRA PARTE	65
3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFÓLOGICA, ESPECTROSCÓPICA E ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE LIG.....	65
3.2.1 Influência da modificação superficial com solventes no desempenho eletroquímico de eletrodos de LIG	65
3.2.2 Estudo do efeito do volume de DMSO aplicado por drop-casting sobre a atividade eletroquímica do LIG.....	66
3.2.3 Estudo da estabilidade de eletrodos de LIG tratados com DMSO	67
3.2.4 Caracterização eletroquímica de eletrodos de LIG	67
3.2.5 Caracterização espectroscópica e morfológica de eletrodos de LIG não modificado e modificado com DMSO	72
3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura	72
3.2.5.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	73
3.2.5.3 Ângulo de contato.....	74
3.2.5.4 Espectroscopia Raman.....	76
3.2.5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	77
3.2.5.6 Análise da área superficial específica dos eletrodos de LIG por BET	79
3.2.5.7 Microscopia de força atômica	80
3.2.5.7 Difração de raios X.....	81
3.2.5.8 Proposta de mecanismo	82
SEGUNDA PARTE	84

3.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE EM AMOSTRAS DE CHÁ.	84
3.3.1 Estudo do comportamento eletroquímico do radical DPPH.....	84
3.3.2 Otimização de procedimento analítico	85
3.3.3 Figuras de mérito obtidas para detecção de DPPH.....	89
3.3.4 Aplicação em amostras de chá	92
3.3.5 Comparação com outros procedimentos eletroquímicos reportados na literatura.....	95
3.3.6 Conclusões parciais	98
TERCEIRA PARTE	99
3.4 DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS DE MEL	99
3.4.1 Comportamento eletroquímico do cloranfenicol.....	99
3.4.2 Otimização do procedimento analítico	102
3.4.3 Desempenho analítico do sensor LIG para detecção de CAP	106
3.4.4 Estudo de interferência	109
3.4.5 Determinação voltamétrica de CAP em amostras reais.....	111
3.4.6 Conclusões parciais	114
QUARTA PARTE	115
3.5 DETERMINAÇÃO DE SULFANILAMIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA E URINA SINTÉTICA UTILIZANDO ELETRODOS DE LIG MODIFICADOS COM DMSO	115
3.5.1 Avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos de LIG tratados com DMSO frente a diferentes espécies eletroativas.....	115
3.5.2 Estudo do comportamento eletroquímico da SFL em eletrodo de LIG-DMSO.....	116
3.5.3 Otimização do procedimento analítico para a determinação de SFL	119
3.5.4 Avaliação do desempenho analítico do sensor de LIG modificado com DMSO para a quantificação de SFL em amostras de água e urina sintética.	123
3.5.5 Seletividade do método proposto	129
3.5.6 Determinação de SFL em amostras ambientais e biológicas	131
3.5.7 Comparação do método proposto com outros métodos eletroanalíticos disponíveis na literatura para a determinação de SFL	137
3.5.8 Conclusões parciais	140
4 CONCLUSÕES.....	141
5 ATIVIDADES ACADÉMICAS REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO	142
5.1 Publicações em periódicos científicos	142
5.1.1 Artigos completos publicados em periódicos científicos relacionados a esta tese.....	142

5.1.2 Outros artigos completos publicados em periódicos científicos durante o período de doutorado.....	142
5.2 Participação em eventos científicos.....	143
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os métodos eletroanalíticos têm se consolidado como ferramentas versáteis e eficientes para atender às demandas em diversas áreas, incluindo meio ambiente, diagnóstico clínico, alimentos, ciências forenses e combustíveis (DA SILVA SANTOS *et al.*, 2022). Dentre essas áreas, a integração de sensores eletroquímicos em protocolos de segurança alimentar representa um avanço significativo na detecção e quantificação de contaminantes que oferecem riscos à saúde pública (SAKTHIVEL *et al.*, 2024), uma vez que a crescente ocorrência de contaminantes emergentes, como fármacos, em diferentes compartimentos ambientais (águas naturais, solo e atmosfera) tem despertado atenção significativa da comunidade científica e de agências governamentais, ambientais e de saúde, em virtude de seus potenciais impactos adversos, incluindo efeitos ecotoxicológicos sobre organismos aquáticos e terrestres (MEGALE; DE SOUZA, 2023). Além disso, a determinação da capacidade antioxidante é fundamental para a avaliação da qualidade dos alimentos, pois permite estimar o teor de compostos antioxidantes capazes de proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres (OLIVEIRA, 2015; SAKTHIVEL *et al.*, 2024). Nesse contexto, torna-se evidente a necessidade de métodos analíticos sensíveis, seletivos e aplicáveis a diferentes matrizes.

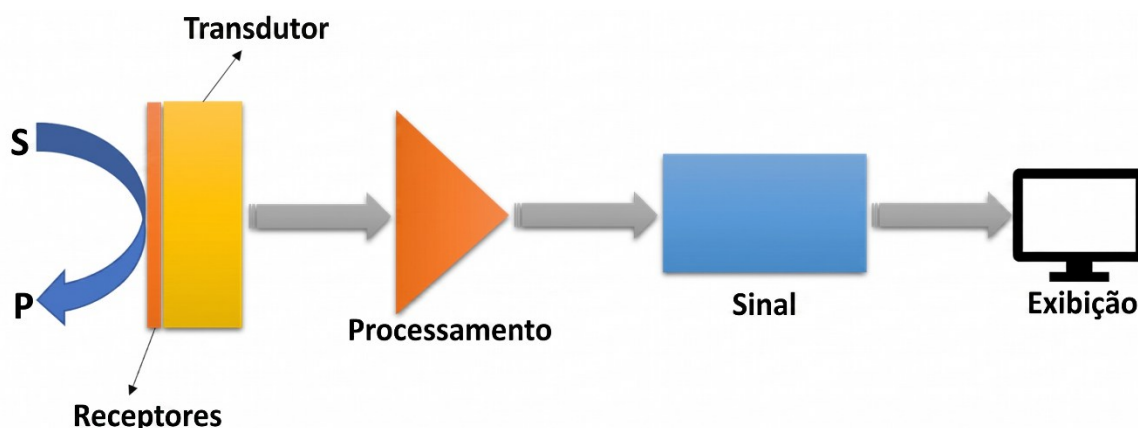
Dentre as abordagens disponíveis, os métodos eletroanalíticos destacam-se por apresentarem baixo custo de instrumentação e de insumos, rapidez analítica e menor complexidade no preparo de amostras, quando comparados às técnicas cromatográficas (GONÇALVES-FILHO; DE SOUZA, 2022). Além disso, oferecem elevada portabilidade, permitindo a realização de análises *in loco*, aliada ao baixo consumo de reagentes (MOTSHAKERI *et al.*, 2022; YAMMINE *et al.*, 2024). Contudo, para que esses métodos alcancem seu pleno potencial em termos de escalabilidade e viabilidade econômica, é imprescindível a busca por materiais inovadores e a adoção de processos de produção em larga escala para os sensores.

Nesse contexto, esta tese propõe o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos baseados em eletrodos de baixo custo para a determinação de antibióticos em matrizes alimentares, ambientais e biológicas, bem como para a avaliação da capacidade antioxidante total em amostras de chá. Os eletrodos empregados nesta tese são baseados em grafeno obtidos pela pirólise de filmes de poliimida (PI) usando laser de CO₂.

1.2 Sensores químicos e eletroquímicos

Sensores químicos são dispositivos que convertem informações químicas em sinais analíticos mensuráveis e úteis para fins de detecção e quantificação (BARANWAL *et al.*, 2022; INOBEME *et al.*, 2024). Sua estrutura básica é composta por um elemento de reconhecimento (receptor), responsável pela interação seletiva com o analito, e um transdutor, que transforma essa interação em um sinal mensurável, que pode ser processado e correlacionado à concentração ou à presença do analito na amostra (Figura 1) (BARANWAL *et al.*, 2022). Os sensores químicos podem ser classificados de acordo com a propriedade utilizada na detecção, sendo divididos em sensores eletroquímicos, ópticos, de massa e térmicos (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003; BARANWAL *et al.*, 2022). Entre as diferentes categorias de sensores, os sensores eletroquímicos se destacam em relação aos sensores ópticos, de massa e térmicos devido à sua facilidade de miniaturização, simplicidade experimental, baixo custo e sensibilidade analítica (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003). Essas características têm impulsionado seu amplo emprego em diversas áreas, incluindo monitoramento ambiental (TAJIK *et al.*, 2021), diagnóstico clínico (XUE *et al.*, 2024), controle de qualidade de alimentos (HOSSEINZADEH; RODRIGUEZ-MENDEZ, 2023) e processos industriais (VASILESCU *et al.*, 2019).

Figura 1 - Representação esquemática dos principais componentes de um sensor químico.



Fonte: Adaptado de (BARANWAL *et al.*, 2022).

Com base na natureza do sinal elétrico, os sensores eletroquímicos são subdivididos em três tipos: condutométricos, amperométricos e potenciométricos (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003; INOBEME *et al.*, 2024). Os sensores potenciométricos operam com base na medição da diferença de potencial entre um eletrodo indicador (eletrodo de trabalho) e um eletrodo de referência. Esse potencial está diretamente relacionado ao

logaritmo da atividade dos íons presentes na amostra, conforme descrito pela equação de Nernst (BARANWAL *et al.*, 2022; SAKTHIVEL *et al.*, 2024). Dessa forma, as informações sobre a composição da amostra são obtidas a partir da medição dessa diferença de potencial (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003). Entre os exemplos mais representativos de sensores potenciométricos destacam-se os eletrodos de membrana de vidro, amplamente utilizados para a determinação de pH, bem como os eletrodos íon-seletivos (ISEs), empregados na quantificação de diferentes espécies iônicas, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- e NH_4^+ . Esses dispositivos apresentam elevada seletividade, baixo custo operacional e possibilidade de análises rápidas e em tempo real.

Os sensores condutométricos são sensores eletroquímicos cujo princípio de funcionamento baseia-se na medição da condutância ou da condutividade elétrica de soluções eletrolíticas. A interação entre o analito e o meio provoca alterações na concentração e/ou na mobilidade das espécies iônicas, resultando em variações da condutância ou da condutividade elétrica, que são utilizadas como sinal analítico para a determinação do analito (GRIESHABER *et al.*, 2008; DZYADEVYCH; JAFFREZIC-RENAULT, 2014).

Já os sensores amperométricos determinam a concentração do analito a partir da corrente gerada por reações eletroquímicas de oxidação e redução. Para isso, aplica-se um potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência, induzindo processos redox que produzem correntes proporcionais à concentração da espécie de interesse (LEE *et al.*, 2023). Quando a corrente é medida em um potencial fixo, a técnica é denominada amperometria; por outro lado, quando a corrente é registrada durante a varredura de uma faixa de potenciais, a técnica é caracterizada como voltametria (BARACU; DINU GUGOASA, 2021). Em razão de sua elevada sensibilidade e precisão, os sensores amperométricos são amplamente utilizados em análises quantitativas.

Para garantir o controle adequado do potencial aplicado e a medição precisa da corrente gerada, os experimentos eletroquímicos são geralmente realizados em uma configuração de três eletrodos, constituída por um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo (ou eletrodo auxiliar) e um eletrodo de referência. Nesse sistema, a corrente elétrica resultante das reações eletroquímicas circula entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, enquanto o eletrodo de referência fornece um potencial estável que possibilita o controle e a medição precisos do potencial do eletrodo de trabalho (ELGRISHI *et al.*, 2018).

1.3 Evolução dos materiais para eletrodos de trabalho

As propriedades do material e da superfície do eletrodo de trabalho são fatores cruciais, pois influenciam diretamente a sensibilidade, a seletividade e o desempenho geral do sensor. A escolha do material depende da aplicação analítica pretendida e da natureza do analito a ser determinado (SAKTHIVEL *et al.*, 2024). Além disso, a modificação da superfície do eletrodo de trabalho com catalisadores, enzimas ou elementos específicos de reconhecimento pode aumentar a seletividade em relação ao analito de interesse, melhorando o desempenho do sensor em matrizes complexas, como amostras de alimentos.

Nesse contexto, o desenvolvimento dos eletrodos de trabalho está intimamente relacionado à evolução da eletroanalítica e à busca por materiais com melhores propriedades eletroquímicas. Um dos marcos mais importantes no desenvolvimento dos eletrodos de trabalho ocorreu na década de 1920, quando o químico tcheco Jaroslav Heyrovský desenvolveu a polarografia utilizando o Eletrodo de Mercúrio Gotijante (*Dropping Mercury Electrode*, DME) (LUBERT; KALCHER, 2010). Nesse sistema, gotas de mercúrio eram continuamente formadas na extremidade de um capilar, proporcionando uma superfície constantemente renovada para as reações eletroquímicas. Essa característica minimizava problemas de contaminação e passivação superficial, além de oferecer elevada reprodutibilidade experimental. O impacto dessa contribuição foi tão significativo que Heyrovský recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1959 pelo desenvolvimento da polarografia (PACHECO *et al.*, 2013).

Apesar de sua relevância histórica, o uso de eletrodos de mercúrio diminuiu progressivamente devido à elevada toxicidade do metal e às crescentes restrições ambientais. Como consequência, os eletrodos sólidos passaram a ganhar destaque, especialmente aqueles baseados em metais nobres, como ouro e platina, e, posteriormente, os materiais carbonáceos (PACHECO *et al.*, 2013). Estes últimos apresentam diversas vantagens, como menor custo, ampla janela de potencial, baixas correntes de fundo, elevada estabilidade química e excelente resistência à corrosão. Adicionalmente, suas propriedades superficiais permitem fácil funcionalização com nanopartículas metálicas, polímeros condutores, enzimas, anticorpos e outros elementos de reconhecimento molecular, ampliando significativamente as possibilidades de aplicação em sensores químicos e biossensores.

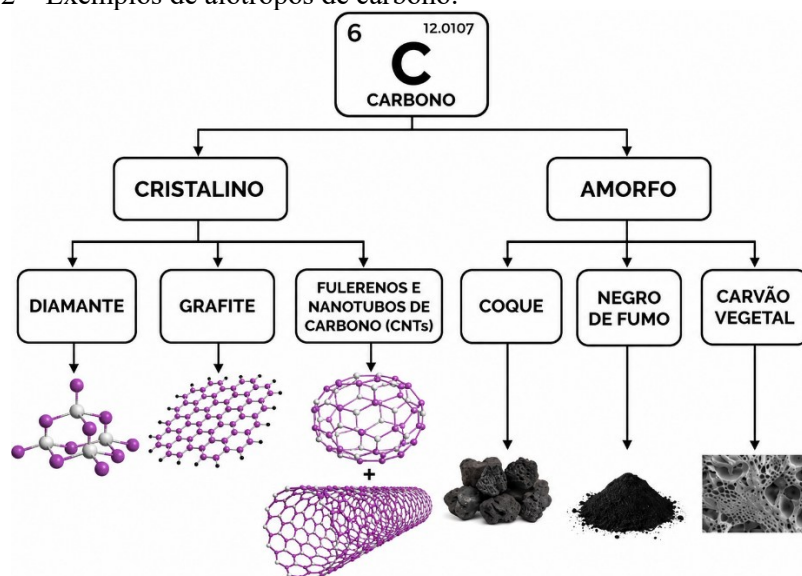
Devido à sua elevada condutividade elétrica, diversidade estrutural e estabilidade química, os materiais carbonáceos são amplamente empregados na construção de eletrodos. Entre os mais utilizados destacam-se o carbono vítreo (GCE), o grafite, o carbono pirolítico e

o diamante dopado com boro (BDD), além de nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno (SCHEIDT *et al.*, 2026).

1.4 Alótropos de carbono

O carbono é um dos poucos elementos que ocorrem na Terra em sua forma elementar e destaca-se por sua capacidade de formar diversas estruturas alotrópicas. Essa diversidade estrutural decorre intrinsecamente da sua habilidade em estabelecer ligações covalentes estáveis por meio de diferentes estados de hibridização (sp , sp^2 e sp^3) (PICHEAU *et al.*, 2022). Em termos de ordenação estrutural, os alótropos de carbono podem ser classificados em duas categorias principais: cristalinos e amorfos (Figura 2) (PICHEAU *et al.*, 2022; BAIG *et al.*, 2023).

Figura 2 – Exemplos de alótropos de carbono.



Fonte: Adaptado de (PICHEAU *et al.*, 2022; BAIG *et al.*, 2023).

Os materiais carbonáceos cristalinos apresentam uma organização atômica periódica de longo alcance, caracterizada por uma rede cristalina bem definida. Entre os exemplos mais representativos destacam-se o diamante e o grafite, cujas propriedades são determinadas pela hibridização dos átomos de carbono e pelo arranjo estrutural resultante. Quando apenas átomos de carbono com hibridização sp^3 estão presentes, estes se organizam em uma estrutura cristalina tridimensional com geometria tetraédrica, originando o diamante. Por sua vez, quando exclusivamente átomos de carbono com hibridização sp^2 compõem a estrutura, forma-se uma rede bidimensional hexagonal conhecida como grafeno (PICHEAU *et al.*, 2022). O

empilhamento sucessivo de camadas de grafeno promove interações entre os orbitais π por forças de van der Waals, resultando na formação do grafite (PICHEAU *et al.*, 2022).

Surpreendentemente, apenas no final do século XX foram descobertas duas novas formas alotrópicas do carbono: os fulerenos e os nanotubos de carbono. Os fulerenos consistem em macromoléculas esféricas de dimensões nanométricas formadas pelo arranjo de anéis pentagonais e hexagonais de carbono. Por sua vez, os nanotubos de carbono constituem uma classe de materiais com estrutura cilíndrica e diâmetros na escala nanométrica, cujas paredes são formadas pela repetição de anéis hexagonais de carbono organizados em uma rede contínua (PICHEAU *et al.*, 2022).

Em contraste, os alótropos amorfos não apresentam ordenação cristalina de longo alcance. Nesses materiais, os átomos de carbono estão distribuídos de forma irregular, contendo regiões com diferentes proporções de carbono sp^2 e sp^3 . Exemplos típicos incluem o carvão vegetal, o carvão mineral, o coque, o negro de fumo (*carbon black*), e diversos carvões ativados. Embora não possuam uma estrutura cristalina bem definida, esses materiais podem apresentar domínios grafiticos de pequena extensão dispersos em uma matriz desordenada (BAIG *et al.*, 2023).

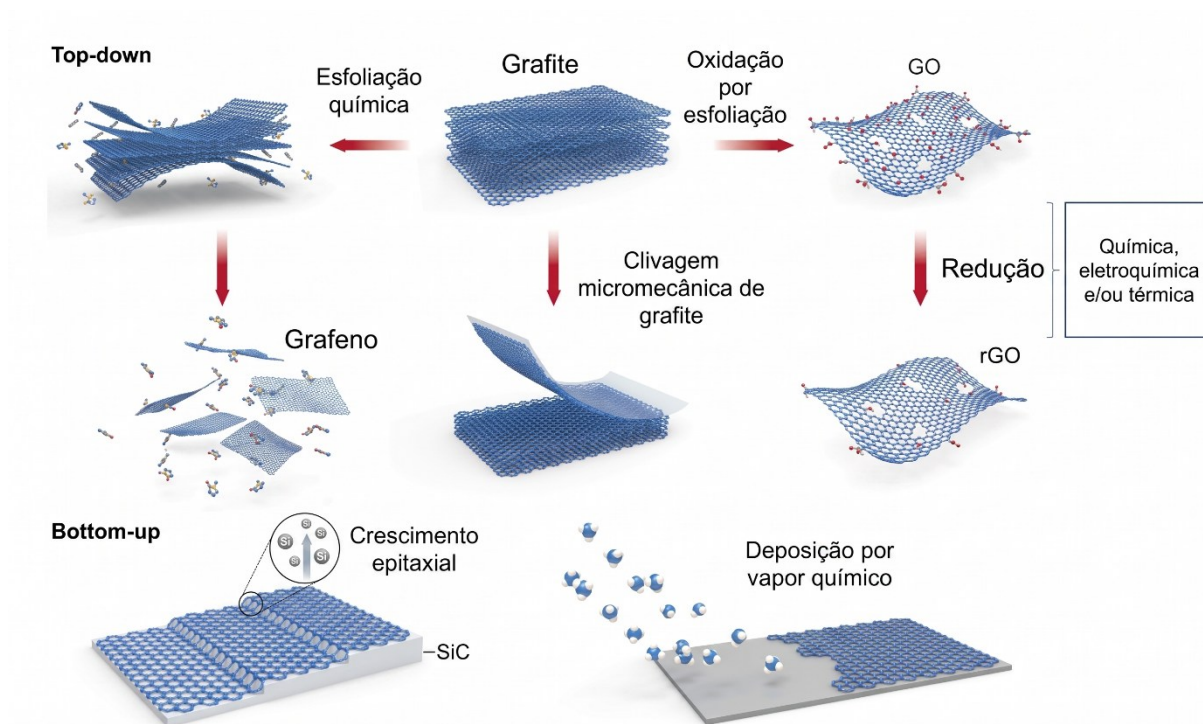
1.5 Grafeno e métodos de sua obtenção

Em 1947, Philip Russell Wallace realizou a primeira descrição teórica do que hoje é conhecido como grafeno. Posteriormente, em 1962, o material foi nomeado por Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm, a partir do termo grafite associado ao sufixo “-eno”. Sua definição oficial como uma única camada da estrutura grafitica foi estabelecida pela IUPAC em 1994 (SOUZA *et al.*, 2023). No entanto, sua obtenção experimental ocorreu apenas em 2004, por meio da esfoliação mecânica (clivagem micromecânica) do grafite realizada por Andre Geim e Konstantin Novoselov, trabalho que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010 (FARJADIAN *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2023).

O grafeno é um material bidimensional composto por átomos de carbono, com hibridização sp^2 , organizados em uma estrutura hexagonal. A distância interatômica média entre os átomos de carbono é de 1,42 Å (VIVALDI *et al.*, 2021). O grafeno é amplamente reconhecido por suas propriedades extraordinárias, incluindo elevada área superficial, excelente condutividade elétrica e notável resistência mecânica (KOTHURU; PATOLSKY, 2026). Tais características conferem ao grafeno elevado potencial para aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos, com destaque para seu uso em sistemas de sensoramento.

Os métodos de síntese de grafeno podem ser classificados em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up* (Figura 3) (WANG; NARITA; MÜLLEN, 2017).

Figura 3 - Principais métodos de fabricação de grafeno.



Fonte: Adaptado de (WANG; NARITA; MÜLLEN, 2017).

Na abordagem *top-down*, estruturas de maior ordem são convertidas em entidades de menor escala, como exemplificado pela produção de uma estátua de madeira a partir de uma árvore (FARJADIAN *et al.*, 2020). Os métodos *top-down* incluem a esfoliação mecânica, a esfoliação química, a esfoliação eletroquímica, entre outros. A esfoliação mecânica consiste na separação das camadas de grafeno por meio da superação das forças de van der Waals que as mantêm unidas, geralmente a partir de grafite pirolítico altamente orientado, utilizando-se frequentemente fita adesiva (REN; RONG; YU, 2018; FARJADIAN *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2023); A esfoliação química baseia-se na separação das camadas de grafite por oxidação ou uso de solventes, processo que aumenta o espaçamento interlamelar e reduz as forças de van der Waals, facilitando a obtenção de grafeno (FARJADIAN *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2023); A esfoliação eletroquímica baseia-se no uso de grafite como eletrodo sacrificial em diferentes eletrólitos, sendo o H_2SO_4 o mais eficiente, embora resulte em maior número de defeitos, sendo que, para minimizar esse efeito, a adição de KOH é empregada a fim de reduzir a acidez do meio e evitar a oxidação do grafite (FARJADIAN *et al.*, 2020); Redução de óxido de grafeno:

o óxido de grafite é amplamente utilizado como precursor de grafeno, sendo obtido via método de Hummers e posteriormente esfoliado em óxido de grafeno (GO) de camada única. Esse material pode ser reduzido quimicamente ou termicamente, originando o óxido de grafeno reduzido (rGO), uma forma de grafeno obtida por rota química (FARJADIAN *et al.*, 2020).

Por outro lado, os métodos *bottom-up* referem-se a processos nos quais o material é obtido a partir de unidades menores ou entidades básicas, de forma análoga à formação de uma árvore a partir de uma semente (FARJADIAN *et al.*, 2020). Nos métodos *bottom-up*, destacam crescimento epitaxial em carbetos de silício (SiC) e a deposição química a vapor (CVD). O SiC ocorre pela sublimação do silício da superfície, seguida da reorganização do carbono residual em estrutura gráfitica, sendo um processo que demanda temperaturas elevadas (1550–1750 °C) (FARJADIAN *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2023); A CVD consiste na exposição de metais de transição (níquel ou cobre) a gases hidrocarbonetos (por exemplo, metano, eteno ou propeno) em altas temperaturas, nos quais o metal atua como catalisador, promovendo a decomposição das moléculas e possibilitando a formação de estruturas gráficas sobre o substrato (REN; RONG; YU, 2018; SOUZA *et al.*, 2023).

No entanto, esses métodos de obtenção tradicionais de grafeno apresentam limitações significativas, caracterizadas por elevada complexidade operacional e extensos tempos de processo, geralmente associados a múltiplas etapas sintéticas, além de demandarem o emprego de altas temperaturas, o que acarreta elevado consumo energético, bem como a utilização de reagentes químicos, fator que contribui para a geração de quantidades expressivas de resíduos, intensificação dos impactos ambientais e aumento substancial dos custos envolvidos no processo (AMEKU *et al.*, 2022; LE *et al.*, 2022; KOTHURU; PATOLSKY, 2026). Entretanto, há uma crescente necessidade de métodos de fabricação simples, economicamente viáveis e conduzidos a baixas temperaturas, capazes de produzir nanomateriais de grafeno de alta qualidade em larga escala.

Nesse contexto, em 2014, o grupo de Tour propôs um método inovador para a fabricação direta, em etapa única e em larga escala, de grafeno a partir de filmes de PI por meio da irradiação com laser de CO₂ (LIN *et al.*, 2014). O material obtido por esse processo foi denominado grafeno induzido por laser (do inglês, *laser-induced graphene*, LIG). O LIG também é reportado na literatura sob diferentes denominações, tais como grafeno gravado a laser (do inglês, *laser-engraved graphene*), grafeno obtido por escrita a laser (*laser-scribing graphene*, LSG), grafeno ablacionado a laser (*laser-ablated graphene*), grafeno derivado por laser (*laser-derived graphene*), grafeno formado por queima a laser (*laser-burned graphene*) ou grafeno habilitado por laser (*laser-enabled graphene*) (AMEKU *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a combinação entre simplicidade de fabricação, condutividade e estrutura porosa tem impulsionado o uso do LIG no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos, especialmente eletrodos de trabalho.

1.6 Eletrodos de “grafeno induzido por laser” (LIG)

A técnica de gravação a laser tem sido amplamente explorada para a produção de materiais à base de grafeno, especialmente para a fabricação de eletrodos de LIG, devido à sua simplicidade, rapidez, versatilidade, baixo custo, ausência de máscaras e reagentes químicos, além de elevada reprodutibilidade (KOTHURU; PATOLSKY, 2026). Adicionalmente, os estudos prévios do nosso grupo de pesquisa (MATIAS *et al.*, 2022a, 2022b) demonstraram que eletrodos de LIG podem ser fabricados de forma altamente econômica, com custo estimado de aproximadamente US\$ 0,03 para a produção de quatro eletrodos utilizando PI como substrato.

Nesse cenário, tais vantagens estão diretamente associadas ao controle das condições de síntese, uma vez que a composição química, a morfologia e as propriedades do LIG são fortemente influenciadas pelos parâmetros de fabricação e pela natureza dos precursores de carbono e pela fonte de laser.

1.7 Gravação a laser e sua aplicação na produção de eletrodos

1.7.1 Tipos de laser e suas aplicações

O laser (do inglês, *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) baseia-se nos fenômenos de emissão estimulada e amplificação da luz para produzir um feixe de radiação eletromagnética altamente concentrado, coerente e monocromático (SVELTO, 1999; KONIN; SALIBA; BORSA, 2009). Os lasers podem ser classificados de acordo com o meio ativo empregado na geração da radiação laser. Entre os tipos mais comumente utilizados destacam-se os lasers gasosos, como os de hélio-neônio, dióxido de carbono (CO₂) e os lasers a gás excitados transversalmente à pressão atmosférica (TEA); os lasers de estado sólido, como os de ortovanadato de ítrio e granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio (Nd:YAG); os lasers semicondutores, como os diodos laser; além dos lasers de fibra óptica (HUANG; YANG; LI, 2024). Cada tipo de laser apresenta características específicas, como comprimento de onda, energia de pulso e modo de operação. De acordo com o modo de emissão da radiação, os lasers podem ser classificados em lasers de onda contínua e lasers pulsados (HUANG; YANG; LI, 2024).

As primeiras aplicações dos lasers surgiram na década de 1950, inicialmente voltadas à pesquisa científica (espectroscopia e experimentos de física atômica). Posteriormente, os lasers

passaram a ser amplamente utilizados em diferentes áreas, especialmente na manufatura, em processos como corte, soldagem, perfuração, gravação e modificação superficial de materiais (HUANG; YANG; LI, 2024).

O grupo de James M. Tour demonstrou, pela primeira vez, em 2014, a produção de LIG a partir de poliimida utilizando um laser de CO₂ (LIN *et al.*, 2014). Os lasers de CO₂ produzem radiação infravermelha por meio da excitação de uma mistura gasosa composta por dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e hélio (He) (BADONIYA, 2018). Operando tipicamente em comprimentos de onda na faixa de 9–11 µm, especialmente em torno de 10,6 µm, esses lasers foram amplamente utilizados nos estudos pioneiros sobre LIG e permanecem como uma das principais ferramentas para sua fabricação (LIN *et al.*, 2014). A forte absorção dessa radiação pelas ligações C–C de precursores carbonáceos favorece a conversão do material em estruturas grafêmicas (LE *et al.*, 2022). Desenvolvidos na década de 1960, esses lasers destacam-se por características como alta potência de saída (0,1–60 kW), elevada eficiência energética (10–30%) e boa confiabilidade (com vida útil superior a 20.000 horas) (LE *et al.*, 2022). Além disso, apresentam o menor custo por watt entre os lasers disponíveis comercialmente, o que os torna uma das principais opções na indústria de processamento de materiais.

Adicionalmente, lasers em outras faixas do espectro eletromagnético, como no infravermelho próximo (near-IR), na região do visível e no ultravioleta (UV), também podem ser empregados na produção de LIG (LE *et al.*, 2022; CUI *et al.*, 2025). O tipo de laser utilizado influencia diretamente as propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas do material obtido.

Nesse contexto, Santos e colaboradores compararam eletrodos de LIG produzidos por lasers IR e UV, utilizando PI como substrato (SANTOS *et al.*, 2021). Verificou-se que o LIG produzido com laser IR apresenta maior densidade de bordas de grafeno e maior área eletroquimicamente ativa, atribuídas à sua elevada porosidade. Essas características resultam em desempenho analítico superior na determinação de dopamina, com maior sensibilidade (93 µA µmol⁻¹ L) e menor limite de detecção (LD = 0,1 µmol L⁻¹), em comparação ao LIG obtido com laser UV, que apresentou sensibilidade de 58 µA µmol⁻¹ L e LD de 0,13 µmol L⁻¹.

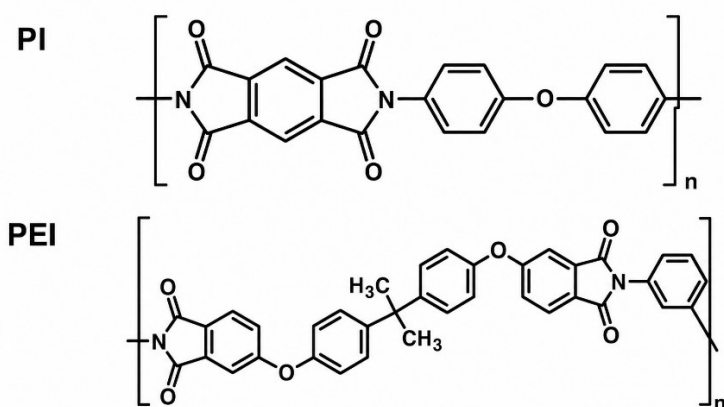
1.7.2 Precursores de carbono

A presença de unidades aromáticas, como anéis benzênicos, ou de esqueletos carbônicos passíveis de reticulação na cadeia molecular dos materiais constitui um critério relevante para sua aplicação como precursores na formação de LIG (BAI *et al.*, 2024). A utilização desses precursores tem possibilitado a obtenção de estruturas de LIG com diferentes propriedades e

configurações, contribuindo de forma significativa para a ampliação de suas aplicações em diversas áreas.

Diversos precursores de carbono, incluindo polímeros sintéticos (comerciais) e materiais naturais, têm sido utilizados na fabricação de LIG. Polímeros sintéticos são macromoléculas produzidas artificialmente que constituem precursores amplamente utilizados (WU *et al.*, 2026). O uso de polímeros comerciais, como PI (Kapton®), polieterimida (PEI), poli(éter éter cetona) (PEEK), poli(éter sulfona) (PES), polissulfona (PSU) e polifenilsulfona (PPSU) para a síntese LIG tem atraído considerável atenção devido à sua disponibilidade, viabilidade econômica e propriedades excepcionais (KOTHURU; PATOLSKY, 2026; WU *et al.*, 2026). Esses polímeros são adequados para a síntese de LIG por apresentarem anéis aromáticos e carbono sp^2 , que favorecem a conversão fototérmica durante a irradiação a laser, além de elevado teor de carbono, que contribui para uma grafitização eficiente, enquanto sua estabilidade térmica e robustez química garantem a formação consistente de grafeno de alta qualidade (VIVALDI *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2026). Além dessas características, PI e PEI apresentam estruturas químicas contendo grupos imina (Figura 4), os quais são facilmente grafitados sob irradiação a laser em diferentes comprimentos de onda (VIVALDI *et al.*, 2021; BAI *et al.*, 2024). O filme de PI foi o primeiro material precursor empregado na produção de LIG, conforme demonstrado no estudo pioneiro de Tour (LIN *et al.*, 2014).

Figura 4 – Estruturas de unidade repetitiva poliimida e polieterimida.



Fonte: Adaptado de (LIN *et al.*, 2014).

Por outro lado, precursores de carbono baseados em derivados naturais correspondem a materiais obtidos de fontes naturais que passam por modificações químicas ou processamento, mantendo características da sua origem. Nesse contexto, destacam-se os substratos lignocelulósicos (como madeira, folhas, cortiça e papel), nos quais a proporção entre lignina e

celulose influencia significativamente a carbonização induzida por laser. Sólidos naturais ricos em lignina, como madeira, folhas e cortiça, têm sido amplamente empregados como substratos diretos e de baixo custo para a produção de LIG, geralmente requerendo mínimo pré-tratamento (AMEKU *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2026).

A lignina, um polímero amorfo e altamente ramificado, rico em ligações éter e C–C, apresenta elevada densidade de estruturas aromáticas e alto rendimento de carbono residual, favorecendo a retenção de carbono e o enriquecimento em carbono sp^2 durante o aquecimento rápido induzido por laser. Dessa forma, atua como uma importante fonte de carbono na formação de LIG, podendo ser convertida em redes porosas semelhantes ao grafeno por meio de gravação a laser (WU *et al.*, 2026).

1.7.3 Mecanismo de formação do LIG

O mecanismo de formação do LIG depende do tipo de laser empregado. Em lasers de maior comprimento de onda, nas regiões do visível e do infravermelho, o processo é predominantemente governado pelo efeito fototérmico, no qual o aquecimento localizado promove a carbonização e a grafitização do material. Por outro lado, lasers ultravioleta (UV), de menor comprimento de onda, envolvem um mecanismo combinado fotoquímico e fototérmico (WANG *et al.*, 2026). Os mecanismos detalhados são descritos a seguir.

Efeito fototérmico: quando a PI é utilizada como substrato, a superfície do material absorve a energia incidente do laser e sofre aquecimento localizado intenso, atingindo temperaturas superiores a 2500–3000 °C em escala de microssegundos (KOTHURU; PATOLSKY, 2026). Esse ambiente térmico extremo promove a pirólise da PI, com a ruptura de ligações covalentes (C–O, C=O e N–C) presentes no precursor, seguida pela liberação de gases, como CO, CO₂, NO_x e hidrocarbonetos, e pelo rearranjo do carbono residual (KOTHURU; PATOLSKY, 2026), culminando na formação de estruturas porosas características do LIG (LE *et al.*, 2022; LIU; CHEN, 2022). Durante o processo, a eliminação de heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e hidrogênio) e a liberação de gases promovem a formação de um resíduo rico em carbono com estrutura porosa, enquanto as altas temperaturas associadas ao rápido resfriamento favorecem a grafitização e o crescimento de nanocristais de grafeno (KOTHURU; PATOLSKY, 2026). Portanto, trata-se de um mecanismo de conversão fototérmica que viabiliza a transformação direta de átomos de carbono com hibridização sp^3 (presentes no substrato polimérico) em átomos de carbono com hibridização sp^2 (grafeno) por meio da irradiação a laser (LIN *et al.*, 2014). Esse mecanismo integra, em uma única etapa de

gravação a laser, os processos de carbonização, desoxigenação e grafitação, resultando em um material condutor e altamente poroso, adequado para diversas aplicações.

Mecanismo acoplado fotoquímico-fototérmico: em contraste, lasers UV pulsados, devido ao seu menor comprimento de onda e ao reduzido tamanho de spot, fornecem maior energia de fótons e maior eficiência de absorção. Na síntese de LIG, os fótons UV podem romper diretamente ligações químicas de baixa energia no substrato, levando a um processo combinado fotoquímico e fototérmico (WANG *et al.*, 2026).

1.7.4 Parâmetros de gravação a laser

A qualidade do LIG depende do controle dos parâmetros do laser, que influenciam sua estrutura, morfologia, composição e desempenho eletroquímico (KOTHURU; PATOLSKY, 2026). Nesse contexto, parâmetros como a potência do laser, a velocidade de gravação, a distância entre o substrato e a saída do laser (distância-Z), assim como a distância entre as linhas de radiação são fatores críticos que devem ser cuidadosamente ajustados (MENDES; PRADELA-FILHO; PAIXÃO, 2022; BAI *et al.*, 2024).

A potência do laser controla a energia fornecida ao precursor, influenciando o grau de grafitação, a condutividade e a porosidade do LIG; valores elevados aumentam o grau de grafitação, elevando a condutividade elétrica e a área superficial do grafeno produzido, mas podem causar danos estruturais, enquanto potências baixas resultam em grafitação incompleta e baixa condutividade, tornando sua otimização essencial (CUI *et al.*, 2025; KOTHURU; PATOLSKY, 2026).

De forma complementar, a velocidade de gravação influencia o tempo de exposição térmica e, consequentemente, as propriedades do LIG; velocidades elevadas tendem a resultar em grafitação incompleta e menor condutividade, enquanto velocidades mais baixas favorecem a formação de estruturas mais densas e condutoras, embora valores excessivamente baixos possam causar superaquecimento e danos ao substrato (CUI *et al.*, 2025; KOTHURU; PATOLSKY, 2026).

Por sua vez, Ameku e coautores (AMEKU *et al.*, 2022) destacam que o uso de alta potência de laser requer elevadas velocidades de gravação para evitar a queima completa do substrato e assegurar uma pirólise adequada. Assim, a potência e a velocidade do laser devem ser otimizadas simultaneamente, pois são parâmetros interdependentes na formação do LIG (CUI *et al.*, 2025).

1.8 Modificação do LIG

Embora dispositivos baseados em LIG possam ser utilizados sem modificação prévia da superfície (DE ARAUJO *et al.*, 2017; MATIAS *et al.*, 2022b; DE SOUZA *et al.*, 2024), melhorias no desempenho eletroquímico são comumente alcançadas após o tratamento da superfície, ajustados para aplicações analíticas específicas (YOON *et al.*, 2020; APARICIO-MARTÍNEZ *et al.*, 2023; M. DE FARIAS *et al.*, 2023).

Diversas estratégias de modificação de superfície têm sido desenvolvidas, podendo ser classificadas em duas abordagens principais: métodos de etapa única (incorporação *in situ*) e métodos de pós-tratamento (funcionalização *ex situ*).

Na modificação *in situ*, precursores funcionais são incorporados ao substrato polimérico antes da irradiação a laser. Durante a gravação a laser, ocorre simultaneamente a conversão fototérmica do polímero em LIG e a transformação dos precursores em espécies ativas, como nanopartículas metálicas ou sítios dopantes. Como resultado, obtém-se um material híbrido em uma única etapa, com os modificadores fortemente integrados à matriz grafítica. Geng e colaboradores (GENG *et al.*, 2026) empregaram a carbonização a laser, em etapa única, de um filme precursor de PI contendo a estrutura metal-orgânica UiO-66 para obter um eletrodo de LIG funcionalizado com nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO_2) e carbeto de zircônio (ZrC). A estratégia permitiu a formação *in situ* dessas fases na matriz grafênica, promovendo o aumento da densidade de defeitos e da atividade eletrocatalítica para a oxidação do ácido clorogênico. De forma similar, LIG foi funcionalizado, em etapa única, com ferritas de níquel (NASCIMENTO *et al.*, 2025) e com óxido de níquel (MARINHO *et al.*, 2026) gerando novas plataformas eletroquímicas aplicadas à detecção de compostos fenólicos, H_2O_2 e glicose.

Por outro lado, as estratégias de funcionalização *ex situ* baseiam-se na modificação de estruturas de LIG previamente sintetizadas, empregando técnicas como tratamentos eletroquímicos (MENDES *et al.*, 2020; DE LIMA; DE ARAUJO, 2022), deposição por gotejamento (*drop-casting*) (M. DE FARIAS *et al.*, 2023), eletrodeposição e eletropolimerização.

Por exemplo, a superfície de eletrodos de LIG fabricados a partir de papel fenólico foi tratada eletroquimicamente em solução de KCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mediante a aplicação de um potencial de $-1,0 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$) por 60 s, a fim de proporcionar elevada condutividade e baixa resistência à transferência de carga (MENDES *et al.*, 2020). Eletrodos de LIG produzidos a partir de substratos de resina fenólica também foram modificados por meio do gotejamento (*drop-casting*) de $5 \text{ } \mu\text{L}$ de uma suspensão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizados sobre a superfície, com o objetivo de aumentar a condutividade do

eletrodo e, conseqüentemente, melhorar sua atividade eletroquímica (M. DE FARIAS *et al.*, 2023). Matias e colaboradores demonstraram a aplicabilidade de superfícies de LIG modificadas eletroquimicamente com azul da Prússia para a detecção de peróxido de hidrogênio (MATIAS *et al.*, 2022a). Outros estudos têm empregado nanopartículas metálicas, como Au (OUEDRAOGO *et al.*, 2023), NiFe_2O_4 e CeO_2 (ZHAN *et al.*, 2025), bem como mistura de nanopartículas de Au, NiO e Rh (LIU *et al.*, 2023b), além de materiais à base de Ag (CHANG *et al.*, 2022; APARICIO-MARTÍNEZ *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2023a), para melhorar o desempenho eletroquímico de eletrodos de LIG em aplicações de sensoriamento. Embora esses tratamentos de superfície tenham demonstrado melhorias na resposta eletroquímica de eletrodos de LIG, eles geralmente requerem múltiplas etapas, reagentes adicionais ou nanomateriais, além de procedimentos de preparação mais complexos, o que eleva os custos e limita a escalabilidade.

Nesse contexto, torna-se pertinente a investigação de estratégias mais simples de modificação do LIG visando à melhoria do desempenho eletroquímico. O Zhang e coautores demonstraram que a adição de etanol à superfície do LIG promoveu modificações em sua morfologia e composição, resultando em uma transição do regime ancoragem (*pinning*) para o regime de deslizamento (*rolling*) (HAN *et al.*, 2022b, 2022a). Os autores destacaram, especificamente, a transição da superfície para um estado super-hidrofóbico e utilizaram esse material para detecção por espectroscopia de espalhamento Raman. Por outro lado, não foram encontrados na literatura estudos que investiguem os efeitos de tratamentos com solventes sobre a atividade eletroquímica de superfícies de LIG para fins analíticos. Nesse contexto, torna-se necessária a compreensão da influência dos solventes sobre as propriedades eletroquímicas do material, o que pode viabilizar o desenvolvimento de uma ampla gama de dispositivos eletroquímicos.

1.9 Aplicações analíticas de eletrodos de LIG

Os eletrodos de LIG têm demonstrado grande potencial para aplicações eletroanalíticas em áreas como segurança alimentar, monitoramento ambiental, controle farmacêutico e análises clínicas. Conforme apresentado na Tabela 1, esses sensores foram empregados na determinação de diversos analitos, incluindo antibióticos, fármacos veterinários, compostos fenólicos e antioxidantes. A produção desses dispositivos baseia-se predominantemente na irradiação de substratos de PI com lasers de CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), embora outros precursores, como PEI e resina fenólica, bem como lasers de diodo azul e violeta (405–520 nm), também tenham sido explorados para a obtenção de estruturas de LIG com diferentes características.

Do ponto de vista analítico, os sensores apresentam amplas faixas lineares de resposta, que se estendem de concentrações traço até valores superiores a $10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$, além de baixos LD, frequentemente inferiores a 10 nmol L^{-1} . Esse desempenho está diretamente associado às estratégias de modificação de superfície empregadas, incluindo a incorporação de polímeros molecularmente impressos, nanopartículas metálicas, MXenos, óxidos metálicos, ftalocianinas e nanotubos de carbono, que contribuem para o aumento da área eletroativa, da transferência eletrônica e da seletividade analítica. Além disso, a validação em matrizes reais, como leite, carne, frutas, extratos vegetais, bebidas, águas ambientais e urina, demonstra a robustez e a versatilidade dos eletrodos de LIG. Em conjunto, esses resultados evidenciam que a combinação entre a simplicidade de fabricação, a possibilidade de funcionalização superficial e o elevado desempenho analítico torna o LIG uma plataforma promissora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos avançados.

Algumas aplicações potenciais do LIG, abordadas nesta tese, serão discutidas em maior profundidade nas subseções seguintes.

Tabela 1- Aplicações eletroanalíticas de eletrodos de LIG em amostras ambientais, biológicas e de alimentos.

Eletrodo ¹	λ laser	Subs	Analito	Técnica ²	Faixa linear/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Amostra	Referência
MIP-AuNP-LIG	10,6 μm	PI	Tetraciclina	DPV	0,01 - 0,30	$0,32 \times 10^{-3}$	Leite e carne	(ABERA <i>et al.</i> , 2021)
MIP-AuNP-LIG	10,6 μm	PI	Tigeciclina	DPV	$0,01 \times 10^{-3} - 0,80$	$0,03 \times 10^{-4}$	Leite e carne	(ZHENG; CAO; CHEN, 2024)
ZrO ₂ -ZrC-LIG	450 nm	PI	AC	LSV	0,10–1000,00	$0,33 \times 10^{-1}$	Maçã e <i>Eucommia</i> <i>ulmoides</i>	(GENG <i>et al.</i> , 2026)
LIG	10,6 μm	PI	CLB e RAC	DPV	5,00–80,00; 25,00–250,00	CLB = 1,29 RAC = 7,81	Leite e carne suína	(LI; BO, 2022)
CoPc/LIG	450 nm	PI	Rutina	DPV	0,50 - 30,00	0,10	Casca de laranja e folhas de arruda	(SILVA <i>et al.</i> , 2026)
LIG	449,2nm	PI	AMX	DPV	9,60 -103,30	5,40	Leite	(DE SOUZA <i>et al.</i> , 2024)
LIG	405 nm	PI	NG e HSD	LSV	0,05-100,00	NG= $0,11 \times 10^{-1}$ HSD= $0,15 \times 10^{-1}$	Extrato de fruta de GGT.	(XIA <i>et al.</i> , 2023)
LIG	450 nm	PI	Sulfadimidina	DPV	3,00 – 110,00	0,03	Carne bovina e leite	(ZENG <i>et al.</i> , 2025)
AT-LIG	NM	PEI	Xilazina	SWV	5,00 - 200,00	0,14	Chá e refrigerante	(DE LIMA; DE ARAUJO, 2022)
Al-MXene/LIG	520 nm	PI	Albendazol	DPV	0,01- 1,00	$0,75 \times 10^{-2}$	Leite	(ZHOU <i>et al.</i> , 2025)
LIG	449,2 nm	PI	CIP	BIA-AD	1,00-75,00	0,20	Leite	(COSTA <i>et al.</i> , 2022)
2D h-BN/LIG	450 nm	PI	SMZ	DPV	0,50- 362,50	$0,11 \times 10^{-1}$	Leite e água	(ZENG <i>et al.</i> , 2022)
MWCNT/ LIG	NM	RF	SFL	SWV	10,00 -115,00	1,30	Água e urina sintética	(M. DE FARIAS <i>et al.</i> , 2023)
LIG	10,6 μm	PI	IVM	DPV	10,00-100,00	1,60	Água e urina sintética	(FERREIRA <i>et al.</i> , 2024)

Fonte: Autor (2026).

Abreviações ou siglas

Subst. – substrato; PI – poliimida; PEI - poliéter-imida ; RF- Resina fenólica; CGT - *Citrus grandis* “Tomentosa; NM-não mencionado

CLB -Clenbuterol; RAC – Ractopamina; AMX- Amoxicilina; AC- ácido clorogênico; NG-Naringina; HSD- hesperidina; CIP- ciprofloxacina ; SMZ -sulfametoxazol; IVM- Ivermectina;

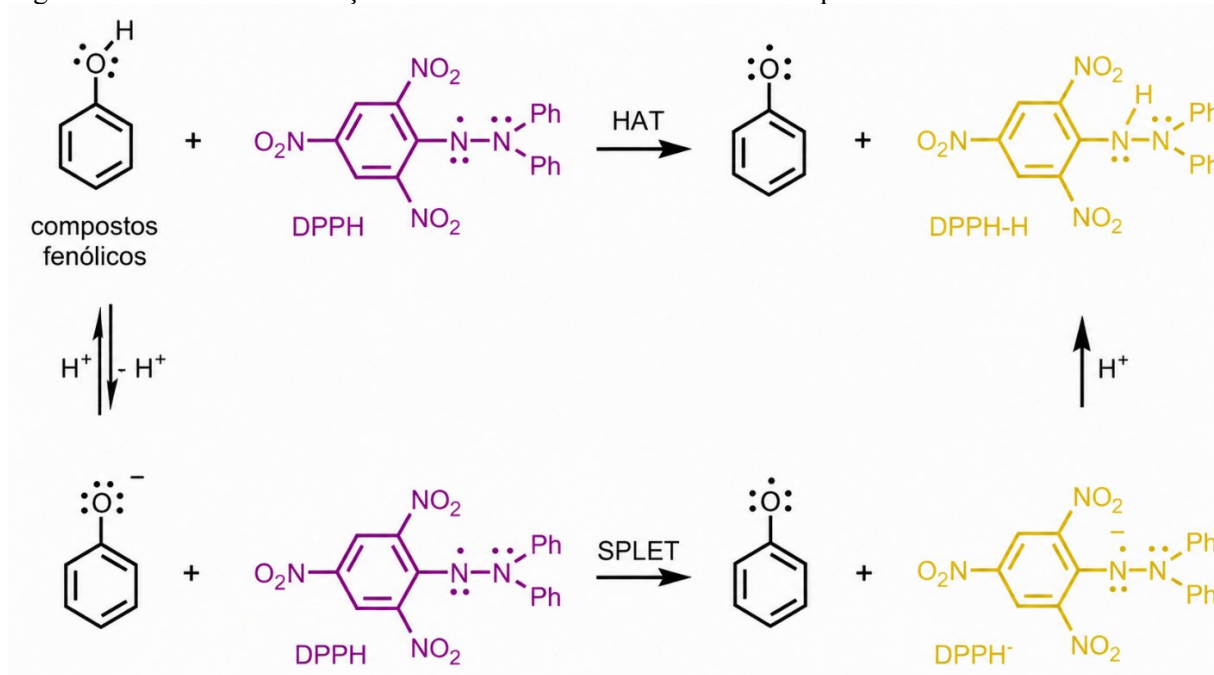
¹LIG - Laser induced-graphene electrode; MIP-AuNP-LIG - eletrodo baseado em LIG, funcionalizado com nanopartículas de ouro e um polímero molecularmente impresso; ZrO₂-ZrC-LIG- Eletrodo de grafeno induzido por laser modificado com óxido e carbeto de zircônio, obtido a partir de um filme precursor de UiO-66/poliimida; CoPc/LIG - Eletrodos de grafeno induzido por laser modificados com ftalocianina de cobalto; AT-LIG - Eletrodo de LIG posteriormente ativado por tratamento anódico; Al-MXene/LIG- eletrodo de LIG modificado com MXene alcalinizado; Ag/CMC@TiO₂/LIG - Eletrodo de LIG modificado com um compósito TiO₂ funcionalizado por carboximetilcelulose de sódio (CMC) e nanopartículas de prata e MWCNT/ LIG - eletrodo de LIG funcionalizado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas; 2D h-BN/LIG - eletrodo de LIG modificado com nitreto de boro hexagonal bidimensional.

²LSV – voltametria de varredura linear; DPV- voltametria de pulso diferencial; SWV - voltametria de onda quadrada; BIA-AD - Análise por injeção em batelada com detecção amperométrica.

1.9.1 Avaliação da capacidade antioxidante

Os antioxidantes são compostos que auxiliam na eliminação de radicais livres, os quais estão associados ao desenvolvimento de doenças degenerativas, como diabetes, arteriosclerose, doença de Parkinson, doença de Alzheimer, entre outras (MUNTEANU; APETREI, 2021). Essas doenças resultam do estresse oxidativo, no qual o excesso de espécies reativas de oxigênio/nitrogênio (ROS/RNS) promove a modificação oxidativa de macromoléculas biológicas, lesões teciduais e morte celular acelerada (APAK *et al.*, 2016). Os antioxidantes estão presentes em várias espécies vegetais e podem ajudar a prevenir e tratar doenças devido à sua capacidade de reduzir o estresse oxidativo (MUNTEANU; APETREI, 2021). O chá é uma das fontes mais comuns de antioxidantes, devido à presença de compostos polifenólicos, como flavonoides e ácidos fenólicos, que reagem com os radicais livres e os estabilizam por meio de estruturas de ressonância (KOSIŃSKA; ANDLAUER, 2014). Um dos parâmetros para avaliar a capacidade antioxidante de uma substância é sua habilidade de neutralizar radicais livres e atingir a estabilidade. O radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) é o radical livre padrão mais amplamente utilizado para esse fim (ZIYATDINOVA; SNEGUREVA; BUDNIKOV, 2017). O DPPH pode ser reduzido por meio da abstração de hidrogênio (HAT – do inglês, *Hydrogen Atom Transfer*) ou por transferência de elétrons (SPLET – do inglês, *Sequential Proton Loss Electron Transfer*), formando uma nova molécula (DPPH-H). A Figura 5 apresenta as vias reacionais entre o DPPH e os compostos fenólicos.

Figura 5 - Mecanismo de reação entre radicais livres de DPPH e compostos fenólicos.



Fonte: Adaptado de (MUNTEANU; APETREI, 2021).

A capacidade antioxidante em alimentos, incluindo o chá, a partir da neutralização ou inibição do radical DPPH, é determinada oficialmente pela técnica espectrofotométrica (KARORI *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2020; HINOKIDANI *et al.*, 2022), e os resultados podem ser expressos em CE_{50} , definida como a concentração eficaz de antioxidante necessária para reduzir em 50% a concentração inicial de DPPH (ZIYATDINOVA; KOZLOVA; BUDNIKOV, 2017; MUNTEANU; APETREI, 2021). A avaliação da capacidade antioxidante, utilizando um espectrofotômetro, envolve o monitoramento da diminuição da absorbância (a 517 nm) da solução de DPPH, que inicialmente apresenta coloração roxa e torna-se amarela à medida que a amostra (composta por substâncias fenólicas) neutraliza o radical DPPH (OLIVEIRA *et al.*, 2016; MUNTEANU; APETREI, 2021). Como as reações dos antioxidantes fenólicos com espécies radicais envolvem transferência de elétrons, técnicas eletroquímicas podem ser uma alternativa para avaliar a capacidade antioxidante dos chás. Baseadas em sensores eletroquímicos, essas técnicas podem ser utilizadas para monitorar a diminuição do sinal do DPPH devido à sua reação com as espécies antioxidantes. As vantagens dos métodos espectrofotométricos e eletroanalíticos estão relacionadas à sua simplicidade. No entanto, os métodos espectrofotométricos podem sofrer interferências de compostos coloridos presentes nas amostras, o que representa uma limitação. Além disso, a Lei de Lambert-Beer impõe restrições a esses métodos, exigindo uma seleção cuidadosa da concentração das amostras a serem analisadas (ALESSA, 2023). Por outro lado, os métodos eletroanalíticos podem oferecer um limite de detecção mais baixo em comparação aos métodos espectrofotométricos, proporcionando uma vantagem significativa: a ampliação da faixa de concentrações das amostras analisadas, com operação simples, baixo custo e alta sensibilidade. (ZIYATDINOVA; KOZLOVA; BUDNIKOV, 2017; ZUO *et al.*, 2021; GERASIMOVA *et al.*, 2022). No entanto, a maioria dos métodos eletroanalíticos relatados utiliza eletrodos convencionais ou eletrodos modificados com nanomateriais metálicos ou à base de carbono (ISSAAD *et al.*, 2017; DEUTCHOUA *et al.*, 2019; HASHKAVAYI *et al.*, 2019), os quais têm custos relativamente mais altos quando comparados com eletrodos produzidos em laboratório. Os eletrodos LIG, economicamente viáveis, podem ser utilizados para determinação de capacidade antioxidante em amostras de alimentos.

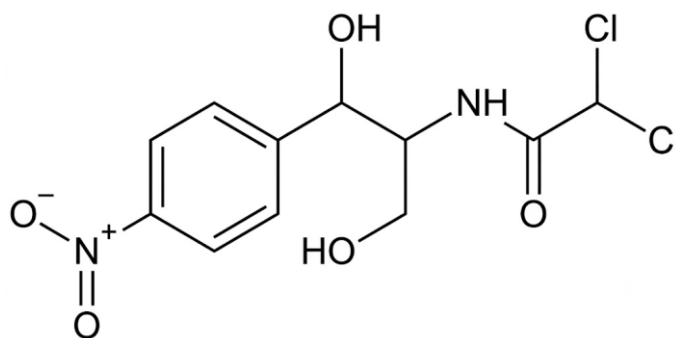
1.9.2 Determinação de antibióticos em mel

Antibióticos são substâncias naturais ou sintéticas capazes de matar (efeito bactericida) ou inibir o crescimento (efeito bacteriostático) de bactérias, sendo amplamente utilizados no tratamento de infecções em humanos e animais devido à sua ação sobre alvos específicos das

células microbianas (WANG *et al.*, 2021; MEGALE; DE SOUZA, 2023). De acordo com sua estrutura química ou mecanismo de ação, os antibióticos podem ser classificados em diferentes classes, como sulfonamidas, quinolonas, β -lactâmicos, macrolídeos, tetraciclina e aminoglicosídeos, entre outras (WANG *et al.*, 2021).

Muitos antibióticos, incluindo cloranfenicol (CAP), amoxicilina (AMX), tetraciclina (TET) e sulfanilamida (SFL), são utilizados na apicultura, principalmente para prevenir ou tratar infecções bacterianas em colônias de abelhas (ORTIZ-ALVARADO *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2023). O CAP, quimicamente conhecido como 2,2-dicloro-N-[2-hidroxi-1-(hidroximetil)-2-(4-nitrofenil)etil]acetamida (Figura 6), é um antibiótico de amplo espectro que exibe atividades inibitórias significativas, tanto contra bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas (KOR; ZAREI, 2014; ZHENG; YAN; SU, 2016; LAI *et al.*, 2023).

Figura 6 – Estrutura química do cloranfenicol.



Fonte: Próprio autor (2026).

O CAP pode se acumular facilmente no corpo humano por meio do consumo de alimentos contaminados, incluindo mel, e apresenta riscos à saúde humana, como discrasias sanguíneas, reações neurotóxicas, distúrbios gastrointestinais e hipersensibilidade (CHEN; LI, 2013; KOKULNATHAN *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2023). Portanto, muitos países, incluindo os EUA, Austrália, Japão, Canadá, China e a União Europeia, proibiram o uso deste antibiótico em animais destinados à produção de alimentos (ZHENG; YAN; SU, 2016; GOVINDASAMY *et al.*, 2017; KOKULNATHAN *et al.*, 2018; LAI *et al.*, 2023). No entanto, ele ainda é utilizado ilegalmente na produção de mel devido à sua eficácia, fácil acesso e baixo custo (CHEN; LI, 2013; SUN *et al.*, 2023).

Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos de detecção para o CAP em amostras de alimentos, incluindo mel, é necessário. Diferentes métodos analíticos têm sido utilizados para a determinação sensível e seletiva desse antibiótico, como a cromatografia líquida de alta eficiência (BOGUSZ *et al.*, 2004; OZCAN; AYCAN, 2013; KIKUCHI *et al.*, 2017) e a

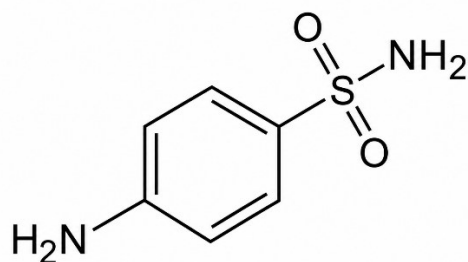
cromatografia gasosa (SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2005), acopladas à espectrometria de massas e à colorimetria (YAN *et al.*, 2018). Esses métodos analíticos tradicionais para detecção do CAP exigem um alto investimento financeiro para aquisição e manutenção de equipamentos, são demorados, requerem longas etapas de preparação de amostras e necessitam de profissionais altamente treinados (DE FARIA *et al.*, 2021b; VINÍCIUS DE FARIA *et al.*, 2021; LAI *et al.*, 2023; CHO *et al.*, 2024), o que pode restringir sua aplicação generalizada. Os métodos eletroanalíticos têm se mostrado uma alternativa aos métodos tradicionais para a quantificação do CAP. Esses métodos são simples, envolvem análises rápidas em equipamentos de baixo custo e portáteis, com sensibilidades comparáveis aos métodos cromatográficos (NUNES ANGELIS *et al.*, 2020; DE FARIA *et al.*, 2021b; ROCHA *et al.*, 2023). No entanto, a maioria dos métodos eletroanalíticos relatados utiliza eletrodos de carbono vítreo modificados com óxido de grafeno reduzido (ZHANG; ZHANG; ZHANG, 2016; VINÍCIUS DE FARIA *et al.*, 2021), óxidos metálicos (YADAV *et al.*, 2019; NIU; BO; GUO, 2021), polímeros de impressão molecular (LAI *et al.*, 2023), e nanomateriais metálicos ou à base de carbono (GOVINDASAMY *et al.*, 2017; MUNAWAR *et al.*, 2018). Outros eletrodos, como o eletrodo de ouro modificado com 2-mercapto-5-metilbenzimidazol (CODOGNOTO *et al.*, 2010) e o eletrodo de óxido de índio-estanho modificado com mesocanais de sílica (ZHENG; YAN; SU, 2016), também foram propostos. Esses eletrodos modificados tendem a ter um custo relativamente mais alto em comparação com os fabricados em laboratório, além de a necessidade de várias etapas na sua preparação, o que pode reduzir a precisão entre medidas.

Assim, o uso de eletrodos LIG sem etapas adicionais de modificação apresenta vantagens importantes, como a redução de custos, simplificação do processo de fabricação e maior reprodutibilidade entre os dispositivos. Essas características reforçam o potencial do LIG como uma plataforma eficiente e versátil para aplicações eletroanalíticas na detecção de CAP e de outros analitos de interesse em alimentos.

1.9.3 Detecção da sulfanilamida (SFL) em água e urina

A SFL é um fármaco pertencente ao grupo das sulfonamidas, apresentando atividade antibacteriana contra microrganismos Gram-positivos e Gram-negativos (ERRAYESS *et al.*, 2017; FERRAZ *et al.*, 2018). Quimicamente, é denominada 4-aminobenzenossulfonamida ($C_6H_8N_2O_2S$) (Figura 7) e é amplamente empregada na medicina humana no tratamento de infecções do trato urinário, faringite estreptocócica e infecções vaginais, bem como na medicina veterinária, especialmente no tratamento de infecções em bovinos (M. DE FARIAS *et al.*, 2023).

Figura 7 – Estrutura química da sulfanilamida.



Fonte: Próprio autor (2026).

Entretanto, as sulfonamidas estão associadas a potenciais efeitos adversos à saúde humana, incluindo riscos teratogênicos, carcinogênicos e mutagênicos (LI *et al.*, 2019). Além disso, resíduos de SFL têm sido detectados no ambiente aquático, representando risco tanto à saúde humana quanto aos organismos aquáticos, configurando-se como uma preocupação de saúde pública (FERRAZ *et al.*, 2018; LISBOA *et al.*, 2021; YAO *et al.*, 2023). Adicionalmente, a SFL apresenta baixa biodegradabilidade, sendo atualmente classificada como um contaminante emergente (LISBOA *et al.*, 2021).

Considerando que a excreção de antibióticos, incluindo a SFL, ocorre predominantemente por via renal, a urina constitui um fluido biológico relevante, com potencial de contribuir para a contaminação de corpos d'água, tornando essencial o monitoramento de resíduos desses compostos em tal matriz (DE FARIA *et al.*, 2021a). Nesse contexto, diversos métodos analíticos, como cromatografia líquida, espectrometria de massas e espectrofotometria têm sido desenvolvidos para sua determinação em diferentes matrizes, incluindo mel, leite, água, urina e amostras farmacêuticas. Os métodos eletroanalíticos têm sido propostos como os alternativos, sendo que diferentes sensores eletroquímicos foram desenvolvidos para a detecção de SFL, incluindo eletrodos de carbono não modificados ou convencionais (FERRAZ *et al.*, 2018; LISBOA *et al.*, 2021), eletrodos de carbono modificados com nanomateriais (DE FARIA *et al.*, 2021a; M. DE FARIAS *et al.*, 2023), nanopartículas metálicas (ZHANG *et al.*, 2022), eletrodos baseados em polímeros impressos molecularmente (MIP)(TADI; MOTGHARE; GANESH, 2014), e eletrodos impressos em 3D (LISBOA *et al.*, 2022; DI-OLIVEIRA *et al.*, 2024). Embora os eletrodos modificados apresentem alta sensibilidade e baixos limites de detecção, sua aplicação prática ainda é limitada por questões de reprodutibilidade, estabilidade e custo, além da susceptibilidade à passivação em matrizes reais e, em alguns casos, pelo tempo elevado e pela complexidade das etapas de preparação e modificação, o que reforça a necessidade de estratégias simples e baratas. Tendo em vista todas as características vantajosas

da fabricação e utilização do LIG, bem como sua ampla versatilidade de aplicações, o presente trabalho apresenta a avaliação de um método simples de modificação de eletrodos de LIG com solventes orgânicos, incluindo DMSO, por *drop-casting*, bem como o desenvolvimento de métodos analíticos aplicados à determinação de SFL em amostras de água e urina sintética.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo geral

Desenvolver métodos eletroanalíticos baseados em eletrodos de LIG para a determinação da capacidade antioxidante total em chá e de antibióticos específicos em matrizes alimentares, ambientais e biológicas.

1.10.2 Objetivos específicos

- a) Investigar o processo de fabricação de eletrodos de LIG em substrato de PI utilizando laser de CO₂;
- b) Avaliar o efeito de solventes orgânicos sobre a superfície de eletrodos de LIG e o impacto dessa modificação no desempenho eletroquímico;
- c) Caracterizar os eletrodos de LIG, não modificados e modificados com solvente orgânico, por técnicas de caracterização de superfície, abrangendo morfologia, composição química, propriedades texturais, estrutura e grau de desordem estrutural da rede grafítica, além do comportamento eletroquímico;
- d) Investigar os perfis voltamétricos do radical DPPH, de compostos antioxidantes e de antibióticos;
- e) Desenvolver e otimizar métodos eletroanalíticos empregando voltametria de pulso diferencial (DPV) e análise por injeção em batelada com detecção amperométrica (BIA-AD);
- f) Aplicar métodos eletroanalíticos baseados em eletrodos de LIG para a determinação da capacidade antioxidante em chá e a quantificação de cloranfenicol em mel, empregando eletrodos não tratados, e de sulfanilamida em água e urina sintética, empregando eletrodos com tratamento superficial com DMSO;
- g) Comparar os métodos eletroanalíticos desenvolvidos com os descritos na literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes empregados nos experimentos exibiram elevado grau de pureza analítica (Tabela 2) e foram utilizados sem processos prévios de purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas em água deionizada ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida do sistema de purificação de água Milli Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Tabela 2- Especificações dos reagentes utilizados no preparo de soluções e amostras para a realização dos experimentos.

Reagentes	Grau de Pureza	Fabricante	Origem
DPPH	97% m/m	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Ácido acético	99,7% (m/v)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Ácido cafeico	$\geq 98\%$ (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Etanol	95% (v/v)	Dinamica®	Indaiatuba, Brasil
Ácido gálico	$\geq 97,5\%$ (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Ácido fosfórico	85,0% (m/v)	Synth®	São Paulo, Brasil
Ácido bórico	99,9% (m/m)	Acros Organics®	New Jersey, EUA
Hidróxido de sódio	98,0 % (m/m)	Synth®	São Paulo, Brasil
Cloreto de potássio	99,5% (m/m)	Carlo Erba®	Cornaredo, Itália
Quercetina	$\geq 95\%$ (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Cloranfenicol	$\geq 98\%$ (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Amoxicilina	98,6% (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Tetraciclina	$\geq 98\%$ (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Sulfanilamida	$\geq 98\%$ (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Sulfametoxazol	99% (m/m)	Sinergia científica®	Campinas, Brasil
Ácido úrico	99% (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Ureia	99% (m/m)	Sigma-Aldrich®	St. Louis, EUA
Dimetilsulfóxido	99,8% (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Acetonitrila	99,8% (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Cloreto de sódio	99,8% (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Ácido cítrico	$>98\%$ (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Ácido ascórbico	99% (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Sulfato de sódio	99% (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil

Ácido sulfúrico	98% (m/v)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
8-hidroxiquinolina	98,5% (m/m)	Vetec®	Rio de Janeiro, Brasil
Metanol	100% (v/v)	Honeywell®	Muskegon, EUA
Cloreto de cálcio di-hidratado	99,7% (m/m)	Synth®	São Paulo, Brasil
Nitrito de sódio	97% (m/m)	Synth®	São Paulo, Brasil
Sulfato de magnésio	97% (m/m)	Merck®	Darmstadt, Alemanha
Nitrato de sódio	99,8% (m/m)	Merck®	Darmstadt, Alemanha
Sulfato de magnésio heptahidratado	99,8% (m/m)	Cinética Química®	São Paulo, Brasil
Cloreto de amônio	99% (m/m)	Cinética Química®	São Paulo, Brasil
Dimetilformamida	99,8% (m/m)	Êxodo Científica®	Sumaré, Brasil
Bicarbonato de sódio	99,5% (m/m)	Labsynth®	Diadema, Brasil
Fosfato monopotássico	98% (m/m)	Labsynth®	Diadema, Brasil
Cloreto de cálcio	99% (m/m)	Labsynth®	Diadema, Brasil
Ferricianeto de potássio	≥98,5%(m/m)	CAAL®*	São Paulo, Brasil
Nitrato de cádmio (II)	1000 mg L ⁻¹	SpecSol®	São Paulo, Brasil
Nitrato de potássio (I)	1000 mg L ⁻¹	SpecSol®	São Paulo, Brasil
Nitrato de cobre (II)	1000 mg L ⁻¹	SpecSol®	São Paulo, Brasil

Fonte: Próprio autor (2026).

* CASA AMERICANA DE ARTIGOS PARA LABOARTÁRIO

A solução tampão de acetato (0,20 mol L⁻¹, pH 3,75) foi preparada pela dissolução da quantidade apropriada de ácido acético em água deionizada, seguida da adição de uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ para o ajuste de pH. As soluções-padrão de DPPH, GA, AC e quercetina foram preparadas em etanol (95,0% v/v). Um banho ultrassônico (Eco-sonics, ultranigue) foi utilizado por um período de 7 min para promover a dissolução do DPPH. A solução de DPPH 350 µmol L⁻¹ foi preparada mediante a diluição da quantidade adequada de DPPH em um tampão de acetato (0,2 µmol L⁻¹, pH 5,0) contendo etanol (1:1). A solução tampão Britton-Robinson (BR) (0,12 mol L⁻¹) foi preparada pela dissolução de quantidades apropriadas de ácidos acético, bórico e fosfórico em água deionizada, seguida da adição de uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ para ajuste do pH.

As soluções de CAP foram preparadas diariamente em água/etanol (1:1, v/v), e as soluções de SFL foram preparadas em tampão BR 0,12 mol L⁻¹ (pH 7,0).

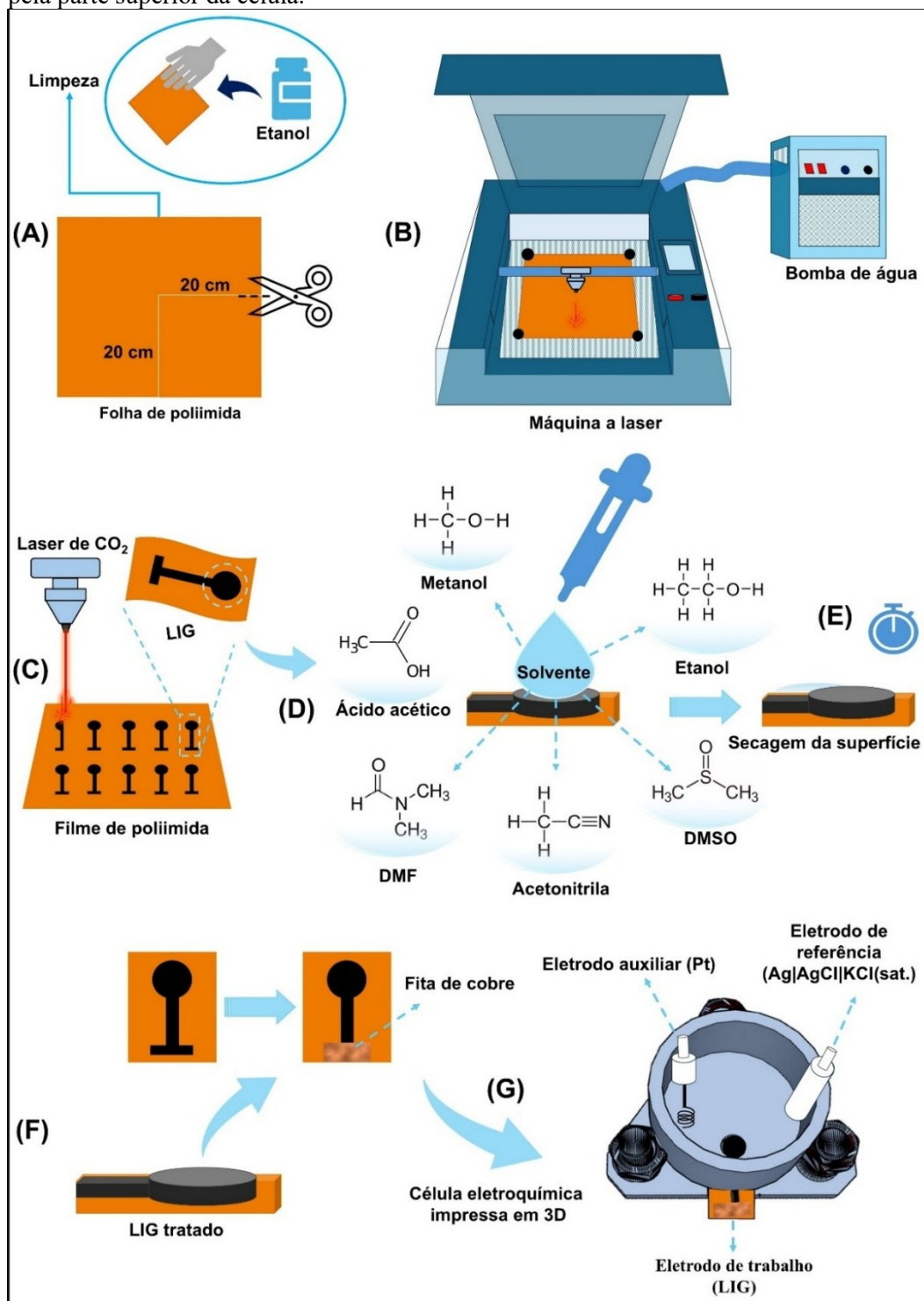
2.2 Produção e modificação de eletrodos de LIG

Uma máquina de corte e gravação a laser de CO₂ (10,6 μm , 40 W) adquirida da WorkSpecial WS4040 (São Paulo, Brasil) foi empregada na produção de eletrodos de LIG a partir de uma película de PI (Kapton®) com espessura de 0,15 mm, adquiridas da Vemar (Sorocaba, Brasil). O desenho do eletrodo de trabalho foi desenvolvido com o auxílio do software RDWorks 8.0. As etapas envolvidas na produção do LIG, bem como em sua modificação, estão sumarizadas na Figura 8.

Inicialmente, o filme de PI foi limpo empregando etanol (Figura 8A). Em seguida, a máquina a laser, acoplada a um sistema de refrigeração por bomba d'água para controle da temperatura da fonte laser, foi utilizada para a gravação do substrato de PI, o qual foi fixado à mesa de corte por meio de ímãs (Figura 8B). A gravação foi realizada utilizando potência de 1,0 W (medida por um leitor de potência, CS-HLP-200, China), velocidade de 40 mm s⁻¹, distância entre as linhas de gravação de 0,1 mm e distância de trabalho de 12 mm entre o substrato e a saída do laser. Esses parâmetros de gravação foram previamente otimizados por Sevene e coautores (SEVENE *et al.*, 2025). A fabricação de 10 eletrodos foi concluída em 5,0 min (Figura 8C).

Na etapa de tratamento com solventes (seção 3.5, QUARTA PARTE da tese), os eletrodos de LIG foram modificados por meio da deposição por gotejamento (*drop-casting*) de 3,0 μL do solvente — acetonitrila (ACN), dimetilformamida (DMF), etanol (EtOH), metanol (MeOH), ácido acético (HAc) ou DMSO — diretamente sobre a superfície do eletrodo (Figura 8D). Esse volume foi previamente otimizado de modo a garantir a cobertura completa e uniforme da superfície do eletrodo de trabalho, sem ocorrência de transbordamento. Volumes menores não promoveram o molhamento total da superfície, resultando em contato inconsistente, enquanto volumes maiores ultrapassaram os limites do eletrodo, podendo interferir nas medições. Dessa forma, o volume de 3,0 μL foi estabelecido como ideal para assegurar uma deposição confiável e reproduzível. Após o *drop-casting*, os eletrodos foram secos à temperatura ambiente por 5,0 h e, posteriormente, lavados várias vezes com água deionizada. Antes das medidas eletroquímicas, uma fita de cobre foi aplicada ao contato elétrico dos eletrodos de LIG (não modificados ou modificados). A fita de cobre atua como um reforço mecânico na região de contato elétrico, minimizando a remoção das trilhas de grafeno causada pelo contato mecânico repetitivo com os conectores do potenciostato durante as medidas eletroquímicas (Figura 8F). Em seguida, os eletrodos foram inseridos no compartimento inferior da célula eletroquímica impressa em 3D para a realização das medidas eletroquímicas, conforme ilustrado na Figura 8G.

Figura 8 - Representação esquemática da preparação, fabricação e modificação dos eletrodos de LIG, bem como sua integração na célula eletroquímica. (A) Corte e limpeza da folha de poliimida; (B) Posicionamento da folha de poliimida na mesa de gravação a laser de CO₂; (C) ilustração do processo de gravação a laser utilizado para produzir os eletrodos; (D) modificação por drop-casting, na qual 3 µL de solvente são aplicados sobre a superfície do LIG; (E) secagem dos eletrodos à temperatura ambiente; (F) fixação de fita de cobre aos eletrodos de LIG para garantir adequado contato elétrico com o potenciostato; (G) posicionamento do eletrodo de LIG modificado na base da célula eletroquímica impressa em 3D, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_(sat.) inseridos pela parte superior da célula.



Fonte: Próprio autor (2026).

2.3 Aquisição e preparo de amostras

2.3.1 Capacidade antioxidante de chás

As amostras comerciais de chá foram adquiridas em supermercados locais (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil e Chimoio, Moçambique), abrangendo variedades como chá verde com hibisco, chá misto, chá verde e chá preto. Os extratos de chá foram preparados por infusão de um sachê (1,7 g) em 100 mL de água a 100 °C por 5 min, de acordo com a metodologia proposta por Oliveira (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Em seguida, uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante foi coletada e submetida à secagem em estufa a 100 °C por 45 min, para determinação da concentração do extrato, expressa em termos de sólidos solúveis. As concentrações das amostras de chá variaram de 5000 a 7000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os rendimentos de extração, calculados em relação à massa inicial do sachê (assumindo extração teórica de 100%), variaram entre 29,4% e 41,1%.

Após a obtenção dos extratos, soluções de chá com concentrações diferentes foram preparadas diluindo quantidades apropriadas em eletrólito de suporte (solução tampão de acetato (0,2 mol L⁻¹, pH 5,0) contendo etanol (1:1)). As soluções de chá foram preparadas em diferentes faixas de concentração, determinadas experimentalmente e ajustadas de modo a abranger os valores de CE₅₀. As faixas utilizadas foram: chá preto (1,5–18,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$), chá verde (0,75–13,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$), chá misto (15–82,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e chá verde com hibisco (0,75–12,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

2.3.2 Determinação de CAP em mel

A amostra de mel foi adquirida em supermercado local (Uberlândia, Brasil). O preparo das amostras foi adaptado da metodologia proposta por Rocha *et al.* (ROCHA *et al.*, 2023). Inicialmente, 0,500 g de mel foram transferidos para um balão volumétrico de 10,0 mL. Em seguida, a amostra foi fortificada com quantidades conhecidas de CAP, de modo a obter concentrações finais de 20,0; 50,0 e 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de solução tampão BR (pH 2,0), e a dissolução foi auxiliada por banho ultrassônico durante 10 min. Após completa homogeneização, o eletrólito de suporte foi cuidadosamente adicionado até que o menisco atingisse a marca da aferição do balão volumétrico. Por fim, uma alíquota da amostra (resultando em uma diluição de 40 vezes) foi adicionada à célula eletroquímica para a determinação de CAP. A quantificação do antibiótico nas amostras de mel foi realizada pelo método de adição padrão.

2.3.3 Determinação da sulfanilamida em amostras de água e urina sintética

Amostras de água de torneira e de água filtrada de bebedouro foram coletadas no laboratório (Uberlândia, Brasil), enquanto as amostras de água de rio foram coletadas no rio Uberabinha, em Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. Previamente à análise, foram adicionadas às amostras as massas apropriadas dos reagentes necessários à preparação do eletrólito suporte (BR, pH 7,0) diretamente nas amostras (para evitar a necessidade de diluição da amostra em eletrólito). Por fim, alíquota das amostras de água de torneira e de água filtrada de bebedouro, previamente fortificadas com o analito, foram transferidas diretamente para a célula eletroquímica para a eletroanálise de SFL, sem a necessidade de etapa adicional de diluição. Em contraste, as amostras de água de rio fortificadas foram previamente diluídas na proporção de 1:4 em tampão BR (pH 7,0) antes da análise.

A urina sintética foi preparada conforme metodologia previamente estabelecida na literatura (BROOKS; KEEVIL, 1997), por meio da dissolução de 0,40 g de ácido cítrico, 0,37 g de ácido ascórbico, 2,10 g de hidrogenocarbonato de sódio, 9,99 g de ureia, 0,07 g de ácido úrico, 0,04 g de cloreto de cálcio, 5,20 g de cloreto de sódio, 1,41 g de sulfato de sódio, 0,49 g de sulfato de magnésio, 1,30 g de cloreto de amônio e 0,95 g de fosfato monopotássico em 1 L de água deionizada. A amostra de urina sintética, após fortificação com SFL, foi subsequentemente diluída na proporção de 1:10 em solução tampão BR antes da eletroanálise. As amostras foram fortificadas com quantidades conhecidas de SFL em dois níveis de concentração distintos, com o objetivo de realizar estudos de recuperação por meio do método de adição padrão.

2.4 Medidas eletroquímicas

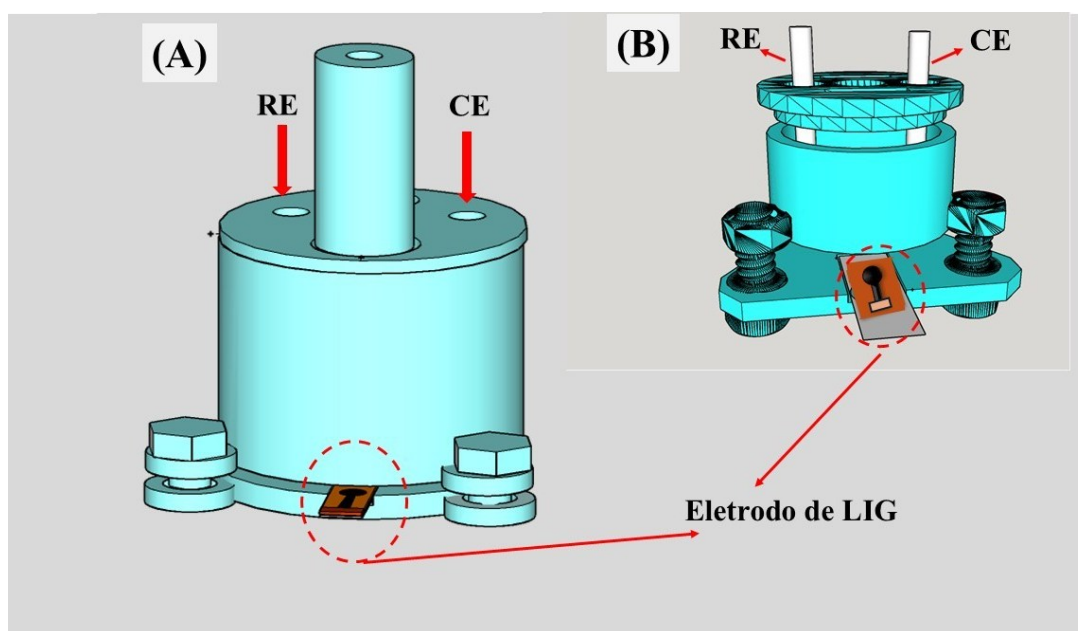
2.4.1 Instrumentação, célula eletroquímicas e eletrodos

A voltametria cíclica (CV), a voltametria de pulso diferencial (DPV), a voltametria de onda quadrada (SWV) e análise por injeção em batelada com detecção amperométrica (BIA-AD) foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato μ -AUTOLAB Tipo III (MetrohmAutolab BV, Utrecht, Países Baixos), conectado a um computador e controlado pelo software NOVA 2.1.6.

Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas em células eletroquímicas impressas em 3D produzidas em acrilonitrila butadieno estireno (ABS), conforme descrito por Cardoso e colaboradores (CARDOSO *et al.*, 2018) (Figura 9). Os experimentos envolvendo BIA-AD foram realizados em uma célula eletroquímica do tipo BIA, impressa em 3D, com volume interno de 100 mL (Figura 9A). Nesse sistema, as injeções das soluções padrão e das

amostras foram realizadas utilizando uma micropipeta eletrônica Eppendorf Multipette® E3 (Hamburgo, Alemanha), equipada com Combitip® (Hamburgo, Alemanha) de 1 mL. O equipamento permite a dispensação de volumes entre 1 e 1000 μL e o ajuste da velocidade de injeção na faixa de 16,9 a 299 $\mu\text{L s}^{-1}$. Já os experimentos voltamétricos (CV, DPV e SWV) foram realizados em uma célula eletroquímica impressa em 3D com volume interno de 10 mL (Figura 9B).

Figura 9 – Células eletroquímicas impressas em 3D: (A) célula BIA para detecção amperométrica e (B) célula convencional usada para medidas voltamétricas.



Fonte: Próprio autor (2026).

O sistema de eletrodos empregado nas medidas eletroquímicas foi constituído por um eletrodo de referência $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$, fabricado no próprio laboratório, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de LIG, empregado como eletrodo de trabalho tanto na forma não modificada quanto após modificação com DMSO.

A área geométrica do eletrodo de trabalho foi delimitada por um anel de vedação de borracha (O-ring), posicionado entre a superfície do eletrodo e o corpo da célula eletroquímica, de modo a expor ao eletrólito suporte uma área circular de 0,19 cm^2 . Além de definir a área eletroativa, o O-ring proporcionou vedação mecânica eficiente, prevenindo vazamentos e impedindo o contato da solução com regiões não ativas do eletrodo.

2.4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos baseados em LIG

A CV, com incremento de potencial de 5 mV e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, foi empregada para a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos não modificados e modificados com solvente orgânico, na presença do par redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (1 mmol L⁻¹) em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.

Com o objetivo de determinar a área eletroativa (A_{ele}) dos eletrodos de LIG não modificado e modificado com DMSO, a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) foi inicialmente determinada a partir de voltamogramas cíclicos foram registrados em uma janela de potencial de 0,0 a +0,3 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), em diferentes velocidades de varredura (5,0 -20,0 mV s⁻¹), utilizando uma solução de KCl 0,1 mol·L⁻¹ como eletrólito de suporte. Essa faixa de potencial foi selecionada com o objetivo de evitar a ocorrência de processos faradaicos, assegurando que a corrente medida estivesse associada exclusivamente ao carregamento da dupla camada elétrica. O uso do KCl como eletrólito de suporte inerte teve como objetivo fornecer condutividade iônica sem promover interferências químicas com o material do eletrodo, preservando, assim, suas propriedades superficiais. O procedimento experimental foi conduzido conforme a metodologia descrita por Voiry *et al.* (VOIRY *et al.*, 2018). A diferença entre as correntes anódica e catódica foi determinada em +0,15 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), sendo posteriormente normalizada pela área geométrica do eletrodo (0,19 cm²) e plotada em função da velocidade de varredura (V s⁻¹), permitindo a determinação de Cdl a partir do coeficiente angular da reta obtida. A A_{ele} foi então estimada utilizando-se uma capacitância específica de 21 μF·cm⁻² (capacitância superficial teórica, Cs) (WONG *et al.*, 2018) e a área geométrica (A_{geo} = 0,19 cm²), de acordo com a Equação 1:

$$A_{ele} = \frac{C_{dl} A_{geo}}{C_s} \quad \text{Equação 1}$$

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas aplicando-se o potencial de meia onda ($E_{1/2}$ = +0,22 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)) do par redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (1,0 mmol·L⁻¹), em solução de KCl 0,1 mol·L⁻¹ como eletrólito de suporte. Durante os experimentos, foi aplicado um potencial alternado de 10 mV de amplitude, na faixa de frequência de 50 kHz a 0,1 Hz.

2.4.3 Determinação da capacidade antioxidante em chá

Inicialmente, o comportamento eletroquímico do radical DPPH foi investigado por CV (incremento de potencial, 5 mV e velocidade de varredura, 50 mV s⁻¹), utilizando solução aquosa de acetato de sódio contendo etanol (1:1, v/v).

Para a determinação da capacidade antioxidante total, por meio do cálculo dos valores de CE_{50} em amostras de chá, os parâmetros do sistema BIA-AD (potencial de trabalho, velocidade de injeção e volume injetado) foram previamente otimizados utilizando uma solução padrão de DPPH ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Na etapa de avaliação da capacidade antioxidante das amostras, 0,5 mL de uma solução de DPPH ($350 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram adicionados a microtubos âmbar de 2,0 mL, seguidos da adição de 1,5 mL da amostra de chá ou de soluções padrão de antioxidantes em diferentes concentrações. Após um tempo de reação de 30 min, à temperatura ambiente do laboratório ($\pm 25^\circ\text{C}$) e sob proteção da luz, as soluções contidas nos microtubos foram injetadas por sistema BIA para a detecção amperométrica de DPPH remanescente.

A porcentagem de consumo de DPPH pelo composto antioxidante foi calculada de acordo com a Equação 2 (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Os valores de CE_{50} , obtidos por BIA-AD, foram determinados por análise de regressão da porcentagem de consumo de DPPH em função da concentração da amostra.

$$\% \text{ Consumo DPPH} = \left(1 - \frac{I_{\text{amostra}}}{I_{\text{controle}}}\right) \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Onde I_{controle} é a corrente de pico da solução de DPPH e I_{amostra} é a corrente do DPPH residual após 30 minutos de reação com a amostra ou solução padrão do antioxidante.

Os valores de CE_{50} obtidos foram calculados por análise de regressão gráfica do consumo de DPPH *versus* concentração de amostra.

2.4.4 Determinações de antibióticos por técnicas voltamétricas

O comportamento eletroquímico de antibióticos, incluindo CAP e SFL, foi investigado por CV, utilizando tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, a CV foi empregada para a otimização do pH do eletrólito suporte e para investigar o efeito da velocidade de varredura nos processos faradaicos envolvidos.

Os parâmetros da DPV, incluindo, incremento de potencial, amplitude de pulso, tempo de pulso, potencial aplicado e tempo de acumulação, foram otimizados na presença de CAP ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) e de SFL ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR (pH 7,0). As condições otimizadas foram empregadas na determinação de CAP em amostras de mel e de SFL em amostras de água e urina sintética, utilizando o método de adição padrão.

Todas as medições eletroquímicas foram realizadas sem a remoção do oxigênio dissolvido, à temperatura ambiente do laboratório ($\approx 25^\circ\text{C}$).

2.5 Medidas espectrofotométricas

2.5.1 Avaliação da capacidade antioxidante em amostras de chá

As análises espectrofotométricas foram realizadas com o objetivo de comparar os resultados obtidos pelo método de BIA-AD na avaliação da capacidade antioxidante das amostras de chá por meio do consumo do radical DPPH. O procedimento experimental foi conduzido com base em método previamente descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2016), com as adaptações necessárias às condições deste estudo.

As medidas de absorbância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S (Madison, EUA), em comprimento de onda de 517 nm, empregando cubetas de quartzo com volume de 3,0 mL. As leituras de absorbâncias foram realizadas após 30 min de reação entre o radical DPPH e a amostra de chá, utilizando a mesma proporção de reagentes descrita anteriormente na Seção 2.4.3. A porcentagem de consumo do radical DPPH foi determinada conforme a Equação 3 (BAGHERI HASHKAVAYI; HASHEMNIA; OSFOURI, 2020):

$$\% \text{ Consumo DPPH} = \left(1 - \frac{\text{Abs. amostra}}{\text{Abs. controle}}\right) \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

Em que *Abs. controle* é a absorbância da solução do DPPH, e *Abs. amostra* é a absorbância da solução incubada de DPPH e solução de extrato de chá.

Os valores de CE₅₀ foram obtidos por meio de análise de regressão da porcentagem de consumo de DPPH em função da concentração de chá.

2.5.2 Quantificação de SFL em amostras de água e urina sintética

Para a validação do método proposto para a determinação de SFL em amostras de água e urina sintética por DPV, utilizando eletrodos de LIG-DMSO, foi empregado um método espectrofotométrico previamente validado (NAGARAJA *et al.*, 2007). As absorbâncias foram determinadas em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu (modelo UV-2600), operando em comprimento de onda de 482 nm, utilizando cubetas de quartzo com volume de 3,0 mL. As condições instrumentais e o procedimento experimental foram estabelecidos com base no método descrito por Nagaraja e colaboradores, com as devidas adaptações (NAGARAJA *et al.*, 2007). De forma resumida, alíquotas de soluções padrão de SFL foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, seguidas da adição de 1,0 mL de ácido sulfúrico (10 mol·L⁻¹). Após resfriamento em banho de gelo, foram adicionados 1,5 mL de nitrito de sódio (1,0% m/v), sob leve agitação, com o objetivo de promover a reação de diazotação envolvendo o grupo amina primária da SFL e o NaNO₂ em meio ácido. As soluções foram mantidas em repouso por 5

minutos, após os quais foram adicionados 2,5 mL de ácido sulfâmico (2,0% m/v), seguidos de agitação e novo período de repouso de 5 minutos. Em seguida, para promover o acoplamento da espécie diazotada com a 8-hidroxiquinolina (8-HQ), em meio alcalino, com formação de um produto colorido, foram adicionados 2,0 mL de 8-HQ (0,5% m/v) e 2,0 mL de hidróxido de sódio ($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). O volume final foi completado para 25 mL com água Milli-Q, seguido de homogeneização das soluções. A absorbância do produto colorido formado foi medida em 482 nm, utilizando um branco como referência, após 5 minutos, sendo então construída a curva analítica. A curva obtida foi utilizada para a quantificação de SFL em amostras fortificadas e previamente diluídas, incluindo água de torneira e água potável (diluídas 2 vezes) e água de rio (diluída 4 vezes). Adicionalmente, o método de adição padrão foi aplicado à determinação de SFL em amostra de urina diluída 10 vezes, com o objetivo de minimizar os efeitos de matriz.

2.6 Caracterização morfológica, textural e espectroscópica dos eletrodos de LIG

2.6.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Vega3 (Tescan, República Tcheca), operando a 20 kV, com distância de trabalho de 15 mm. As análises foram conduzidas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química, integrante da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia. A composição elementar foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), utilizando um detector INCA X-Act (Oxford Instruments, Reino Unido). Para evitar a degradação estrutural sob o feixe de elétrons, todas as amostras foram previamente recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 10 nm por deposição por pulverização catódica (*sputtering*), antes das análises de MEV e EDS.

2.6.2 Determinação da área superficial pelo modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET)

As medidas de área superficial específica foram realizadas por fisissorção de nitrogênio a 77 K, utilizando um analisador Micromeritics ASAP 2000 (Norcross, GA, EUA). Antes das análises, amostras foram previamente desgaseificadas a 80 °C sob vácuo ($< 10 \text{ } \mu\text{mHg}$). Os valores de área superficial foram determinados com base no modelo de BET. As análises foram realizadas no Laboratório de Inorgânica (NANOSSOL e GQMIN) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

2.6.3 Microscopia de força atômica

A análise topográfica foi realizada por microscopia de força atômica (AFM), utilizando um equipamento SPM-9600 (Shimadzu, Japão), equipado com scanner padrão capaz de adquirir imagens de áreas de até $10 \times 10 \mu\text{m}$, com alcance vertical de $5 \mu\text{m}$ e pontas com raio de curvatura inferior a 10 nm , operando em uma faixa de frequência de 204 a 497 kHz.

A escala do eixo Z foi ajustada para $1 \mu\text{m}$, e os parâmetros de rugosidade superficial foram determinados com o auxílio do software Gwyddion. A partir dos dados topográficos obtidos (coordenadas x, y e z), foram calculados os parâmetros de rugosidade média aritmética (Ra) e rugosidade quadrática média (Rq), fornecendo informações quantitativas sobre as irregularidades da superfície.

As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) no Instituto de Física, integrante da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

2.6.4 Difração de raios X

A estrutura cristalina, a morfologia superficial e a composição química dos materiais preparados foram analisadas utilizando difração de raios X (DRX), empregando um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu, Japão), operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O equipamento está instalado no Laboratório da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

2.6.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do eletrodo LIG foram obtidos empregando o microscópio LabRAM HR Evolution (Horiba, Japão), no verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) com potência 2 mW. As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) no Instituto de Física, integrante da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

2.6.6 Ângulo de contato

Imagens do ângulo de contato superficial dos eletrodos de LIG não modificados e tratados com solvente foram obtidas utilizando um smartphone acoplado a um suporte universal. As imagens foram registradas 10 s após a deposição de uma gota de água deionizada sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O ângulo de contato, definido como o ângulo

formado entre a tangente na interface líquido–ar da gota e a superfície do eletrodo, foi determinado com o auxílio do software GeoGebra®.

2.6.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas utilizando um sistema AXIS Supra (Kratos, Reino Unido), equipado com uma fonte monocromática de raios X Al K α (1486,6 eV), operando a 225 W, e um analisador hemisférico. Os dados foram adquiridos no modo de transmissão fixa (*fixed transmission mode*), com energias de passagem de 160 eV para espectros de varredura (*survey*) e 20 eV para análises de alta resolução. As medidas foram conduzidas no modo *slot*, resultando em uma área de amostragem de aproximadamente 700 × 300 μm . Sob energia de passagem de 20 eV, a largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) do pico Ag 3d $_{5/2}$ foi determinada em 0,613 eV. A escala de energia de ligação foi calibrada utilizando o pico C 1s do carbono grafitico hibridizado sp 2 , fixado em 284,5 eV. Apesar das limitações conhecidas associadas a esse método de calibração (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2021), sua utilização foi adotada devido à indisponibilidade de padrões de referência mais adequados, bem como à baixa dependência da análise em relação às posições absolutas dos picos. As análises foram realizadas no Laboratório de eletroquímica na Universidade Metropolitana Manchester (MMU), Manchester, Reino Unido.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Considerações gerais

Os resultados e as discussões apresentados nesta tese estão organizados em quatro partes principais.

Na primeira parte, são apresentados os estudos de caracterização físico-química dos eletrodos de LIG empregados ao longo da tese. São discutidas e comparadas as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos eletrodos de LIG não modificados e dos eletrodos submetidos à modificação superficial com DMSO, permitindo correlacionar as características dos materiais com seus respectivos desempenhos analíticos. Essas caracterizações fornecem informações fundamentais para a compreensão dos resultados apresentados nas seções subsequentes.

Na segunda parte, são apresentados os estudos voltados à determinação da capacidade antioxidante de amostras de chá por meio do monitoramento do consumo do radical DPPH, utilizando eletrodos de LIG não modificados como plataforma eletroanalítica.

A terceira parte aborda o potencial dos eletrodos de LIG não modificados para aplicações em eletroanálise de alimentos, com destaque para o desenvolvimento de um método analítico destinado à determinação de CAP em amostras de mel.

Por fim, a quarta parte demonstra que um tratamento simples com DMSO é capaz de aumentar significativamente a atividade eletroquímica dos eletrodos de LIG, em decorrência de modificações na composição química e na morfologia superficial do material. O efeito desse tratamento foi avaliado por meio de medidas voltamétricas, evidenciando o potencial da estratégia proposta para aprimorar o desempenho eletroquímico dos eletrodos. Como prova de conceito, os eletrodos de LIG tratados com DMSO foram empregados na determinação de SFL em amostras de água e urina sintética.

Cabe ressaltar que a organização dos estudos apresentados nesta tese reflete a evolução cronológica da pesquisa. Os estudos descritos na segunda e na terceira partes foram desenvolvidos utilizando eletrodos de LIG não modificados, uma vez que a estratégia de modificação superficial com DMSO ainda não havia sido proposta. Posteriormente, visando aprimorar as propriedades eletroquímicas e o desempenho analítico desses eletrodos, foi investigado o tratamento com DMSO, cujos resultados são apresentados na quarta parte. Dessa forma, a tese não apenas demonstra as potencialidades analíticas dos eletrodos de LIG, mas também evidencia os avanços alcançados por meio da modificação superficial desenvolvida ao longo desta pesquisa.

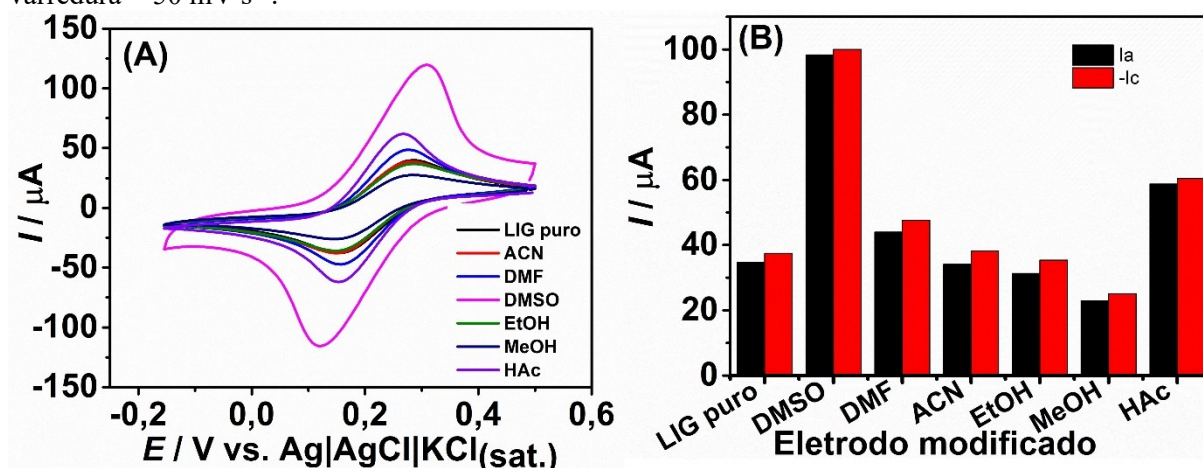
PRIMEIRA PARTE

3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFÓLOGICA, ESPECTROSCÓPICA E ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE LIG

3.2.1 Influência da modificação superficial com solventes no desempenho eletroquímico de eletrodos de LIG

A fim de investigar o efeito de diferentes solventes, incluindo DMSO, ACN, EtOH, MeOH, HAc e DMF, na superfície do eletrodo de LIG e no seu desempenho eletroquímico, foram realizadas medidas de CV, empregando-se o par redox $1,0 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos de LIG modificados com cada solvente, conforme descrito na seção 2.2, foram avaliados sob condições idênticas (Figura 10).

Figura 10 - (A) Voltamogramas cíclicos (VC) registrados na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo não modificado e eletrodos modificados com solventes; (B) correntes anódicas (I_a , barra preta) e catódicas ($-I_c$, barra vermelha) extraídas dos dados apresentados na Figura 10A. Condições de CV: Incremento de potencial = 5 mV ; velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .



Fonte: Próprio autor (2026).

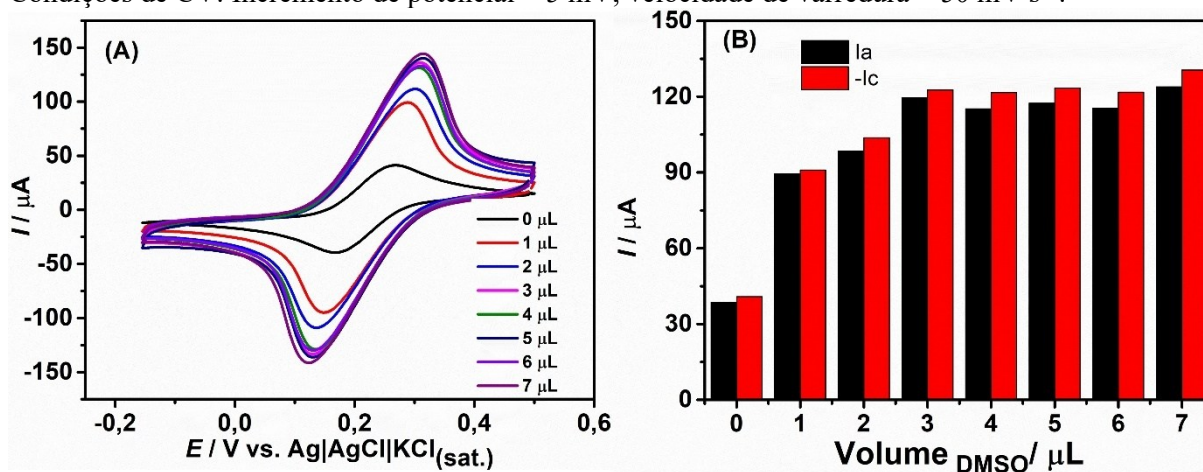
Conforme observado, os perfis eletroquímicos da sonda redox evidenciaram um aumento significativo na resposta de corrente para os eletrodos tratados com DMF ($\sim 1,3$ vezes), HAc ($\sim 1,6$ vezes) e DMSO ($\sim 2,7$ vezes). Em contrapartida, as modificações com ACN e EtOH não promoveram aumento significativo das correntes de pico anódica e catódica. Notavelmente, o tratamento com MeOH resultou em diminuição da intensidade de corrente, com redução dos picos em aproximadamente $0,67$ vezes. A ausência de aumento significativo, ou mesmo a redução da corrente de pico, pode estar associada ao aumento da hidrofobicidade da superfície,

comportamento semelhante ao observado por Zhang e coautores, que demonstraram que o tratamento com etanol promoveu o aumento do ângulo de contato com a água (HAN *et al.*, 2022b). Com base no desempenho eletroquímico superior, o DMSO foi selecionado como o solvente mais adequado para os experimentos subsequentes. As possíveis razões para o aumento da resposta eletroquímica observado após a modificação com DMSO serão discutidas nas próximas seções, com base nos resultados de caracterização da superfície do LIG antes e após a modificação.

3.2.2 Estudo do efeito do volume de DMSO aplicado por drop-casting sobre a atividade eletroquímica do LIG

Em seguida, experimentos de CV foram realizados com o objetivo de avaliar a influência do volume de DMSO aplicado por *drop-casting* no desempenho eletroquímico dos eletrodos de LIG. O volume foi variado de 1 a 7 μL sobre uma área de eletrodo de trabalho de 0,19 cm^2 , sendo a resposta de corrente monitorada em função dessa variação. Conforme apresentado na Figura 11, observou-se um aumento progressivo da corrente até 3 μL , condição na qual foi atingido o incremento máximo do sinal. Para volumes superiores a 3 μL , a resposta de corrente permaneceu praticamente constante, indicando que o aumento adicional da quantidade de solvente não promoveu melhorias adicionais no desempenho do eletrodo. Dessa forma, o volume de 3 μL foi selecionado como valor ótimo para os experimentos subsequentes, assegurando reprodutibilidade e desempenho eficiente do sensor.

Figura 11 - (A) Voltamogramas cíclicos registrados na presença de 1 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, em solução de KCl 0,10 mol L^{-1} , utilizando eletrodo não modificado (sem DMSO, linha preta) e eletrodos de LIG modificados com DMSO (diferentes volumes variando de 1 a 7 μL); (B) correntes anódicas (I_a , barra preta) e catódicas ($-I_c$, barra vermelha) extraídas dos dados apresentados na Figura 11A. Condições de CV: Incremento de potencial = 5 mV; velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .

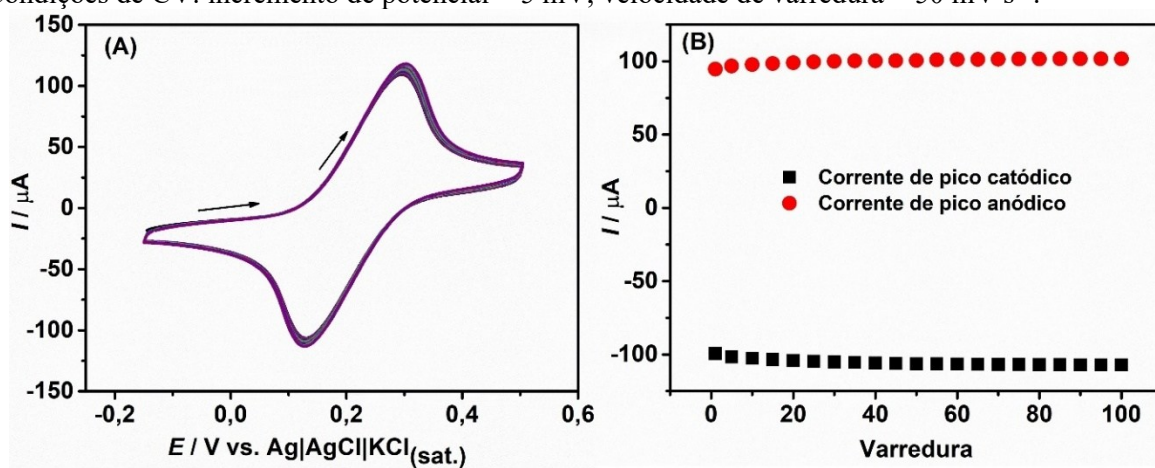


Fonte: Próprio autor (2026).

3.2.3 Estudo da estabilidade de eletrodos de LIG tratados com DMSO

A estabilidade do eletrodo de LIG modificado com DMSO foi avaliada por meio de medidas sucessivas de CV ($n = 100$), na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 12). O desvio padrão relativo (RSD) das correntes de pico anódica e catódica foi inferior a 1,72%, indicando que a modificação superficial se mantém estável ao longo do tempo. Apesar de o DMSO ser completamente miscível em água, os resultados sugerem que sua aplicação por *drop-casting* promove alterações persistentes na interface do LIG, possivelmente associadas à adsorção do solvente, à sua retenção em estruturas porosas e à modificação da molhabilidade superficial. Esses efeitos contribuem para o aumento da área eletroativa, justificando o desempenho eletroquímico superior e a elevada estabilidade observada.

Figura 12 - (A) Voltamogramas cíclicos (CV) obtidos a partir de varreduras sucessivas ($n = 100$), na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo LIG-DMSO; (B) variação da corrente de pico das respostas catódicas (quadrados) e anódicas (círculos). Condições de CV: incremento de potencial = 5 mV ; velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .



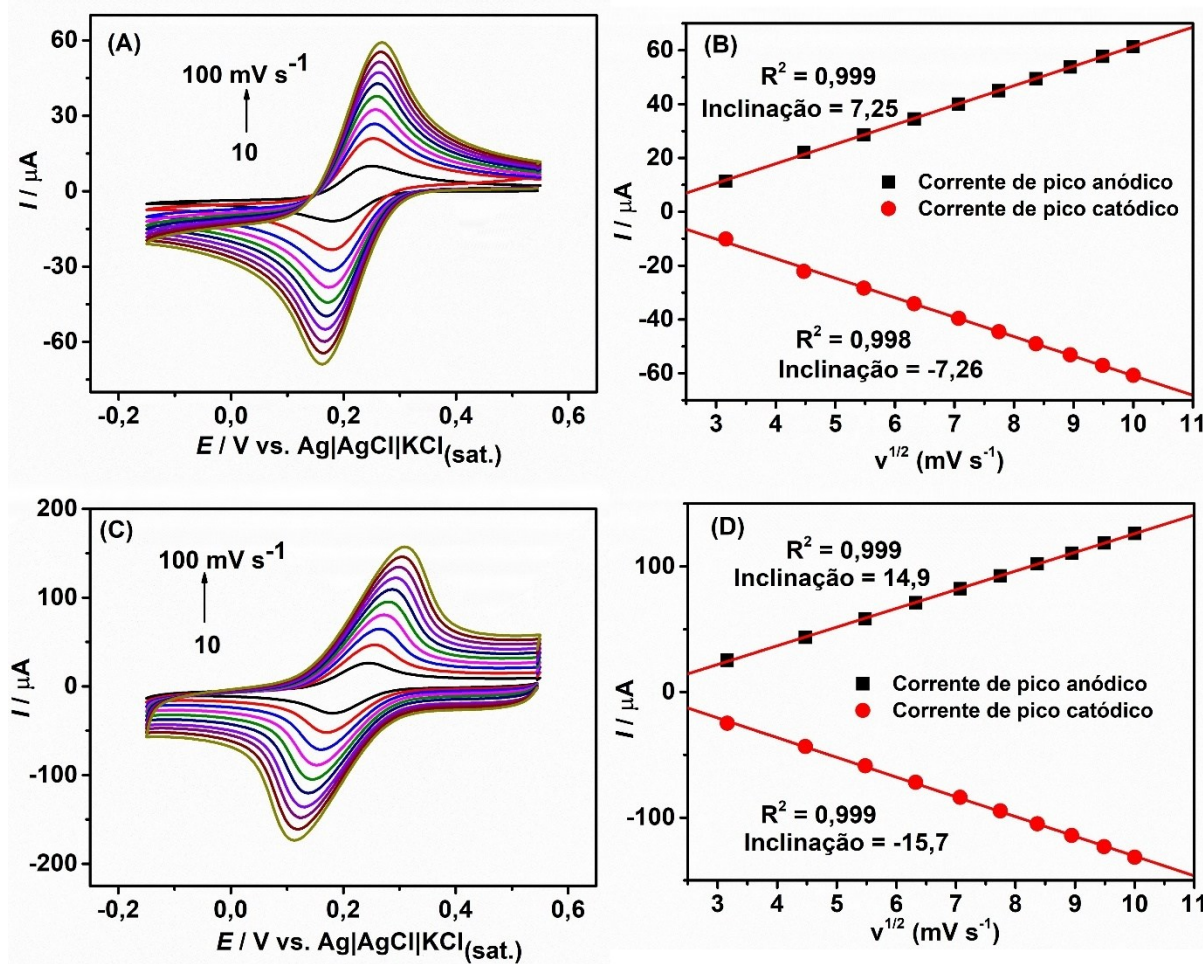
Fonte: Próprio autor (2026).

3.2.4 Caracterização eletroquímica de eletrodos de LIG

Conforme previamente demonstrado na Figura 10, a modificação da superfície do LIG com DMSO proporcionou um aumento de aproximadamente 2,8 vezes nas correntes de pico anódica e catódica nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Posteriormente, foi realizado um estudo da velocidade de varredura na faixa de 10 a 100 mV s^{-1} , tanto para os eletrodos não tratados quanto para aqueles tratados com DMSO (Figura 13). Observou-se uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, com um aumento de aproximadamente 2,1 vezes no coeficiente angular após o tratamento com DMSO. Esses resultados indicam que a etapa limitante na

transferência de elétrons é o transporte de massa por difusão em ambas as superfícies de eletrodo de LIG.

Figura 13-Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes velocidades de varredura ($10\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$), utilizando (A) eletrodo não modificado e (B) eletrodo modificado; (C) e (D) gráficos das correntes de pico anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Próprio autor (2026).

Diante das diferenças significativas nas respostas eletroquímicas observadas entre os eletrodos não tratados e tratados, investigou-se se tais variações poderiam ser atribuídas a alterações na A_{ele} . Diversos trabalhos na literatura estimam a A_{ele} por meio da equação de Randles-Sevcik para sistemas reversíveis, a partir de experimentos de voltametria cíclica realizados em diferentes velocidades de varredura, conforme apresentado na Equação 4 (GARCÍA-MIRANDA FERRARI *et al.*, 2018; CRAPNELL; BANKS, 2021):

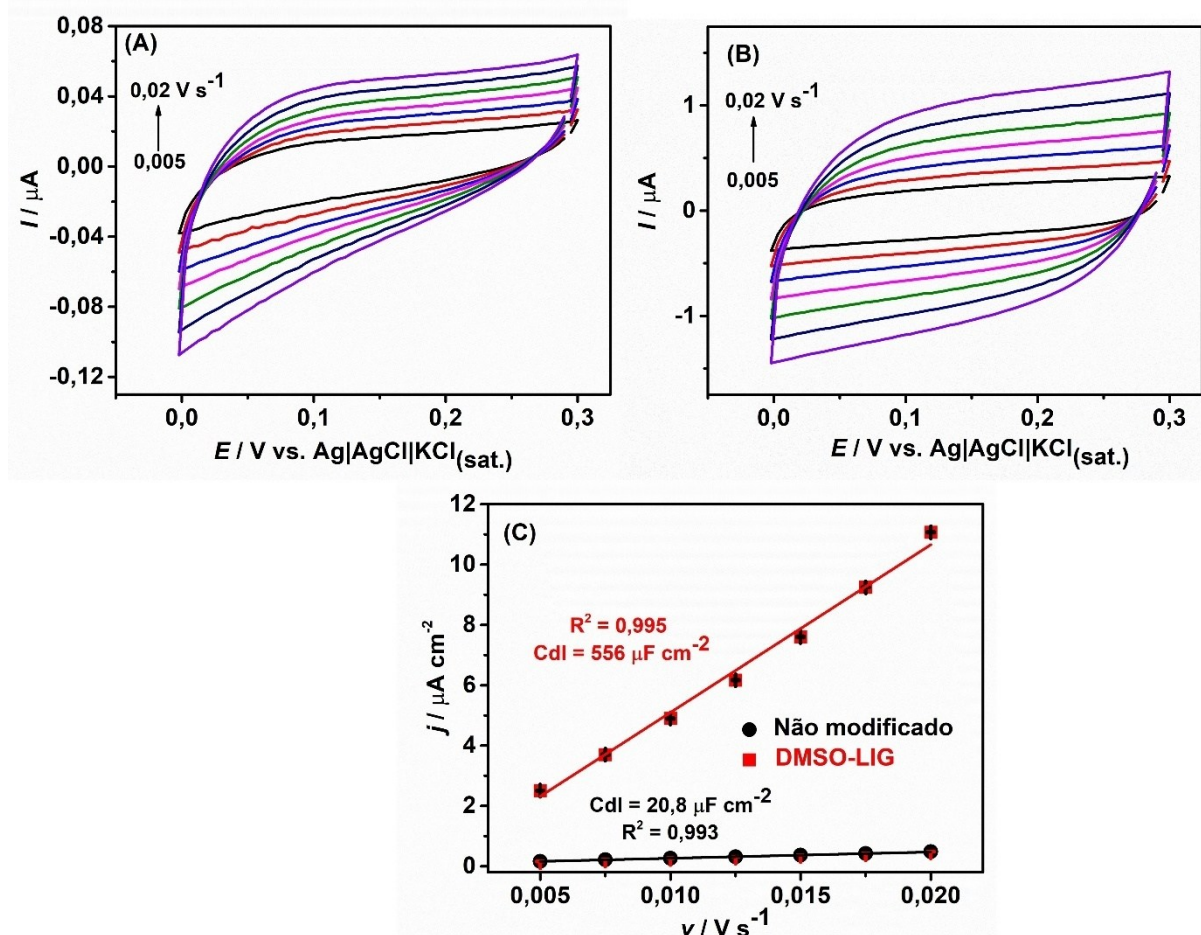
$$I_p = \pm 0,446nFCA_{ele}\sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad \text{Equação 4}$$

Nessa equação, R corresponde à constante dos gases, n ao número de elétrons transferidos, F à constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$), C à concentração da espécie eletroativa, D ao coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e T à temperatura (K) e v a velocidade de varredura (V s^{-1}). Assim, com base nos experimentos de voltametria cíclica realizados na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes velocidades de varredura (Figura 13), as áreas eletroativas (A_{ele}) dos eletrodos de LIG não tratado e tratado com DMSO foram estimadas em $0,30$ e $0,67 \text{ cm}^2$, respectivamente.

Embora alguns grupos de pesquisa ainda estimem a A_{ele} por meio da equação de Randles–Sevcik, diversos estudos têm evidenciado as incertezas significativas associadas a essa abordagem (VOIRY *et al.*, 2018; PAIXÃO, 2020; MESSIAS *et al.*, 2025). O uso de sondas redox, como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, para a estimativa da A_{ele} apresenta limitações relevantes, especialmente em eletrodos rugosos ou porosos (MESSIAS *et al.*, 2025). Isso se deve ao fato de que o cálculo baseado na equação de Randles–Sevcik pressupõe condições ideais que raramente são atendidas na prática. A corrente obtida depende da escala temporal do experimento (velocidade de varredura), de modo que, em superfícies porosas, diferentes regiões são acessadas em tempos distintos, tornando a área efetivamente sondada dependente da difusão. Além disso, essas sondas apresentam mecanismos de transferência de carga distintos: o sistema $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ é do tipo esfera externa e pouco sensível à química da superfície, enquanto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ envolve interações mais complexas e é altamente sensível ao estado superficial. Como consequência, os valores de área estimados podem variar significativamente conforme a sonda empregada, não representando, necessariamente, a área eletroativa real (MESSIAS *et al.*, 2025).

Nesse contexto, alguns eletroquímicos teóricos têm sugerido a estimativa da área eletroativa a partir de Cdl como uma estratégia mais consistente. Com esse propósito, a A_{ele} foi estimada a partir de Cdl, determinada por meio de experimentos de CV, conforme descrito na seção 2.4.2. A Figura 14 apresenta os estudos em diferentes velocidades de varredura realizados nesta investigação.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos (VC) registrados entre 10 e 30 mV s^{-1} nos eletrodos (A) não modificado e (B) DMSO-LIG. As medidas de VC foram realizadas em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} , no intervalo de potencial de 0,0 a +0,3 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)) (C) Dados de capacitância: gráficos da densidade de corrente (j), medida a +0,15 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), em função da velocidade de varredura, para os eletrodos não modificado e modificado, visando à determinação do valor de Cdl.



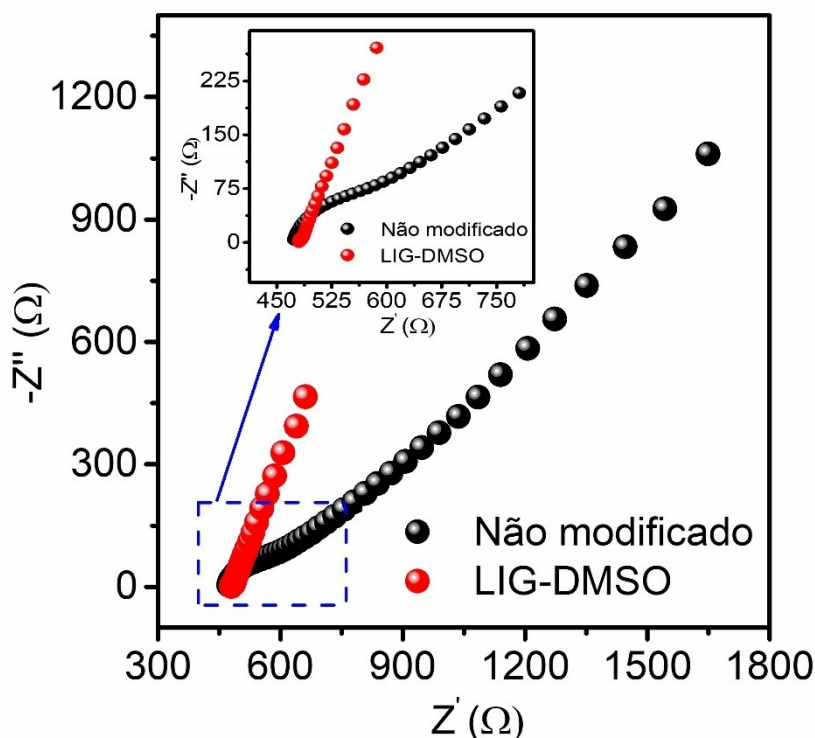
Fonte: Próprio autor (2026).

Observou-se uma relação linear entre a densidade de corrente não faradaica (j) e a velocidade de varredura, permitindo o cálculo de Cdl a partir do coeficiente angular da reta obtida. Notavelmente, a Cdl do eletrodo de LIG aumentou em aproximadamente 26,7 vezes após o tratamento com DMSO, passando de 20,8 para 556 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para os eletrodos de LIG não modificado e tratado com DMSO, respectivamente. Valores elevados de Cdl também têm sido reportados para superfícies de LIG submetidas a outros tratamentos químicos. Por exemplo, Reina *et al.* (REINA *et al.*, 2022) reportaram uma capacitância específica de aproximadamente 20 mF cm^{-2} para LIG tratado com ácido nítrico, valor significativamente superior ao observado neste trabalho. Tais valores elevados são geralmente atribuídos à alta porosidade e ao aumento da área superficial das estruturas de grafeno funcionalizadas. Utilizando a capacitância específica teórica para materiais à base de grafeno ($C_s = 21 \mu\text{F cm}^{-2}$)

(WONG *et al.*, 2018) e a área geométrica do eletrodo ($A_{\text{geo}} = 0,19 \text{ cm}^2$), as áreas eletroativas estimadas foram de 0,18 e 5,0 cm^2 para os eletrodos de LIG não modificado e tratado com DMSO, respectivamente. A maior A_{ele} observada para o eletrodo de LIG tratado com DMSO está em concordância com as imagens de MEV apresentadas na Figura 16, as quais revelaram uma textura superficial mais dendrítica e um aumento no número de capilares superficiais após o tratamento. Essas alterações morfológicas provavelmente contribuem para o aumento da área eletroativa, conforme também evidenciado pela análise de BET.

A Figura 15 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos a partir de experimentos de EIS para o material de LIG antes e após o tratamento com DMSO. Enquanto o LIG não modificado exibe um perfil semicircular, indicativo de comportamento limitado pela transferência de carga, o diagrama de Nyquist do LIG tratado com DMSO é quase vertical, refletindo uma redução significativa na resistência à transferência de carga (R_{ct}). Essa observação qualitativa está em concordância com a resposta eletroquímica aprimorada observada nas medidas de voltametria cíclica e confirma a eficácia do tratamento com DMSO.

Figura 15 - Diagrama de EIS obtido na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se um potencial constante de $+0,22 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl} (\text{sat})$, na faixa de frequência de 50.000 Hz a 0,1 Hz.



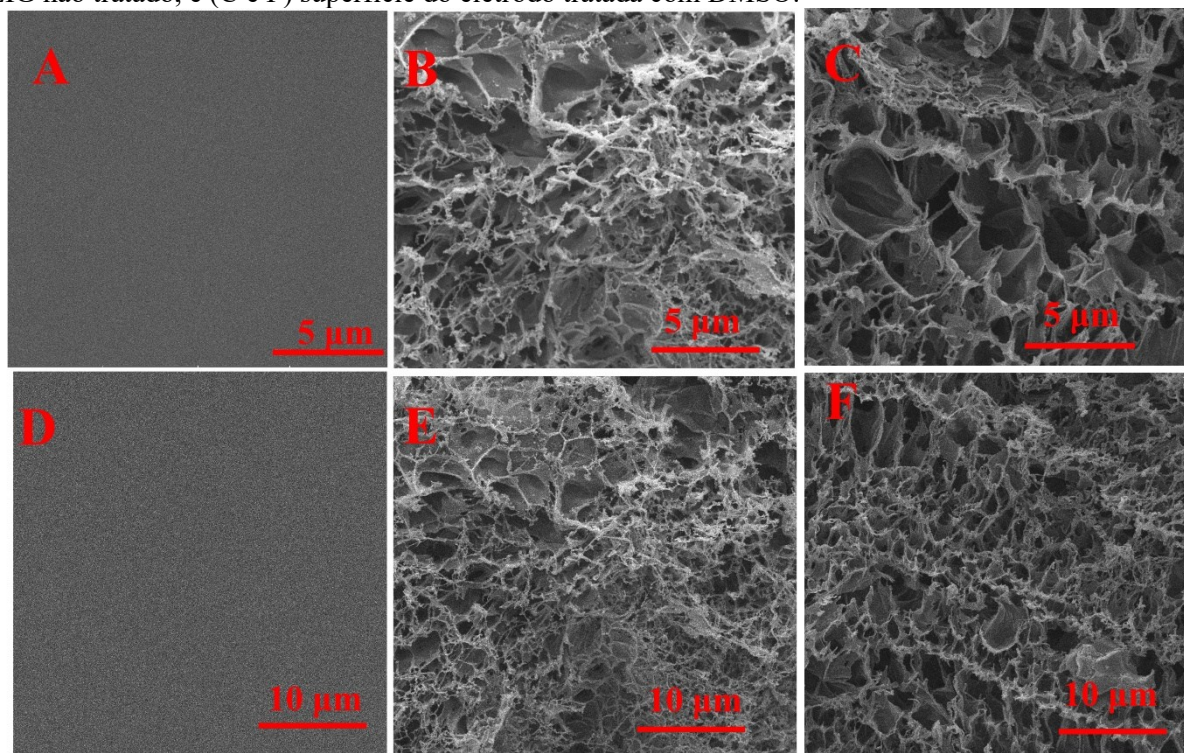
Fonte: Próprio autor (2026).

3.2.5 Caracterização espectroscópica e morfológica de eletrodos de LIG não modificado e modificado com DMSO

3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Inicialmente, a morfologia das superfícies da PI e dos eletrodos obtidos por irradiação a laser de CO₂ foi analisada por MEV (Figura 16).

Figura 16 – Imagens de MEV obtidas para as amostras: (A e D) folha de poliimida, (B e E) eletrodo de LIG não tratado, e (C e F) superfície do eletrodo tratada com DMSO.



Fonte: Próprio autor (2026).

O filme de PI apresentou uma superfície lisa, sem alterações ou modificações estruturais aparentes. Em contraste, ambas as superfícies dos eletrodos de LIG (não tratado e tratado com DMSO) exibiram uma estrutura porosa resultante da carbonização da PI induzida pelo laser, constituída por uma combinação de estruturas grafênicas do tipo lamelar (*sheet-like*) e em forma de tiras (*strip-like*). Conforme amplamente reportado na literatura, essa estrutura porosa resulta das elevadas temperaturas locais (>2500 °C) geradas pela radiação laser, que promovem a carbonização do material orgânico e a liberação de espécies gasosas, culminando na formação da porosidade observada (LIN *et al.*, 2014; MENDES *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020). Morfologias semelhantes têm sido descritas em estudos anteriores envolvendo a obtenção de LIG a partir de PI (LIN *et al.*, 2014; MATIAS *et al.*, 2022a, 2022b) e de papel fenólico

(MENDES *et al.*, 2020). Adicionalmente, ambas as superfícies apresentam rugosidade característica, típica da presença de defeitos estruturais em materiais grafíticos. As características superficiais evidenciadas pelas imagens de MEV indicam uma elevada área superficial do material após a irradiação a laser sobre o substrato de PI.

De modo geral, observou-se elevada similaridade morfológica entre os eletrodos de LIG não tratados e aqueles tratados com DMSO, conforme mostrado na Figura 16C e F. No entanto, os eletrodos tratados apresentaram uma textura superficial mais dendrítica, caracterizada por uma maior densidade e distribuição mais homogênea de capilares ao longo da microestrutura. Essa característica sugere um aumento da área superficial disponível e pode favorecer o transporte de espécies eletroativas e a difusão do eletrólito na interface eletrodo/solução.

Além disso, essa morfologia pode favorecer a infiltração de água na rede fibrosa grafênica, promovendo a ancoragem (*pinning*) de gotículas na superfície do LIG e, consequentemente, aumentando a hidrofiliabilidade do material (HAN *et al.*, 2022a), uma propriedade essencial para aplicações eletroquímicas em meio aquoso. O aumento da textura dendrítica observado nos eletrodos de LIG tratados com DMSO pode ser atribuído à natureza polar aprótica desse solvente. O DMSO apresenta elevada constante dielétrica e forte capacidade de solvatação, o que possibilita interações intensas com os grupos funcionais presentes na superfície do LIG. Tais interações podem promover a reorientação superficial e/ou a reorganização de domínios grafênicos e de grupos funcionais, contribuindo para a formação de estruturas mais ramificadas e porosas (WANG; GE; FENG, 2015).

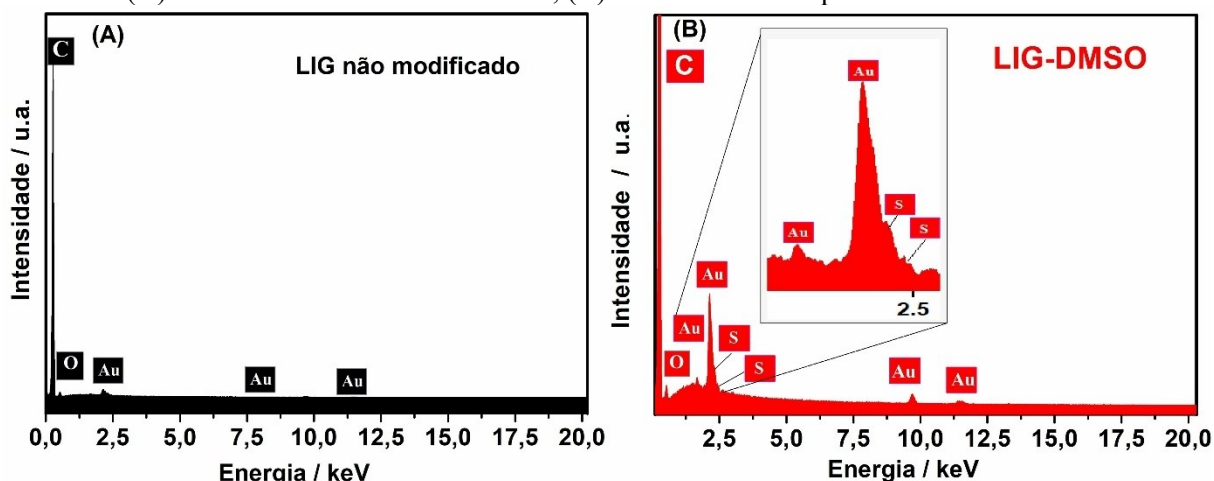
Adicionalmente, o DMSO pode favorecer a remoção de compostos orgânicos residuais provenientes do processo de irradiação a laser, resultando em maior exposição da estrutura porosa, bem como no desenvolvimento de canais e no aumento da rugosidade superficial (WANG; GE; FENG, 2015).

3.2.5.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Os espectros de EDS dos eletrodos de LIG, apresentados na Figura 17, confirmaram a predominância de carbono, consistente com a rede de carbono grafítico, e a presença de oxigênio detectável, associada a grupos funcionais oxigenados na superfície. Notavelmente, o enxofre foi detectado exclusivamente nas amostras tratadas com DMSO, sugerindo a ocorrência de adsorção residual e/ou incorporação superficial de espécies contendo enxofre provenientes desse solvente. Essa observação está em concordância com estudos anteriores, que indicam que o DMSO pode atuar como fonte de enxofre e interagir fortemente com superfícies à base de carbono, promovendo modificações estruturais e a retenção de espécies sulfuradas (ZHAI *et*

al., 2017). O sinal de Au observado em todos os espectros é atribuído à fina camada de ouro depositada por pulverização catódica (*sputtering*) previamente à aquisição das imagens por MEV/EDS, com a finalidade de minimizar efeitos de carregamento superficial e evitar a degradação do material sob a incidência do feixe de elétrons.

Figura 17 - Espectros de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) das superfícies dos eletrodos: (A) eletrodo de LIG não modificado; (B) eletrodo de LIG após tratamento com DMSO.



Fonte: Próprio autor (2026).

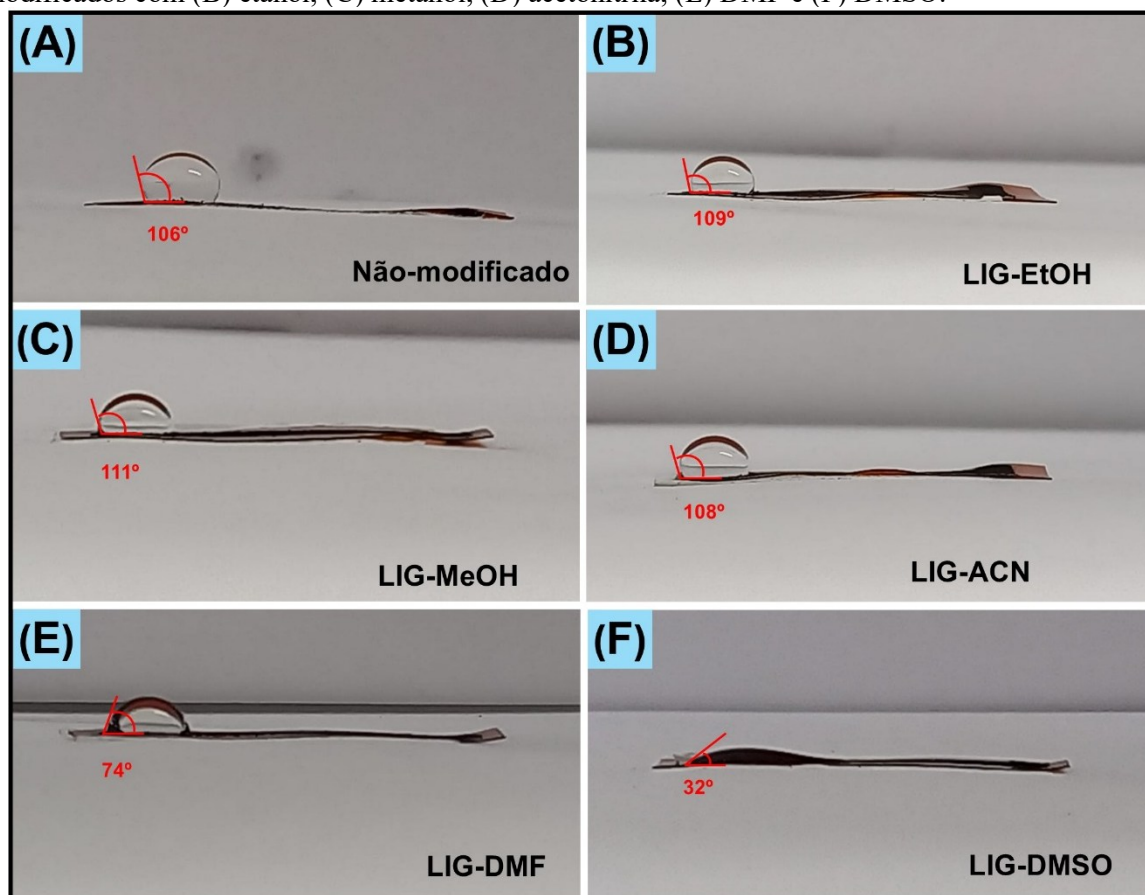
3.2.5.3 Ângulo de contato

Em seguida, as medidas de ângulo de contato com água foram analisadas com o objetivo de verificar se as modificações por solventes influenciam as propriedades de molhabilidade da microestrutura superficial do LIG. O eletrodo de LIG não modificado apresentou ângulo de contato de 106° , valor indicativo do caráter hidrofóbico da superfície, predominantemente constituída por carbono, conforme ilustrado na Figura 18A. Após os tratamentos com EtOH (Figura 18B), MeOH (Figura 18C) e ACN (Figura 18D), a superfície do LIG passou a apresentar maior hidrofobicidade em comparação ao material não modificado, com ângulos de contato variando entre 108° e 111° . Esses resultados indicam uma diminuição da adesão da água à superfície após os tratamentos, promovendo a transição do regime de ancoragem (*pinning*) para o regime de deslizamento (*rolling*). Tais resultados estão em concordância com os reportados por Han e colaboradores, que observaram a formação de uma superfície de LIG super-hidrofóbica após tratamento com etanol (HAN *et al.*, 2022b).

Por outro lado, um comportamento distinto foi observado após a modificação do LIG com solventes como DMF (Figura 18E) e DMSO (Figura 18F). O tratamento com DMF resultou em aumento da molhabilidade do LIG, evidenciado pela redução do ângulo de contato para 74° . De forma ainda mais pronunciada, o tratamento com DMSO levou à obtenção de uma

superfície altamente molhável, com ângulo de contato de 32° . Esse comportamento está diretamente relacionado à formação de uma microestrutura mais dendrítica, com maior número e distribuição de capilares nas fibras de grafeno, conforme observado nas imagens de MEV (Figura 16). Tal configuração favorece a infiltração de água na rede fibrosa grafênica por ação capilar, promovendo a ancoragem (*pinning*) de gotículas na superfície do LIG e, consequentemente, contribuindo para a redução dos ângulos de contato e o aumento da hidrofilicidade do material. Portanto, o ganho de corrente observado na Figura 10 está em concordância com o estudo de Cassidy e coautores (CASSIDY; DE CARVALHO; BETTS, 2023), que demonstraram que a maior hidrofilicidade de superfícies favorece uma transferência heterogênea de elétrons (HET) mais rápida para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, resultando em maiores intensidades de corrente.

Figura 18 – Imagens de ângulo de contato de (A) eletrodo de LIG não modificado e de eletrodos de LIG modificados com (B) etanol, (C) metanol, (D) acetonitrila, (E) DMF e (F) DMSO.

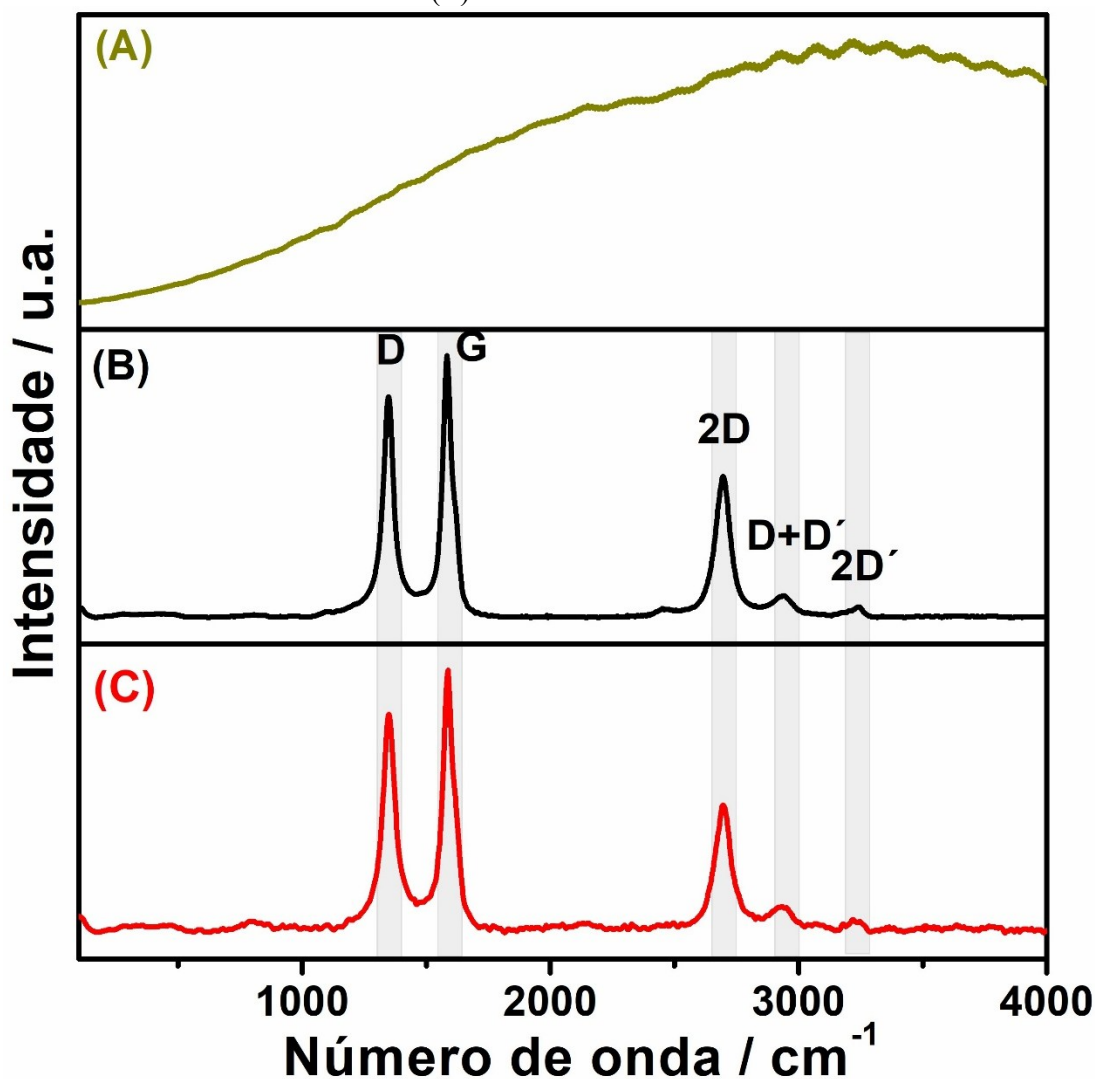


Fonte: Próprio autor (2026).

3.2.5.4 Espectroscopia Raman

Na sequência, a espectroscopia Raman foi empregada para a caracterização estrutural do material, sendo amplamente reconhecida como uma técnica eficaz na análise de materiais à base de carbono, como o grafeno. A Figura 19 apresenta os espectros Raman do filme de PI e das superfícies dos eletrodos de LIG, antes e após a modificação com DMSO.

Figura 19 - Espectros Raman do filme de poliimida (A), do eletrodo de LIG não modificado (B) e do eletrodo de LIG modificado com DMSO (C).



Fonte: Próprio autor (2026).

O espectro correspondente à poliimida (Figura 19A) não apresenta bandas Raman bem definidas, possivelmente devido à fluorescência do material. Por outro lado, os espectros Raman obtidos para as superfícies de LIG não tratadas e tratadas com DMSO (Figuras 19B e C) evidenciaram três bandas características associadas a materiais à base de grafeno: a banda D (1366 cm^{-1} , relacionada a imperfeições estruturais ou defeitos no material); a banda G (1591

cm^{-1} , associada à vibração no plano dos átomos de carbono sp^2) e a banda 2D (2697 cm^{-1} correspondente a quantidade de monocamadas de grafeno empilhadas no material ou correspondente ao volume de empilhamento de monocamadas na estrutura do material) (LIN *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2018; CASIMIR *et al.*, 2019). Outras bandas observadas na Figura 19, 2D', D+D' e D+D' estão associadas a sobretons combinados (MATIAS *et al.*, 2022b). Os espectros Raman do eletrodo de LIG indicam a formação de um material com características estruturais típicas de grafeno, fornecendo evidências consistentes de sua natureza gráfitica.

Considerando que o LIG é um material à base de grafeno caracterizado por elevada densidade de defeitos (AVINASH; PATOLSKY, 2023), a razão I_D/I_G é amplamente empregada como parâmetro para estimar o grau de grafitização ou cristalinidade da estrutura porosa. De modo geral, o aumento dessa razão está associado a um maior nível de desordem na rede gráfitica. A superfície de LIG não tratada apresentou razão I_D/I_G de 0,84, enquanto a superfície tratada com DMSO exibiu um valor ligeiramente superior, de 0,91. Esse incremento sugere que o tratamento com DMSO promoveu a introdução de defeitos estruturais adicionais na rede do grafeno, possivelmente relacionados à incorporação de grupos funcionais oxigenados na superfície do material, resultando em maior hidrofilicidade. Isso também foi observado na imagem de MEV, uma vez que a presença de defeitos na estrutura gera as deformidades observadas na rugosidade do material. Estudos anteriores relatam que os valores da razão I_D/I_G estão associados ao número de camadas de grafeno (HWANGBO *et al.*, 2014; GHANAM *et al.*, 2020). Neste estudo, foram obtidos valores aproximados de 0,55 e 0,50 para o eletrodo não modificado e para o LIG-DMSO, respectivamente, indicando a formação de grafeno multicamada. Esses resultados estão de acordo com os valores reportados por Ferralis e coautores para estruturas gráficas com múltiplas camadas (FERRALIS, 2010). De modo geral, valores de I_D/I_G próximos de 0,5 são característicos de grafeno multicamada (*multi-layer graphene*), corroborando a natureza estrutural dos materiais obtidos neste trabalho (CRAPNELL *et al.*, 2025).

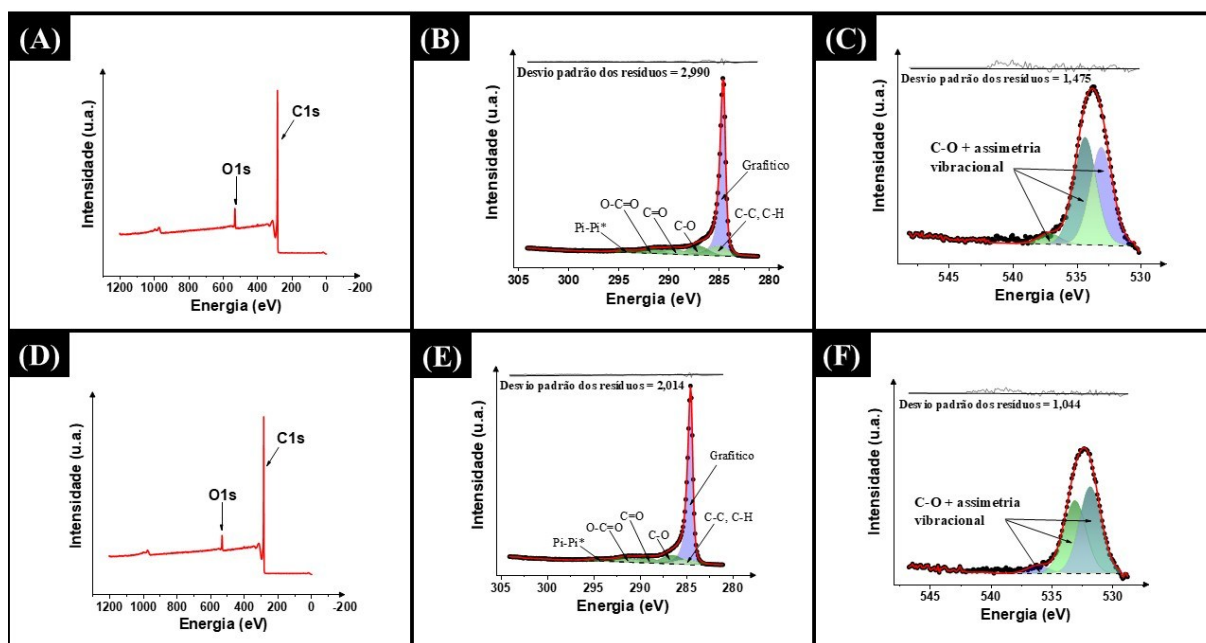
De forma conjunta, os espectros Raman dos eletrodos de LIG evidenciam a formação de um material gráfitico com características semelhantes às do grafeno, apresentando estrutura multicamada e elevada densidade de defeitos, aspectos que são típicos de materiais produzidos por grafitização induzida por laser.

3.2.5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), amplamente empregada na ciência dos materiais, foi utilizada para a caracterização detalhada da química superficial dos

eletrodos de LIG não modificados e tratados com DMSO (Figura 20), permitindo avaliar as alterações induzidas pelo tratamento na superfície do material.

Figura 20 – Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS): espectros do tipo *survey* para os eletrodos (A) não modificado e (D) modificado com DMSO; espectros de alta resolução do C 1s para (B) LIG não modificado e (E) LIG tratado com DMSO; espectros de alta resolução do O 1s para (C) LIG puro e (F) eletrodo tratado com DMSO.



Fonte: Próprio autor (2026).

Os espectros *survey* confirmaram a predominância de carbono e oxigênio em ambas as amostras, em concordância com a composição esperada de materiais à base de grafeno. Os espectros de alta resolução do elemento carbono (C1s) revelaram um pico assimétrico dominante centrado em aproximadamente 284,5 eV, atribuído ao carbono grafítico (sp^2) (BLUME *et al.*, 2015), indicando que a estrutura do LIG é majoritariamente composta por átomos de carbono com hibridização sp^2 (WIROJSAENGTHONG *et al.*, 2024). Adicionalmente, foram observadas contribuições associadas a carbono com hibridização sp^3 , bem como a grupos funcionais oxigenados, tais como C=O e O-C=O, além de interações do tipo $\pi-\pi^*$. Essas características evidenciam a natureza parcialmente defeituosa do material, sendo consistentes com modificações superficiais que podem impactar diretamente seu desempenho eletroquímico.

A comparação entre os espectros de C 1s dos eletrodos de LIG não tratado e tratado com DMSO revelou um aumento na intensidade dos picos atribuídos a C=O após o tratamento. Esse incremento nos grupos funcionais contendo oxigênio sugere que o DMSO interage com a

superfície do grafeno, promovendo processos de oxidação e funcionalização superficial. A análise quantitativa corroborou esse comportamento, evidenciando um aumento na concentração atômica de C=O de 5,72% no eletrodo não tratado para 6,96% após o tratamento com DMSO (Tabela 3).

Tabela 3 - Componentes deconvoluídos do espectro C1s obtido por XPS

	Posição (eV)	Composição (%)	
		LIG puro	DMSO-LIG
Carbono grafítico	284,5	63,14	66,02
C-C, C-H	286,14	11,43	6,37
O-C=O	290,80	6,46	6,40
C=O	288,86	5,72	6,96
C-O	287,00	10,63	11,58
π-π	292,44	2,62	2,67

Fonte: Próprio autor (2026).

De acordo com a literatura (RAFIEE *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2017; HAN *et al.*, 2022b) grupos funcionais do tipo C–OH e C=O apresentam elevada afinidade por moléculas de água, favorecendo o caráter hidrofílico da superfície. Em contrapartida, grupos C–O–C e C–C interagem de forma menos intensa com a água, contribuindo para um comportamento mais hidrofóbico. No presente estudo, a superfície do LIG tratada com DMSO apresentou uma quantidade significativa de grupos C–O e C=O, associada a uma estrutura porosa tridimensional composta por microfibras e defeitos. Essa combinação de funcionalização química e morfologia superficial resultou na redução do ângulo de contato, indicando a presença de regiões micro-hidrofílicas com elevada afinidade por água, em concordância com os demais resultados previamente discutidos.

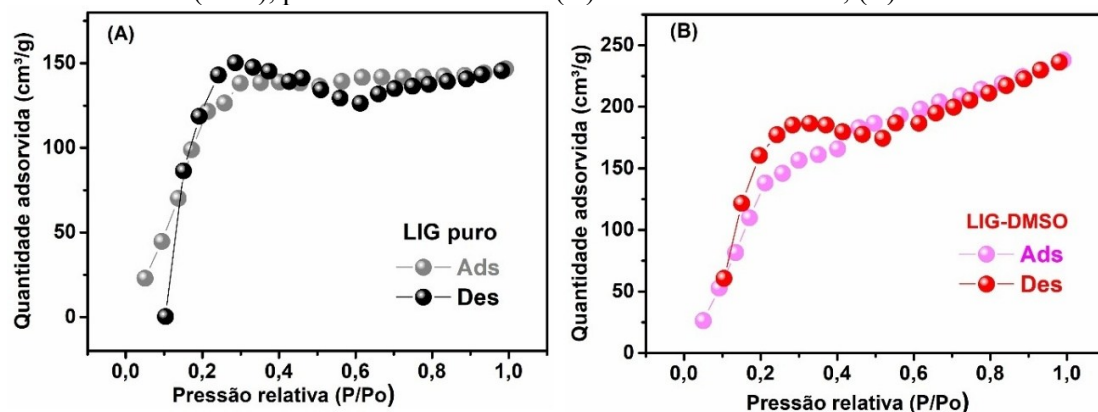
3.2.5.6 Análise da área superficial específica dos eletrodos de LIG por BET

O método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) baseia-se na adsorção física de gases para a determinação da área superficial específica da amostra em análise. As análises de área superficial, obtidas a partir das isotermas de adsorção (Figura 21), revelaram que o eletrodo de LIG tratado com DMSO apresentou área superficial específica ligeiramente superior à do eletrodo não modificado ($999,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $921,065 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente). Esse resultado sugere que o tratamento com DMSO pode induzir modificações estruturais no material, associadas a uma leve alteração da porosidade.

Adicionalmente, observa-se que o tratamento com DMSO pode promover uma reorganização estrutural do LIG, contribuindo para a melhoria das propriedades de condução elétrica, sem provocar um aumento expressivo da área superficial. Dessa forma, tanto a área

superficial quanto a integridade estrutural desempenham papéis fundamentais na determinação do desempenho eletroquímico dos eletrodos.

Figura 21 - Isotermas de adsorção–dessorção de nitrogênio (N_2), obtidas pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), para eletrodos de LIG: (A) LIG não modificado; (B) LIG tratado com DMSO.

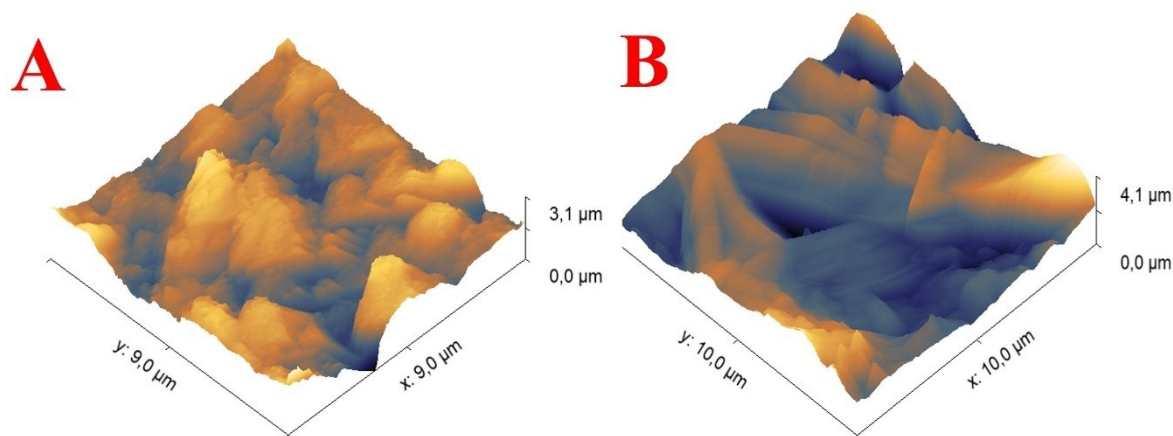


Fonte: Próprio autor (2026).

3.2.5.7 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada no estudo da topografia de superfícies com resolução nanométrica, fornecendo informações relevantes sobre propriedades físicas como morfologia, textura e rugosidade superficial. Os eletrodos de LIG foram analisados por AFM, conforme apresentado na Figura 22. Essa caracterização permitiu a avaliação dos parâmetros de rugosidade e morfologia, fundamentais para a compreensão das propriedades do material.

Figura 22- Imagens tridimensionais de superfície obtidas por AFM dos eletrodos de LIG: (A) LIG não modificado ($S_a = 266,2$ nm) e (B) LIG-DMSO ($S_a = 429,5$ nm).



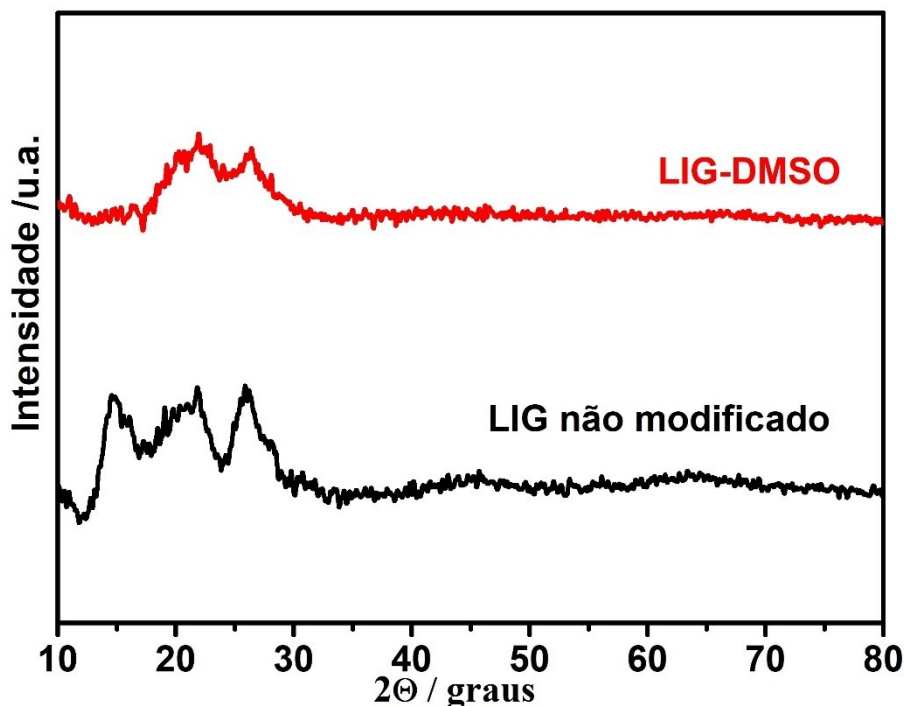
Fonte: Próprio autor (2026).

Os valores de rugosidade média (S_a) obtidos foram de 266,2 nm para o LIG não modificado e de 429,5 nm para o LIG tratado com DMSO. Embora o tratamento com DMSO não tenha promovido um aumento significativo da área superficial, observou-se um incremento expressivo da rugosidade, o qual pode estar associado à elevada polaridade do DMSO e à sua forte interação com estruturas carbonáceas. Esse comportamento sugere alterações na organização da microestrutura superficial do LIG, favorecendo a exposição de sítios ativos e o aumento da área eletroativa. Dessa forma, o tratamento com DMSO destaca-se por promover melhorias na qualidade estrutural do material, o que justifica seu uso como agente modificador para a otimização do desempenho eletroquímico dos eletrodos (WANG; GE; FENG, 2015).

3.2.5.7 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada para a investigação da estrutura cristalina de materiais, permitindo a identificação de planos cristalográficos e o grau de ordenação estrutural. Os resultados obtidos por AFM foram corroborados pelas análises de DRX (Figura 23), que evidenciaram diferenças estruturais entre as amostras de LIG não modificado e LIG tratado com DMSO.

Figura 23 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrodos: LIG não modificado (linha preta) e LIG tratado com DMSO (linha vermelha). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° .



Fonte: Próprio autor (2026).

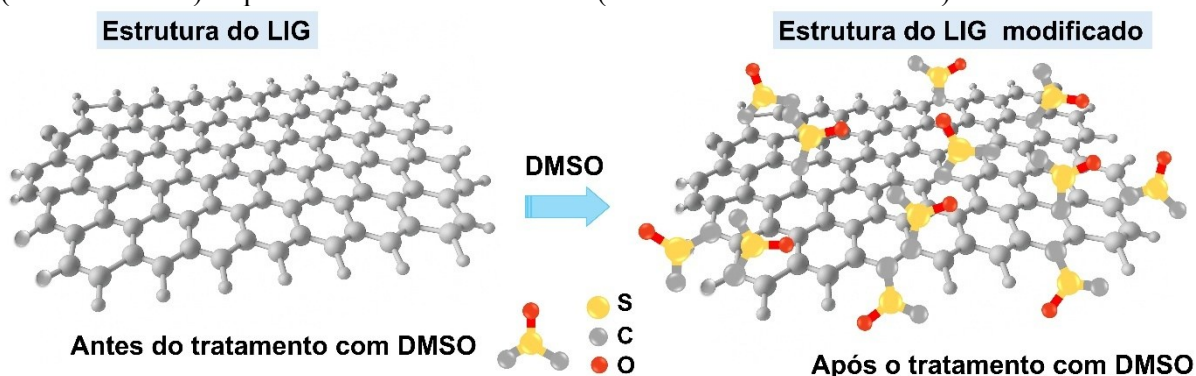
O difratograma do LIG não modificado apresentou picos de difração em 26°, 21° e 14°, enquanto o material tratado com DMSO exibiu apenas os picos em 26° e 21°. O pico em 26° corresponde ao plano (002) do grafite, característico de domínios grafíticos ordenados; o pico em 21° está associado a estruturas de carbono parcialmente ordenadas ou distorcidas; e o pico em 14° está relacionado a um maior espaçamento interplanar, tipicamente observado em regiões defeituosas ou funcionalizadas (XU *et al.*, 2025).

A ausência do pico em 14° no difratograma do LIG tratado com DMSO sugere uma redução de regiões altamente desordenadas e/ou funcionalizadas, indicando uma reorganização estrutural do material após o tratamento. Essa interpretação é corroborada pelos resultados de XPS, que revelaram um aumento da fração de carbono grafítico (de 63,14% para 66,02%) e do componente $\pi-\pi^*$, indicando maior contribuição de domínios sp^2 conjugados. Em conjunto, os resultados de DRX e XPS indicam que o tratamento com DMSO favorece a organização dos domínios grafíticos do LIG, concomitantemente à introdução e/ou ao aumento de grupos oxigenados na superfície, fatores que podem contribuir para o aprimoramento do desempenho eletroquímico do material.

3.2.5.8 Proposta de mecanismo

A Figura 24 ilustra de forma esquemática as modificações estruturais induzidas pelo tratamento com DMSO na superfície do LIG.

Figura 24 - Ilustração esquemática da modificação morfológica da superfície do eletrodo de LIG antes (não modificado) e após o tratamento com DMSO (eletrodo tratado com DMSO).



Fonte: Próprio autor (2026).

Antes do tratamento, observa-se uma rede predominantemente grafítica, composta por domínios de carbono organizados, porém contendo defeitos estruturais e menor funcionalização superficial. Após o tratamento com DMSO, verifica-se a incorporação de espécies contendo enxofre e oxigênio na estrutura do material, evidenciando a interação do solvente com a rede

de carbono. Essa interação resulta na introdução de grupos funcionais (como C–O e possíveis ligações envolvendo enxofre), bem como na modificação da organização estrutural do LIG. A presença dessas funcionalidades está em concordância com os resultados de XPS, que indicam aumento de grupos oxigenados na superfície. Além disso, a figura sugere uma reorganização da rede grafitica, na qual defeitos podem ser parcialmente rearranjados e domínios mais ordenados podem ser formados. Esse comportamento está alinhado com os resultados de DRX, que indicam maior grau de ordenação estrutural, e com os dados de AFM, que evidenciam aumento da rugosidade superficial após o tratamento. Do ponto de vista funcional, essas modificações estruturais e químicas contribuem para a melhoria das propriedades do material, especialmente no que se refere à condutividade elétrica e à interação com o meio eletrolítico. A introdução de grupos funcionais e a reorganização da estrutura favorecem a formação de sítios ativos e a transferência de carga, justificando o melhor desempenho eletroquímico observado para o LIG tratado com DMSO.

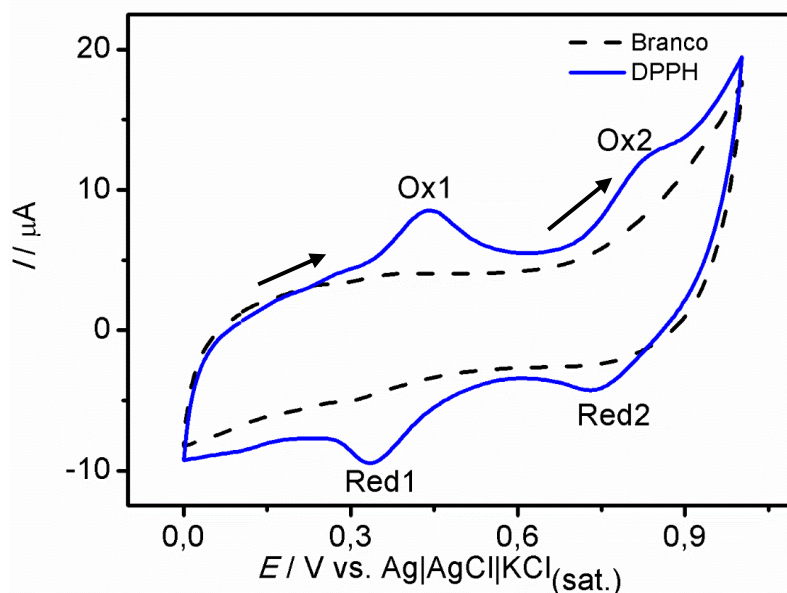
SEGUNDA PARTE

3.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE EM AMOSTRAS DE CHÁ

3.3.1 Estudo do comportamento eletroquímico do radical DPPH

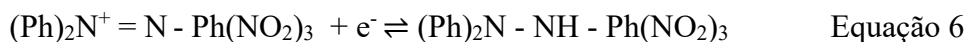
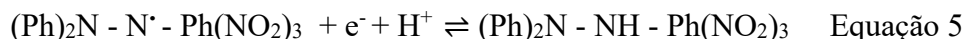
Os resultados apresentados nesta segunda parte da seção foram obtidos com eletrodos de LIG não modificados. A Figura 25 apresenta a resposta eletroquímica do DPPH obtida com o eletrodo de LIG.

Figura 25 - Voltamograma cíclico para 0,1 mmol L⁻¹ DPPH em solução tampão acetato (0,2 mol L⁻¹) contendo 60 % de etanol; Condições de CV: velocidade de varredura, 50 mV s⁻¹ e incremento de potencial, 5 mV.



Fonte: Próprio autor (2026).

Observam-se dois processos redox distintos no voltamograma, com separação entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) de 75,5 mV (Ox1/Red1) e 60 mV (Ox2/Red2). O comportamento eletroquímico observado é semelhante ao descrito em estudos prévios utilizando eletrodo de carbono vítreo (MILARDOVIC *et al.*, 2005; AMATATONGCHAI *et al.*, 2012; GERASIMOVA *et al.*, 2022). Por exemplo, Gerasimova e colaboradores (GERASIMOVA *et al.*, 2022) reportaram valores de ΔE_p de 80 mV e 60 mV para o primeiro e o segundo processos redox, respectivamente, próximos aos obtidos neste trabalho. De acordo com a literatura (GERASIMOVA *et al.*, 2022), o primeiro processo corresponde à transformação eletroquímica descrita na Equação 5, enquanto o segundo corresponde à transformação descrita na Equação 6.

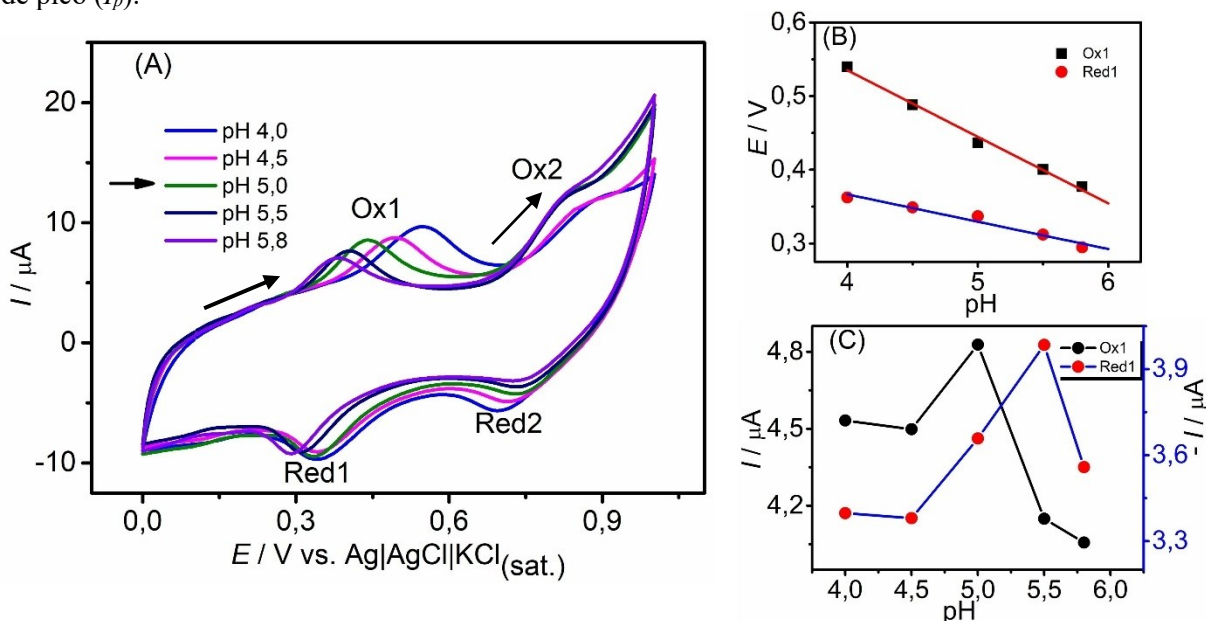


O par redox, caracterizado por um pico catódico (Red1) em +0,39 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), e um pico anódico (Ox1) em +0,45 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), corresponde ao sistema DPPH[•]/DPPH, o qual apresenta comportamento eletroquímico reversível e foi explorado para a determinação da capacidade antioxidante neste estudo. Embora os processos de redução (Red1) e oxidação (Ox1) sejam interdependentes e componham um par redox quase reversível, o processo de redução é o mais relevante do ponto de vista analítico, por corresponder diretamente ao consumo do radical DPPH[•], refletindo a ação dos compostos antioxidantes.

3.3.2 Otimização de procedimento analítico

A capacidade antioxidante é determinada pelo consumo de DPPH[•] por antioxidantes presentes em diferentes amostras. Assim, a estratégia para determinar a capacidade antioxidante de amostras de chá é baseada no monitoramento eletroquímico do consumo de DPPH[•]. Assim, foi realizado o estudo da composição do eletrólito suporte para obter a maior resposta analítica para a detecção de DPPH[•]. A resposta eletroquímica do DPPH em diferentes valores de pH (4,0–5,8), utilizando uma mistura de solução tampão acetato (0,2 mol L⁻¹) e etanol (40:60, v/v), foi investigada por CV. Essa faixa de pH foi selecionada por corresponder à região de maior capacidade tamponante do sistema acetato, próxima ao pKa do ácido acético (pKa ≈ 4,76), assegurando maior estabilidade do pH durante as medições. Observou-se um comportamento dependente do pH (Figura 26). A solução tampão acetato (pH 5,0) foi selecionada para experimentos posteriores, pois proporcionou uma maior resposta de corrente e uma ligeira antecipação dos processos de redução e oxidação. A escolha do tampão acetato como eletrólito de suporte foi baseada em estudo anterior que reportou maior sinal analítico para o DPPH nesse meio, em comparação com a solução tampão fosfato (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que o radical DPPH sofre degradação em meio tampão fosfato, conforme descrito na literatura (AL-DABBAS *et al.*, 2007).

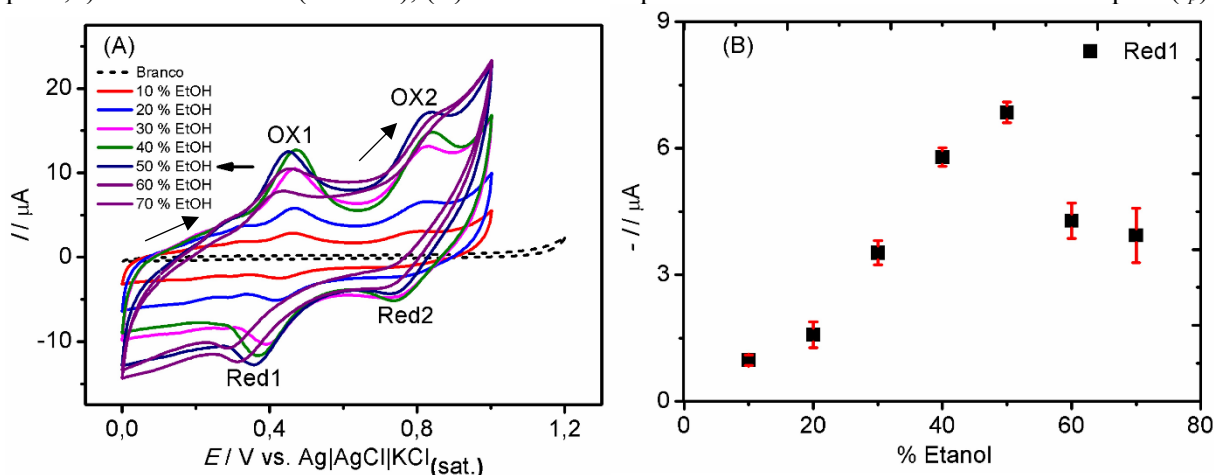
Figura 26 - (A) Voltamogramas cíclicos para DPPH ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (faixa de pH 4,0 -5,8) contendo 60% de etanol; Relação pH e (B) potencial de pico (E_p) e (C) corrente de pico (I_p).



Fonte: Próprio autor (2026).

De acordo com a literatura, o radical DPPH geralmente se dissolve em metanol, etanol ou suas misturas aquosas (o teor de água não deve exceder 60%) (NAKANISHI *et al.*, 2015; MUNTEANU; APETREI, 2021). Assim, o efeito da quantidade de etanol (10-70%) na resposta eletroquímica deste radical foi avaliado, conforme mostrado na Figura 27. Os valores de corrente de pico catódico (Red1) aumentaram com o aumento da quantidade de EtOH (até 50%). A mistura contendo tampão acetato (pH 5,0) e EtOH (1:1) apresentou a maior resposta de corrente para este radical e foi considerada a condição ideal para experimentos posteriores.

Figura 27 - (A) Registros de CV para DPPH ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo etanol (10-70%); (B) Influência da quantidade de etanol sobre a corrente de pico (I_p).

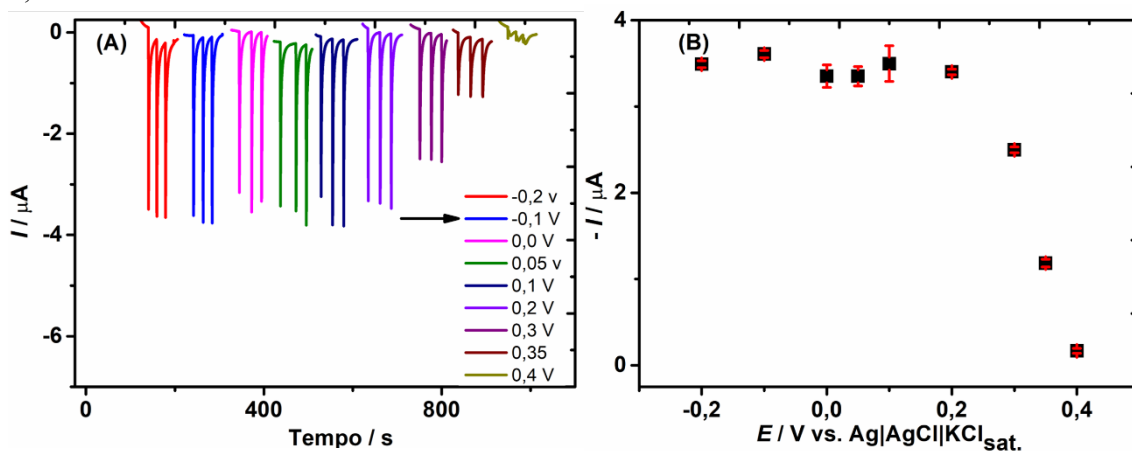


Fonte: Próprio autor (2026).

Em seguida, foram realizadas medidas amperométricas. O BIA-AD foi escolhido em detrimento de métodos voltamétricos devido às suas vantagens, que incluem uma frequência analítica mais elevada, alta sensibilidade (transporte de massa hidrodinâmico) e menor efeito de contaminação do eletrodo de trabalho. Portanto, os parâmetros do BIA-AD (potencial de trabalho, velocidade de injeção e volume injetado) foram avaliados.

Inicialmente, realizou-se a otimização do potencial de trabalho, avaliando-se cada potencial separadamente. Foram testados potenciais entre -0,2 e 0,4 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)) (Figura 28). Observou-se que a corrente de pico permaneceu praticamente constante até 0,2 V e, para os potenciais mais positivos, houve uma redução no sinal analítico. Em -0,1 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), foram registradas correntes com boa precisão, e esse valor foi estabelecido para as demais otimizações, a fim de proporcionar uma boa seletividade e precisão ao método.

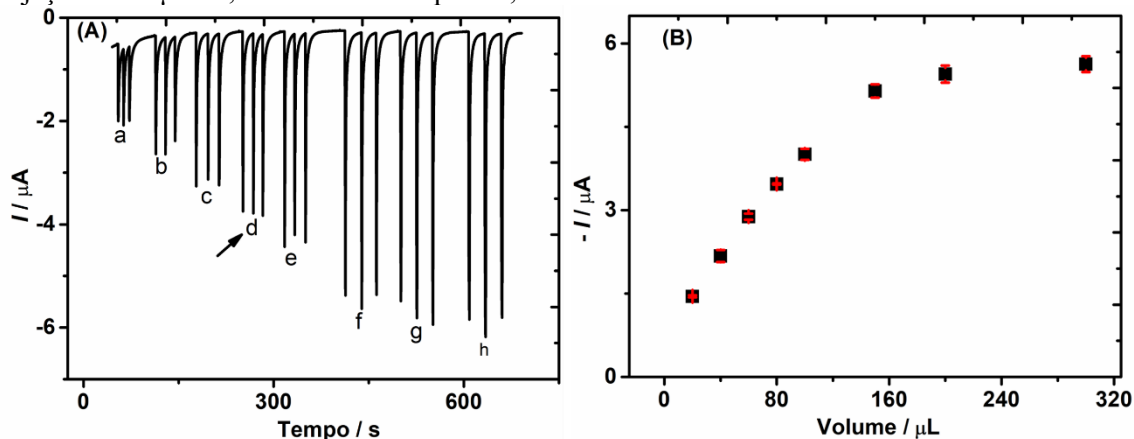
Figura 28 - (A) Amperogramas obtidos a partir de 3 injeções sucessivas de DPPH 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Voltamograma hidrodinâmico obtido a partir de valores de corrente de pico (média das 3 injeções) em função do potencial aplicado. Eletrólito: solução tampão acetato (0,2 mol L⁻¹, pH 5,0) contendo 50% de etanol. Condições: volume injetado = 100 μL e velocidade de injeção = 200 $\mu\text{L s}^{-1}$; intervalo de tempo = 0,2 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

Em seguida, avaliou-se o volume de injeção, variando de 20 a 300 μL , conforme ilustrado na Figura 29. Observou-se que as correntes de redução para o DPPH[•] aumentaram linearmente até 150 μL , após o qual os valores da corrente de pico permaneceram constantes. No entanto, o volume de 80 μL foi considerado a condição ótima, pois apresentou boa precisão (Figura 29B) e possibilitou um menor consumo de padrão e/ou amostras.

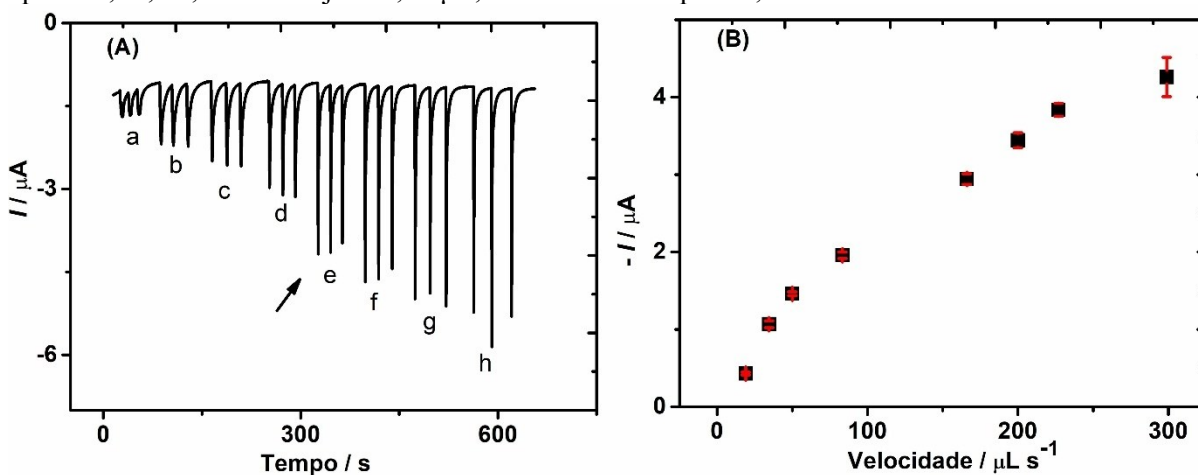
Figura 29 - (A) Registros de BIA-AD obtidos a partir de 3 injeções sucessivas de DPPH $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em função do volume injetado: (a) 20; (b) 40; (c) 60; (d) 80 ; (e) 100; (f) 150; (g) 200 e (h) 300 μL . (B) influência do volume injetado sobre a corrente de pico (I_p) de DPPH. Eletrólito: solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol. Condições: potencial aplicado = $-0,1 \text{ V}$ e velocidade de injeção = $200 \mu\text{L s}^{-1}$; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$.



Fonte: Próprio autor (2026).

Por fim, investigou-se a velocidade de injeção, variando de $19,5$ a $299 \mu\text{L s}^{-1}$ (Figura 30). Observou-se um aumento tanto na corrente de pico quanto nos desvios padrão com o aumento da velocidade de injeção. Dessa forma, com o objetivo de obter uma resposta analítica mais precisa, a velocidade de $166,0 \mu\text{L s}^{-1}$ foi selecionada.

Figura 30 - (A) Respostas amperométricas obtidas a partir de 3 injeções sucessivas de DPPH $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em função da velocidade de injeção (a) $19,5$ (b) $34,5$; (c) $50,0$; (d) $83,3$; (e) $166,0$; (f) $200,0$; (g) $227,0$ e (h) $299,0 \mu\text{L s}^{-1}$. (B) influência da velocidade de injeção sobre a corrente de pico (I_p) de DPPH. Eletrólito: solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol. Condições: potencial aplicado, $-0,1 \text{ V}$; volume injetado, $80 \mu\text{L}$; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$.



Fonte: Próprio autor (2026).

A Tabela 4 sumariza os parâmetros de BIA-AD avaliados, a faixa estudada e os valores selecionados para estudos subsequentes. Assim, todos os experimentos amperométricos subsequentes foram realizados aplicando um potencial de detecção de $-0,1$ V, com injeções de $80 \mu\text{L}$ a uma velocidade de $166,0 \mu\text{L s}^{-1}$. Nessas condições, o radical DPPH foi detectado por sua redução eletroquímica no eletrodo de LIG.

Tabela 4 - Parâmetros BIA-AD para determinação de DPPH.

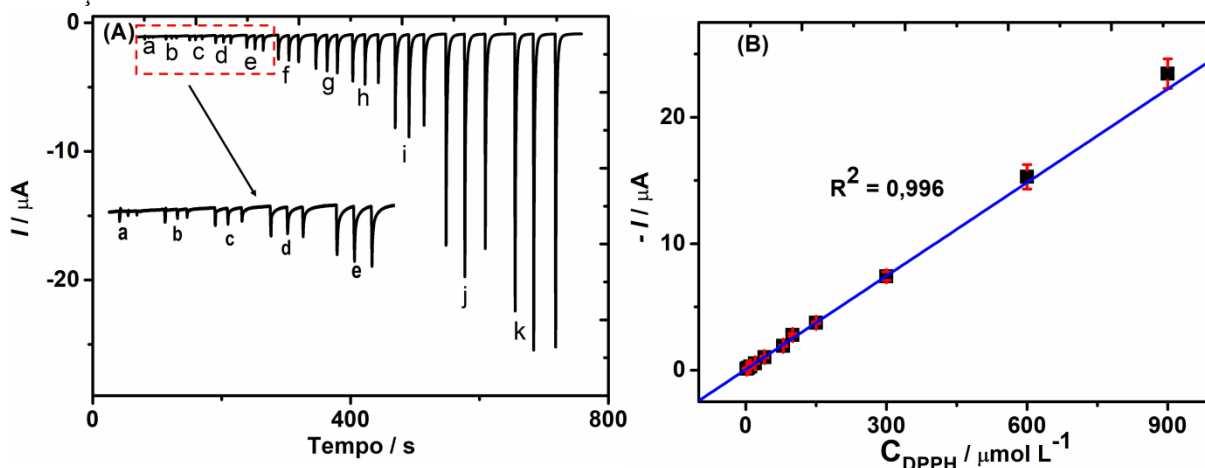
Parâmetro	Faixa de estudo	Condição selecionada
Eletrólito de suporte	Tampão acetato (pH 4,0 – 5,8)	Tampão acetato (pH 5,0)
Quantidade de etanol	10 - 70 %	50 %
Potencial de trabalho vs. $\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	-0,2 - 0,4 V	- 0,1 V
Velocidade de injeção	$19,5 - 299,0 \mu\text{L s}^{-1}$	$166,0 \mu\text{L s}^{-1}$
Volume injetado	10 – 300 μL	80 μL

Fonte: Próprio autor (2026).

3.3.3 Figuras de mérito obtidas para detecção de DPPH

Sob os parâmetros selecionados, a capacidade do eletrodo LIG de detectar o DPPH foi avaliada e, posteriormente, esse eletrodo foi utilizado para monitorar a capacidade antioxidante total em amostras de chá por meio de sequestro de radicais DPPH. A curva analítica com concentrações crescentes de DPPH foi construída para verificar a linearidade do método (Figura 31).

Figura 31 - (A) Respostas BIA-AD para injeções triplicadas de soluções de DPPH (a) 2,0; (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 20,0; (e) 40,0; (f) 80,0; (g) 100,0; (h) 150,0; (i) 300,0; (j) 600,0 e (k) 900,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão acetato ($0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 5,0) contendo 50% de etanol e (B) curva de calibração correspondente; Condições otimizadas: Tabela 4.

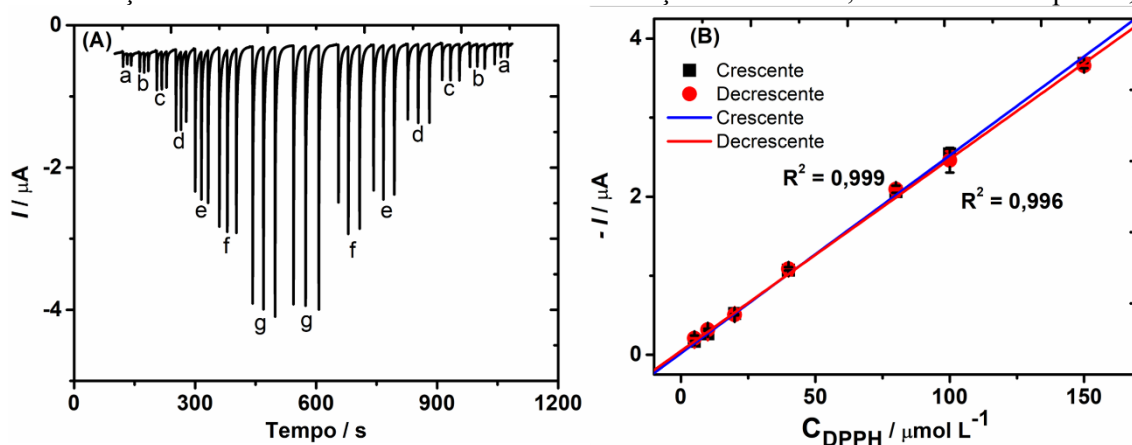


Fonte: Próprio autor (2026).

A curva de calibração apresentou uma linearidade satisfatória ($R^2 = 0,996$) na faixa de concentração investigada ($2,0 - 900,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). A equação de regressão linear (a-k) foi $I_{pc} (\mu\text{A}) = 0,02465 C_{\text{DPPH}}(\mu\text{M}) + 0,04712$, com um LD e de LQ de $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram calculados de acordo com a definição de IUPAC: LD = $3,3 \sigma/s$ e LQ = $10 \sigma/s$, em que σ indica o desvio padrão do ruído da linha de base de 10 diferentes medidas (branco), enquanto s corresponde à sensibilidade da curva de calibração (MOCÁK *et al.*, 1997).

Além disso, outros experimentos mostraram que os coeficientes angulares das curvas obtidas a partir das concentrações crescentes e decrescentes de DPPH apresentam valores semelhantes ($0,02502$ e $0,02427$), com diferenças inferiores a $2,2\%$. Isso indica a ausência de desativação de eletrodo ou efeitos de memória após injeções consecutivas de DPPH (Figura 32).

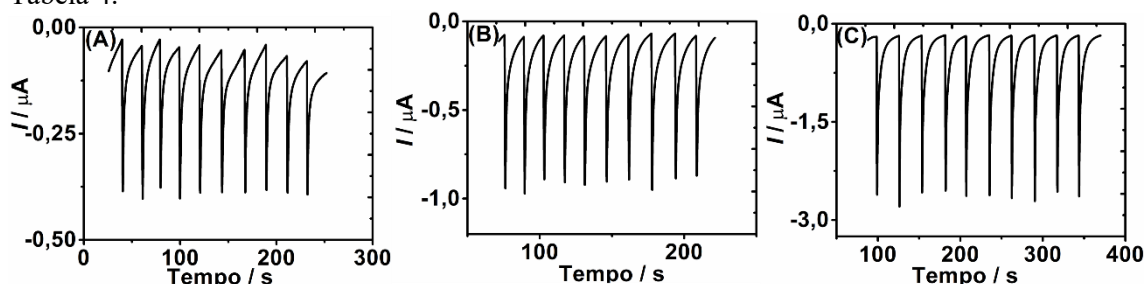
Figura 32 - (A) Respostas BIA-AD para injeções em triplica de soluções de DPPH com diferentes concentrações: (a) $5,0$; (b) $10,0$; (c) $20,0$; (d) $40,0$; (e) $80,0$; (f) $100,0$ e (g) $150,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH $5,0$) contendo etanol (1:1) e (B) Respectivas curvas de calibração: concentrações crescente e decrescente de DPPH. Condições otimizadas; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$



Fonte: Próprio autor (2026).

Posteriormente, uma série de medidas eletroquímicas repetitivas ($n = 10$) foi realizada para avaliar a precisão deste método (intra-eletrodo). Esse estudo foi feito em três níveis distintos de concentração de DPPH ($20, 40$ e $120 \mu\text{mol L}^{-1}$) usando o mesmo eletrodo LIG. Os valores de desvio padrão relativo (RSD) inferiores a $3,7\%$ para as injeções de DPPH ($n = 10$) em diferentes concentrações demonstraram uma boa precisão do método proposto (Figura 33). A partir dos amperogramas obtidos em 10 injeções consecutivas de uma solução de DPPH a $120 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 33C), a frequência analítica do método foi estimada em 144 injeções por hora.

Figura 33 – Amperogramas obtidos por injeções sucessivas ($n = 10$) uma solução de DPPH contendo: (A) 20; (B) 40 e (C) 120 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão acetato (0,2 mol L^{-1} , pH 5,0). Condições experimentais: Tabela 4.



Fonte: Próprio autor (2026).

A precisão inter-eletrodos também foi avaliada ($n=3$) e um RSD de 4,0 % foi obtido indicando uma alta precisão. A variação inter-dia da sensibilidade analítica foi avaliada a partir dos coeficientes angulares de duas curvas analíticas obtidas em dias consecutivos ($n=2$), utilizando o mesmo eletrodo de LIG. A inclinação da curva obtida no segundo dia apresentou redução de aproximadamente 6,3% em relação àquela obtida no primeiro dia, indicando baixa variação da resposta analítica entre os dias avaliados. A Tabela 5 sumariza as características analíticas obtidas para o DPPH utilizando o sensor LIG associado ao BIA-AD.

Tabela 5 - Características analíticas do método BIA-AD para detecção de DPPH.

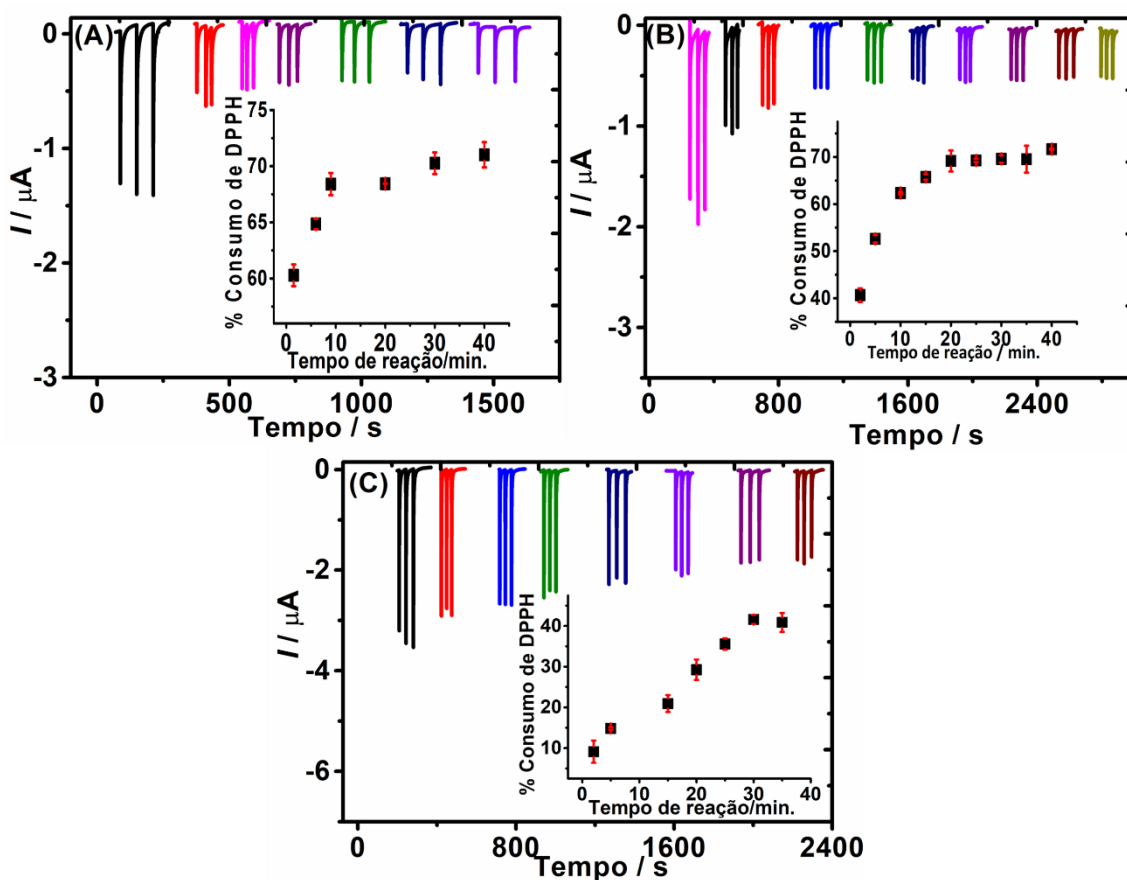
Característica analítica	Valor obtido
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,0 – 900,0
Sensibilidade ($\mu\text{A L}/\mu\text{mol}$)	0,02465
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,6
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,0
R^2	0,996
Frequência analítica -número de análise por hora	144
Intra eletrodo para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$ (%)	3,4
Intra eletrodo para 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$ (%)	3,7
Intra eletrodo para 120 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$ (%)	2,7
Inter-eletrodo para 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 3$ (%)	4,0

Fonte: Próprio autor (2026).

3.3.4 Aplicação em amostras de chá

Antes de iniciar os testes para determinar a capacidade antioxidante utilizando o método proposto, foi realizado um teste cinético (Figura 34) para determinar o tempo necessário para que uma amostra ou antioxidante consumisse 50% dos radicais DPPH, o que permite o cálculo do CE_{50} . Para isso, a solução do radical DPPH foi misturada separadamente com antioxidantes, como ácido gálico (AG), quercetina e ácido cafeico (AC) em frascos âmbar de 2,0 mL, e uma parte desse radical reagiu com eles. Alíquotas da solução de reação (o DPPH residual) foram analisadas pelo método BIA-AD em intervalos regulares ao longo de um período de 40 minutos para determinar o consumo de DPPH. Com base nesses dados (Figura 34), avaliou-se a cinética da reação entre DPPH e os diferentes antioxidantes. Os antioxidantes selecionados são compostos fenólicos naturais presentes em plantas (como no chá), que beneficiam a saúde humana devido às suas propriedades antioxidantes (KOSIŃSKA; ANDLAUER, 2014).

Figura 34 - (A) Respostas BIA-AD para cinética de reação entre DPPH $87,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e três antioxidantes: (A) AG $10 \mu\text{mol L}^{-1}$; (B) Quercetina $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) AC $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ monitorada por 40 minutos. Inseridos: consumo de DPPH em função do tempo de reação. Condições experimentais: Tabela 4.

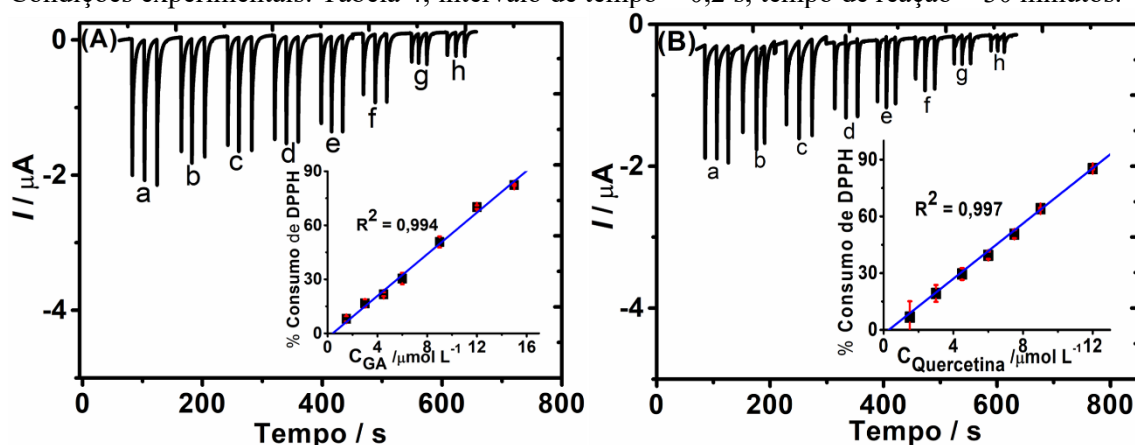


Fonte: Próprio autor (2026).

Observa-se uma redução do sinal analítico de DPPH, indicando um aumento no consumo de DPPH à medida que o tempo de reação se estende. Além disso, a constância observada no sinal analítico desse radical sugere uma estabilização no consumo do radical após certo período. Os resultados indicam que o ácido gálico reagiu de forma rápida com o DPPH, enquanto a reação entre esse radical e o AC foi mais lenta. Além disso, observou-se que o consumo de DPPH atingiu estabilidade após 10 minutos na reação com o AG, 20 minutos com a quercetina e 30 minutos com o AC (insertos da Figura 34). Assim, os estudos subsequentes envolvendo amostras de chá foram realizados após 30 minutos de reação.

Considerando o método BIA-AD proposto utilizando o eletrodo LIG e o tempo de reação de 30 minutos, a capacidade antioxidante de dois antioxidantes convencionais (ácido gálico e quercetina) foi determinada. Para esse fim, os antioxidantes padrões foram analisados separadamente, injetando-se soluções contendo apenas DPPH e DPPH+ácido gálico ou DPPH+quercetina em diferentes concentrações. O consumo de DPPH aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração de antioxidante. A partir das curvas obtidas, o valor de CE_{50} foi determinado para cada antioxidante, conforme explicado na seção 2.4.3. Um valor menor de CE_{50} indica uma maior capacidade antioxidante. Os resultados indicam uma maior capacidade antioxidante da quercetina ($7,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) em comparação ao ácido gálico ($9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 35). Resultados semelhantes foram reportados na literatura para o ensaio com radical DPPH, em que a quercetina apresentou menor CE_{50} ($4,0\text{--}5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) em comparação ao ácido gálico ($5,0\text{--}6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), evidenciando maior capacidade antioxidante da quercetina (MARTINČIČ *et al.*, 2015).

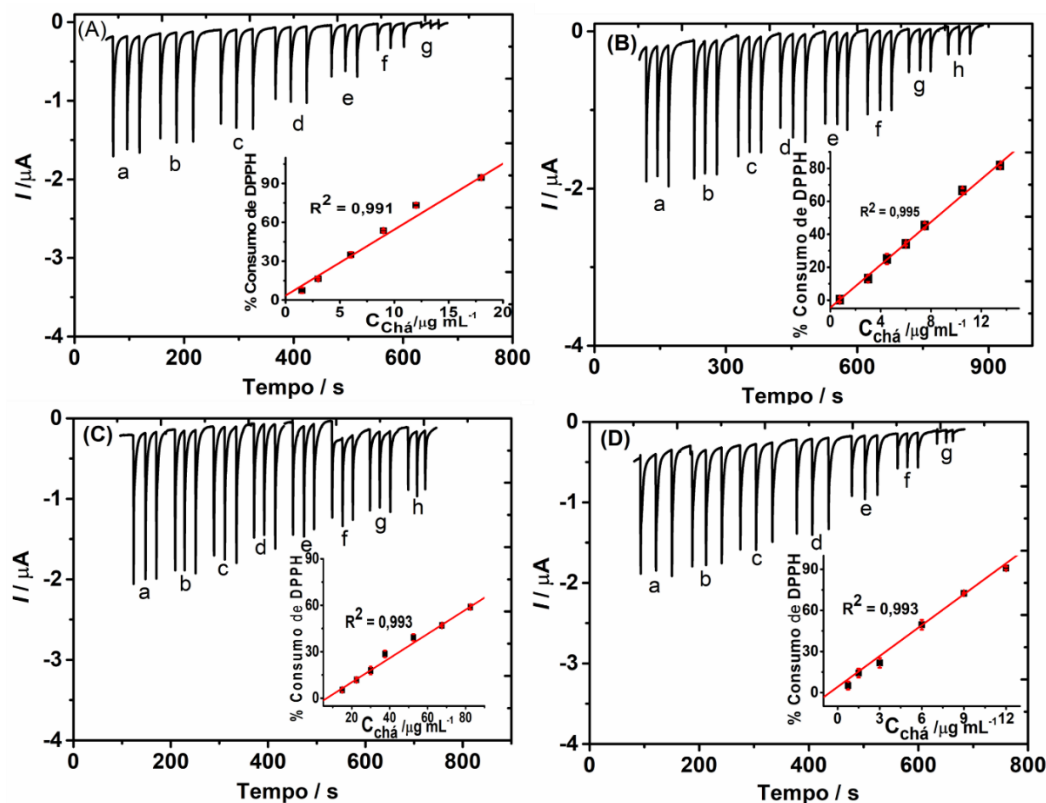
Figura 35 - Sinais transientes obtidos após as injeções de soluções contendo (a) DPPH $87,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b-h) mistura de DPPH ($87,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) com antioxidantes (A) AG ($1,5\text{--}15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e (B) quercetina ($1,5\text{--}12,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). Gráficos inseridos: Consumo de DPPH em função da concentração de antioxidante; Condições experimentais: Tabela 4; intervalo de tempo = $0,2 \text{ s}$; tempo de reação = 30 minutos.



Fonte: Próprio autor (2026).

Subsequentemente, a Figura 36 apresenta os sinais transientes para determinar a capacidade antioxidante das amostras de chá, onde em (a) estão os sinais de corrente para DPPH, seguidos pelos sinais de corrente para DPPH residual (b-h).

Figura 36 – Respostas amperométricas obtidas após injeções em triplicata no sistema BIA de soluções contendo (a) DPPH $34,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e (b – h) uma mistura de DPPH $34,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e amostras de chá: (A) Chá preto ($1,5\text{--}18,0 \mu\text{g mL}^{-1}$); (B) chá verde ($0,75\text{--}13,5 \mu\text{g mL}^{-1}$); (C) chá misto ($15,0\text{--}82,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) e (D) chá verde de hibisco ($0,75\text{--}12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$); intervalo de tempo = 0,2 s; tempo de reação = 30 minutos.



Fonte: Próprio autor (2026).

Observa-se uma diminuição na corrente catódica do radical DPPH entre as injeções b e h devido à presença de antioxidantes na amostra de chá. O consumo de DPPH foi determinado utilizando a equação 2, e as curvas analíticas foram obtidas relacionando a porcentagem de consumo de DPPH e a concentração de chá. Assim, os valores de CE_{50} foram determinados para cada amostra a partir dessas curvas. Portanto, com base nos valores de CE_{50} obtidos (Tabela 6), é possível estabelecer uma ordem de capacidade antioxidante da seguinte forma: chá misto < chá preto < chá verde < chá de hibisco verde. Os resultados obtidos confirmam que a capacidade antioxidante do chá verde (não fermentado) é superior à do chá preto (fermentado), conforme os dados reportados na literatura (SATO; TOHYAMA; NISHIMURA, 2005; BARTOSZEK; POLAK; CHORAŻEWSKI, 2018; SAMADI; RAOUF

FARD, 2020). Portanto, muitos fatores afetam as propriedades antioxidantes do chá consumido, incluindo o método de produção (se envolve ou não fermentação), os processos tecnológicos individuais utilizados por diferentes fabricantes e a origem do chá (BARTOSZEK; POLAK; CHORAŻEWSKI, 2018).

Os resultados obtidos pelo método BIA-AD utilizando o eletrodo LIG foram comparados com os valores obtidos pelo método espectrofotométrico e estão apresentados na Tabela 6. Em todos os casos, os resultados concordaram com aqueles obtidos pelo método espectrofotométrico a um nível de confiança de 95%, no qual o valor calculado do teste *t* de *Student* pareado (2,3) foi menor que o valor crítico (4,3, $n = 3$), indicando que não houve diferenças significativas entre os resultados. Além disso, o teste *F* a um nível de confiança de 95% indicou que as variâncias dos métodos proposto e de referência são comparáveis; o valor *F* calculado (4,0) foi menor que o valor *F* crítico (19,0, $n=3$). Portanto, o eletrodo LIG pode ser aplicado com sucesso para determinar a capacidade antioxidante em amostras de chá. O método BIA-AD apresenta vantagens em relação aos métodos espectrofotométricos, destacando-se pelo baixo custo e pela maior rapidez analítica, além de permitir a análise direta de amostras intensamente coloridas e altamente concentradas, sem as limitações associadas à lei de Lambert-Beer.

Tabela 6- Determinação da capacidade antioxidante total em amostras de chá (valores médios e incertezas). CE_{50} em $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Método						
Amostra de chá	Método proposto		espectrofotométrico		Teste t	F ^a
	CE ₅₀ ±SD	RSD (%)	CE ₅₀ ±SD	RSD (%)		
Chá verde	8,4 ± 0,4	5	7,8 ± 0,7	9	1,2	3,0
Chá misto	71 ± 1	1	72,4 ± 0,5	1	2,3	4,0
Chá preto	9,1 ± 0,3	3	9,8 ± 0,5	5	1,6	2,8
Chá verde com						
hibisco	6,1 ± 0,5	7	7,3 ± 0,9	10	2,0	3,2

Fonte: Próprio autor (2026).

Valores *F*^a estimados a um nível de confiança de 95% (*F* crítico = 19). Valores *t* estimados a um nível de confiança de 95% (*t* crítico = 4,3); SD – Desvio padrão; RSD (%) - Desvio padrão relativo (%);

3.3.5 Comparação com outros procedimentos eletroquímicos reportados na literatura

O método desenvolvido utilizando eletrodos LIG foi comparado com outros métodos eletroanalíticos disponíveis na literatura, todos voltados para a determinação da capacidade

antioxidante total pela neutralização do radical DPPH em diversas amostras, incluindo alimentos e extratos de plantas (Tabela 7). O procedimento proposto apresenta características analíticas comparáveis às obtidas por outros procedimentos eletroquímicos. O LD obtido ($0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) para o DPPH, utilizando o sensor proposto, foi inferior ao valor alcançado ($1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) pelo BIA-AD empregando o eletrodo de carbono vítreo (OLIVEIRA *et al.*, 2016), o que é excelente, considerando que o eletrodo LIG apresenta um custo substancialmente mais baixo em comparação ao eletrodo de carbono vítreo. A frequência analítica do método proposto (144 h^{-1}) não foi superior à obtida utilizando um eletrodo de carbono vítreo (180 h^{-1}), o que indica uma resposta amperométrica ligeiramente mais lenta no eletrodo LIG, provavelmente devido à superfície porosa, em contraste com a superfície plana de um eletrodo de carbono vítreo (OLIVEIRA *et al.*, 2016).). No entanto, ambos os métodos BIA são mais rápidos que o método FIA proposto utilizando os eletrodos impressos (SPE) (ANDREI *et al.*, 2014). Por outro lado, a combinação de BIA ou FIA com sensores eletroquímicos proporciona maior frequência analítica (processamento de amostras) do que os métodos voltamétricos em condições estacionárias (JIANG; LI; WANG, 2017; DJITIEU DEUTCHOUA *et al.*, 2019; BAGHERI HASHKAVAYI; HASHEMNIA; OSFOURI, 2020). Além disso, é importante destacar que o sensor proposto possui baixo custo de produção e não requer etapas trabalhosas de modificação com nanomateriais metálicos ou baseados em carbono, em comparação com os sensores listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação do método proposto com outros métodos eletroanalíticos disponíveis na literatura para a determinação da capacidade antioxidante por meio da neutralização do radical DPPH.

Técnica ¹	Eletrodo ²	Amostra	Resposta	CAex.	Referência
BIA-AD	LIG	Chá	Consumo de DPPH (87,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e avaliação usando AG (1,5–15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) quercetina (1,5–12,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e extratos de chá	CE ₅₀	Este trabalho
FIA-AD	SPGE	Vinho tinto	Consumo de DPPH (100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e avaliação com Trolox (2,0 – 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$);	CAE a Trolox	(ANDREI <i>et al.</i> , 2014)
FIA-AD	CNT/GCE	Vegetais nativos da Tailândia	Consumo de DPPH (250,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e avaliação usando o padrão AG (0,6–12,0), QCT (0,3–6,0), Trolox (0,3–8,0), CAT (0,3–6,0) CA (0,6–12,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	CAE a Trolox	(AMATATONGCHAI <i>et al.</i> , 2012)
CV	CPE/DPPH1%	Extratos de chá	Consumo de DPPH incorporado no CPE e avaliação usando o AA (0-300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e extratos de chá	CE ₅₀	(DJITIEU DEUTCHOUA <i>et al.</i> , 2019)
AD	G/PEDOT:PSS/SPCE	Bebidas à base de ervas	Consumo de DPPH e avaliação usando Trolox (5,0-30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	CAE a Trolox	(TIRAWATTANAKOSON <i>et al.</i> , 2016)
AD	SPE	Suco de fruta, vinho e chá	Consumo de DPPH e avaliação usando AG (0-60 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	CAE a AG	(KORNAUTCHAYA VEENUTTRANON, 2018)
AD	RWE	Extrato de limão e laranja	Consumo de DPPH (100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e avaliação usando o AA (10,0-50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	CAE a AA	(DEUTCHOUA <i>et al.</i> , 2019)
BIA-AD	GCE	Extratos de planta e chá	Consumo de DPPH (87 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e avaliação usando AG (2,0-10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e BHT (10,0-35,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	CE ₅₀	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2016)
CV	GCE	Comida de gengibre	Consumo de DPPH (300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e avaliação usando os extratos de gengibre	RSA (%)	(JIANG; LI; WANG, 2017)
DPV	SPE	Extrato de alga	Consumo de DPPH (5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e extratos com diferentes concentrações.	CE ₅₀	(BAGHERI HASHKAVAYI; HASHEMNIA; OSFOURI, 2020)

Fonte: Próprio autor (2026).

¹CV: voltametria cíclica; DPV: voltametria de pulso diferencial; AD: detecção amperométrica; BIA: análise por injeção em batelada; FIA: análise por injeção em fluxo.

²SPE eletrodo impresso de carbono; GCE, eletrodo de carbono vítreo; CPE, eletrodo de pasta de carbono; SPGE, eletrodo impresso de ouro; RWE – eletrodo rotatório; SPE/AuNP, eletrodo impresso de carbono modificado com nanopartículas de ouro; CPE/DPPH1% - eletrodo de pasta de carbono modificado com DPPH; CNT/GCE – eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono; G/PEDOT:PSS/SPCE - eletrodo de carbono impresso por serigrafia modificado com grafeno e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) poli(estirenosulfonato);

CAE – capacidade antioxidante equivalente; RSA – atividade sequestrante de radicais livres; AG – ácido gálico; AC – ácido cafeico; AA – ácido ascórbico; CAT- Catequina; QCT - Quercetina; CAex. – Capacidade antioxidante expressa em; Trolox- ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (padrão de referência em ensaios de capacidade antioxidante).

3.3.6 Conclusões parciais

Este estudo demonstrou que os eletrodos LIG, obtidos a partir da carbonização a laser infravermelho de folhas de PI, podem ser empregados como sensores amperométricos em sistemas BIA para a detecção do radical DPPH, com o objetivo de avaliar a capacidade antioxidante de amostras de chá por meio da medição do consumo desse radical. O uso desses eletrodos descartáveis para essa aplicação torna o método mais econômico e portátil, possibilitando análises em campo. O método demonstrou excelente linearidade ($R^2 = 0,99$), boa precisão (inter-dia, intra-dia e inter-eletrodo), além de estabilidade na presença de soluções contendo 50% de etanol e em altas velocidades de injeção no sistema BIA. Os resultados obtidos pelo método eletroquímico mostraram boa concordância com os resultados obtidos pelo método espectrofotométrico convencional UV-Vis. Assim, os eletrodos de LIG demonstraram ser uma ferramenta analítica robusta para a determinação da capacidade antioxidante em chás, com potencial de aplicação em outras bebidas, como vinhos e sucos de frutas.

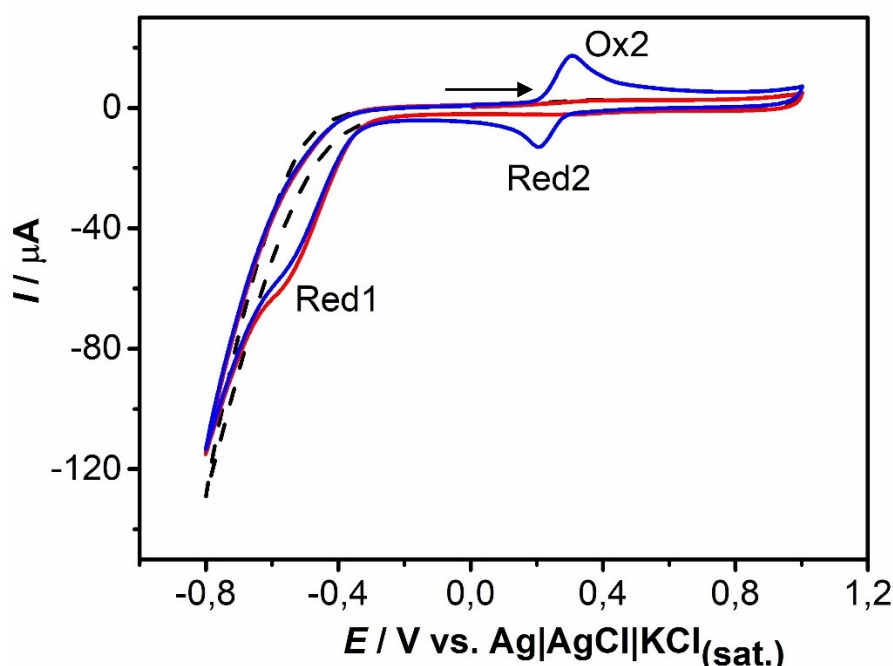
TERCEIRA PARTE

3.4 DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS DE MEL

3.4.1 Comportamento eletroquímico do cloranfenicol

Os resultados apresentados nesta terceira parte da seção foram obtidos com eletrodos de LIG não modificados. O comportamento eletroquímico do CAP foi investigado no eletrodo de LIG por voltametria cíclica, na faixa de potencial entre -0,8 e +1,0 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)), na presença de 0,5 mmol L⁻¹ de CAP em solução tampão BR (0,12 mol L⁻¹, pH 2,0). O perfil voltamétrico obtido para o CAP (Figura 37) mostrou-se semelhante aos perfis reportados em estudos anteriores, nos quais foram empregados eletrodos produzidos por impressão 3D (DI-OLIVEIRA *et al.*, 2022), bem como eletrodos de carbono vítreo modificados com óxido de grafeno reduzido (VINÍCIUS DE FARIA *et al.*, 2021) e com nanocompósitos de dissulfeto de molibdênio e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MoS₂/f-MWCNTs/GCE) (GOVINDASAMY *et al.*, 2017).

Figura 37 - Registros de voltametria cíclica obtidos para 0,5 mmol L⁻¹ de CAP utilizando eletrodo de LIG não modificado: (A) primeira varredura (linha sólida vermelha) e segunda varredura (linha sólida azul); Condições de varredura: E_{inicial} = 0,0 V; E1 = 1,0 V; E2 = -0,8 V; velocidade de varredura = 50 mV s⁻¹.

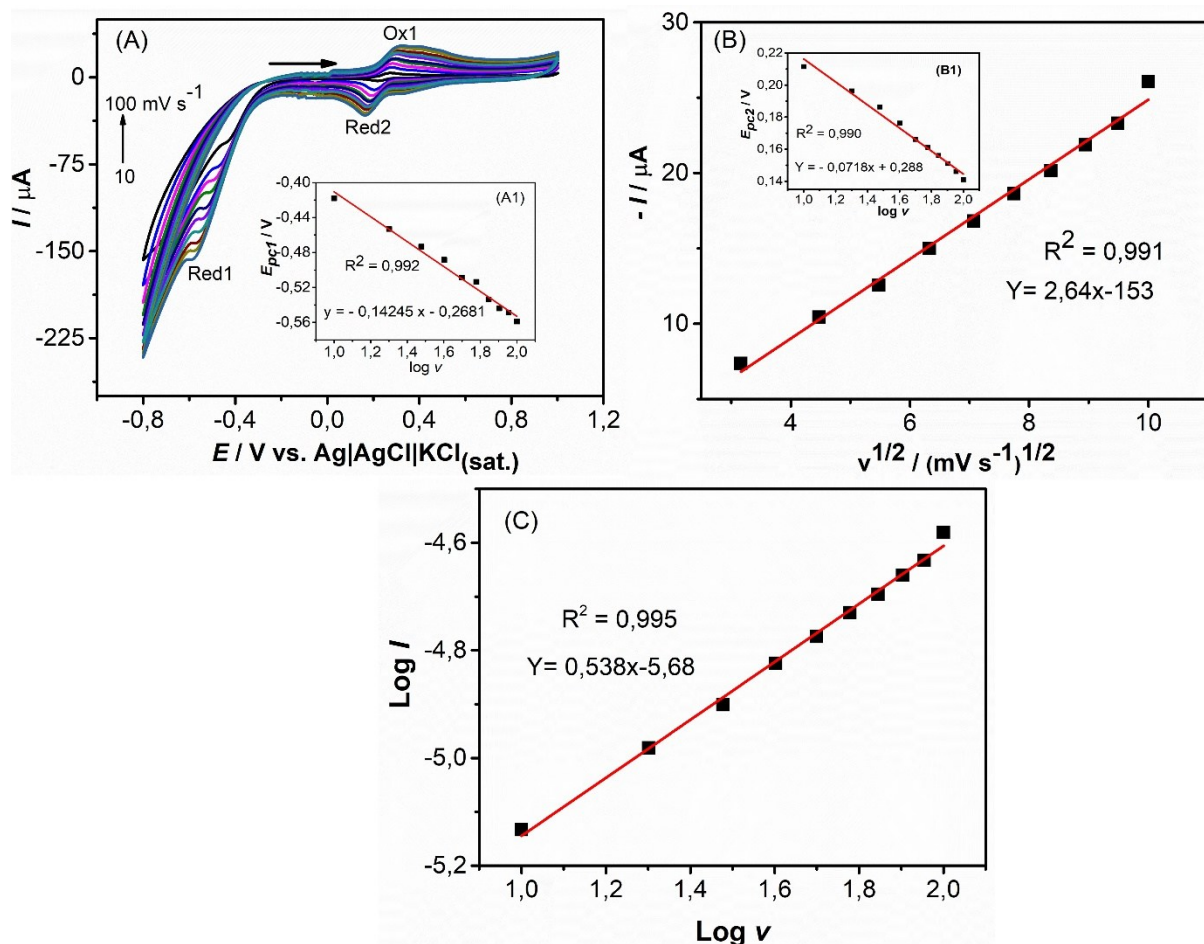


Fonte: Próprio autor (2026).

No primeiro ciclo, foi observado um pico catódico em $-0,50$ V, correspondente à redução irreversível do grupo $-\text{NO}_2$ a hidroxilamina. Esse processo foi investigado em experimentos subsequentes por meio de voltametrias de onda quadrada e de pulso diferencial, por ser independente de outros processos. No segundo ciclo, foi registrado um pico anódico em $+0,30$ V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$), indicando a oxidação da hidroxilamina a um grupo nitroso, e um pico catódico em $+0,20$ V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$), indicando a redução do grupo nitroso a hidroxilamina, conforme o mecanismo eletroquímico do CAP descrito na literatura (GOVINDASAMY et al., 2017; SUN *et al.*, 2023). O processo de redução irreversível não depende de outros processos.

Posteriormente, foi realizado um estudo da velocidade de varredura (10 a 100 mV s^{-1}) (Figura 38), no qual verificou-se uma relação linear entre a corrente catódica (Red1) e a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 38B). Além disso, o gráfico do logaritmo da corrente catódica em função do logaritmo da velocidade de varredura apresentou um comportamento linear, com um valor de coeficiente angular de $0,538$, conforme mostrado na Figura 38C (valores próximos a $0,5$ indicam sistemas controlados por difusão, enquanto valores próximos a $1,0$ indicam sistemas controlados por adsorção) (LANG *et al.*, 2022). Este resultado indica que a redução eletroquímica de CAP na superfície do eletrodo de LIG é controlada pela difusão das espécies de CAP até à superfície do eletrodo. Esse comportamento foi também observado utilizando microeletrodos de fibra de carbono ativado (AGÜÍ *et al.*, 2002), onde o valor da inclinação do gráfico linear de $\log I$ versus $\log v$ foi de $0,49$ na faixa de 5 a 100 mV/s . Além disso, outra pesquisa utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ e rGO (SINGH; KUSHWAHA; SHARMA, 2021) demonstrou a dependência das correntes catódicas de CAP com a raiz quadrada da velocidade de varredura. A partir dos dados da Figura 38A, foi observada uma relação linear entre o potencial de pico catódico (E_{pc1}) e o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) (Figura 38A1).

Figura 38 - (A) Voltamogramas cíclicos para 0,5 mmol L⁻¹ de CAP (velocidade de varredura variando de 10 a 100 mV s⁻¹) em solução tampão BR de (0,12 mol L⁻¹, pH 2,0). As linhas tracejadas em A correspondem ao branco. Gráficos da corrente de pico catódica (Red1) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (B) e log *I* versus log *v* (C) e respectivos ajustes lineares. (A1) e (B1) Gráficos inseridos: relação entre *E_p* e log *v*.

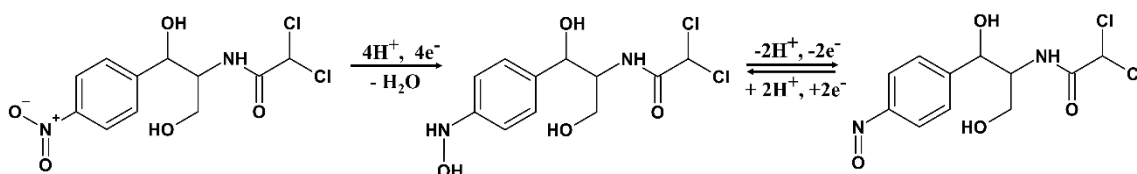


Fonte: Próprio autor (2026).

O número de elétrons (*n*) envolvidos no processo eletroquímico foi calculado de acordo com a teoria de Laviron, onde a inclinação corresponde a $-2,303RT / n\alpha F$ (ZHU *et al.*, 2015; LANG *et al.*, 2022), sendo *R* a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), *T* a temperatura em Kelvin (298 K) e *F* a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹). Assumindo que o coeficiente de transferência eletrônica (α) seja aproximadamente 0,1 para um processo eletroquímico totalmente irreversível (ZHU *et al.*, 2015) e utilizando a inclinação de -0,142 (Figura 38A1), o valor de $n\alpha$ pode ser calculado como 0,42. Assim, o valor de *n* foi estimado em aproximadamente 4 para o processo de redução irreversível, o que está de acordo com o possível mecanismo de reação eletroquímica do CAP descrito na literatura (ZHU *et al.*, 2015; DE FARIA *et al.*, 2021b; WANG; SUN, 2021; SUN *et al.*, 2023) (Figura 39). Quanto ao segundo processo eletroquímico (Red2), considerando $\alpha = 0,5$, comumente utilizada para moléculas

orgânicas (FERRAZ *et al.*, 2018; DA COSTA OLIVEIRA *et al.*, 2019) e o valor da inclinação de -0,0718 obtido do ajuste linear de Epc2 versus logv (Figura 38B1), não foi encontrado como 0,82. Portanto, não foi aproximadamente estimado em 2 para a reação redox dos elétrons que converte o derivado de hidroxilamina no derivado nitroso. Esse resultado é consistente com a literatura (DE FARIA *et al.*, 2021; WANG; SUN, 2021; SUN *et al.*, 2023) (Figura 39).

Figura 39 - Representação esquemática dos processos eletroquímicos para CAP.

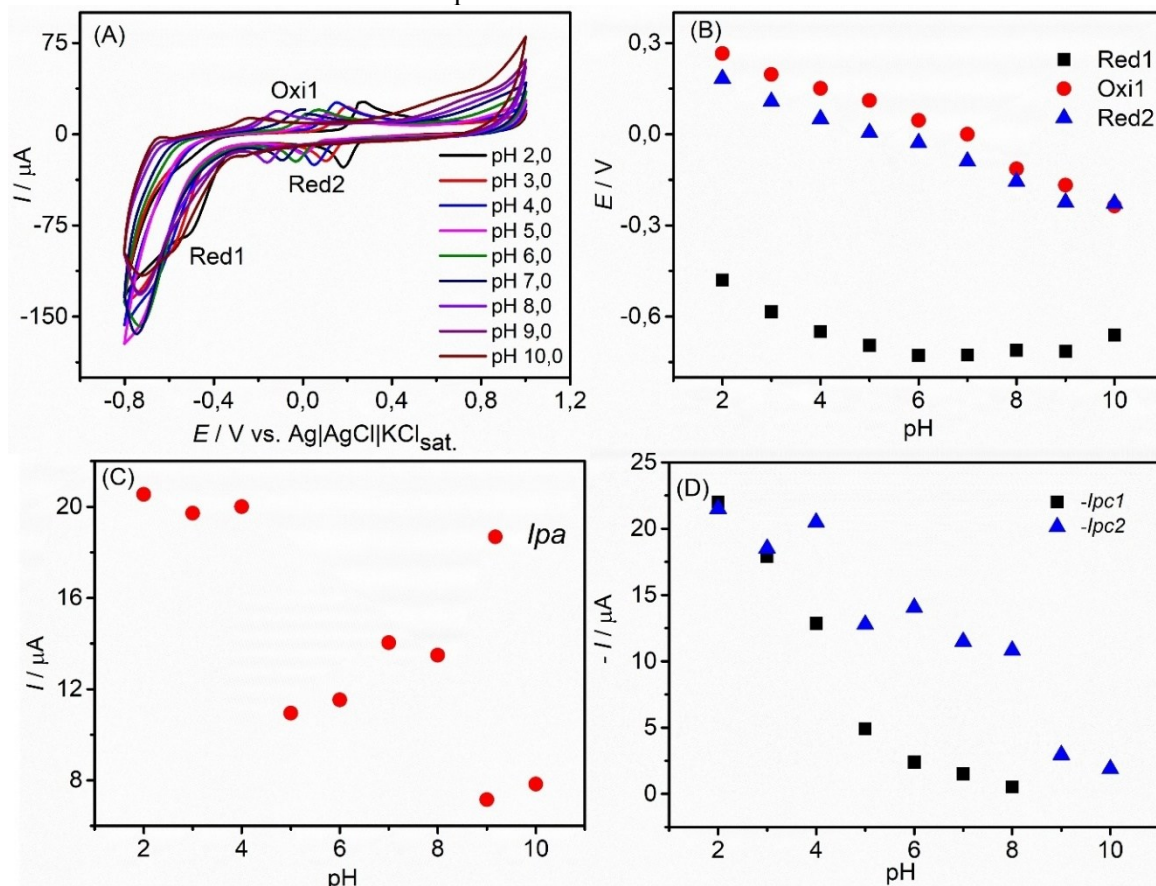


Fonte: Adaptado de (DE FARIA *et al.*, 2021b).

3.4.2 Otimização do procedimento analítico

A resposta eletroquímica do CAP foi avaliada por CV em diferentes valores de pH, variando de 2,0 a 10,0, utilizando uma solução tampão BR (0,12 mol L⁻¹), e observou-se um comportamento dependente do pH (Figura 40). Além disso, as correntes de pico anódica e catódica diminuíram à medida que os valores de pH aumentaram. A solução tampão BR (0,12 mol L⁻¹, pH 2,0) foi selecionada para os experimentos subsequentes, pois proporcionou altos valores de corrente de pico e uma boa definição de picos. Além disso, foi observada uma relação linear entre Ep e pH, com valores de coeficientes angulares (-61, -62 e -52 mV pH⁻¹) próximos ao valor teórico da inclinação de Nernst de -59 mVpH⁻¹ (FOTOUHI; HASHKAVAYI; HERAVI, 2013), sugerindo que os processos eletroquímicos de oxidação e redução dependem do pH e envolvem o mesmo número de prótons e elétrons, o que está de acordo com estudos prévios da literatura (DE FARIA *et al.*, 2021; WANG; SUN, 2021).

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de CAP (0,5 mmol L⁻¹) em meio de tampão BR 0,12 mol L⁻¹, com valores de pH na faixa de 2 a 10; (B) Relação entre o potencial de pico (E_p) e o pH e (C e D) Relação entre a corrente de pico (I_p) e o pH. Condições experimentais: velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹ e incremento de potencial: 5 mV.



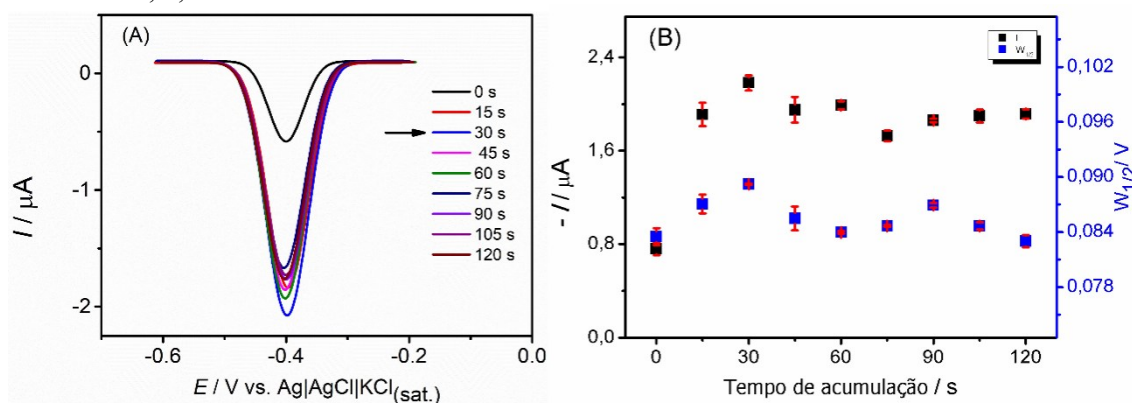
Fonte: Próprio autor (2026).

Subsequentemente, foram realizados experimentos preliminares utilizando DPV e SWV, com o objetivo de comparar ambas as técnicas considerando o sinal analítico, a definição do voltamograma e a precisão. A técnica DPV demonstrou maior precisão (RSD = 2,7%), apresentando respostas de corrente mais consistentes do que a SWV (RSD = 5,9%). Além disso, foi possível alcançar valores de corrente mais altos (aumento de 1,7 vezes) e uma boa definição do voltamograma utilizando a técnica DPV. Portanto, a técnica DPV foi selecionada para os experimentos subsequentes.

Considerando a natureza porosa dos eletrodos de LIG, investigamos a pré-concentração de espécies de CAP na superfície do eletrodo em circuito aberto, antes da varredura voltamétrica, para verificar se ocorre acumulação de CAP, o que melhoraria a detectabilidade do eletrodo. O tempo de acumulação foi variado de 0 a 120 s. Observou-se que, após 15 s de acumulação, a resposta de corrente aumentou substancialmente em comparação com a ausência de acumulação (tempo zero). Entre 15 e 120 s, observou-se uma melhoria no sinal de corrente,

confirmando a acumulação de CAP na superfície porosa do LIG. O tempo de 30 s foi selecionado devido à maior corrente verificada (Figura 41), sendo mantido para os experimentos subsequentes.

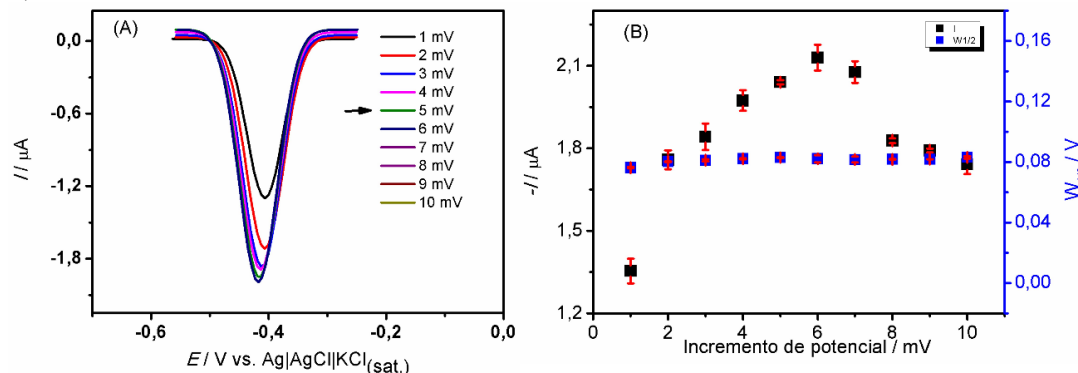
Figura 41- (A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados para CAP $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0) em função de tempo de acumulação. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento do tempo de acumulação. Condições: incremento de potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 60 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

A partir dessa condição de acumulação, os parâmetros de DPV, incluindo o incremento de potencial, amplitude de pulso e tempo de pulso, foram avaliados para proporcionar boa precisão, seletividade adequada, alta sensibilidade e alta frequência analítica ao método. Inicialmente, o incremento de potencial foi investigado na faixa de 1 a 10 mV (Figura 42). Observou-se um aumento da corrente de pico catódica até 6 mV, seguido por uma diminuição do sinal. No entanto, o valor de 5 mV foi selecionado para as demais otimizações por apresentar maior concordância entre determinações repetidas (menor desvio padrão) e boa resolução.

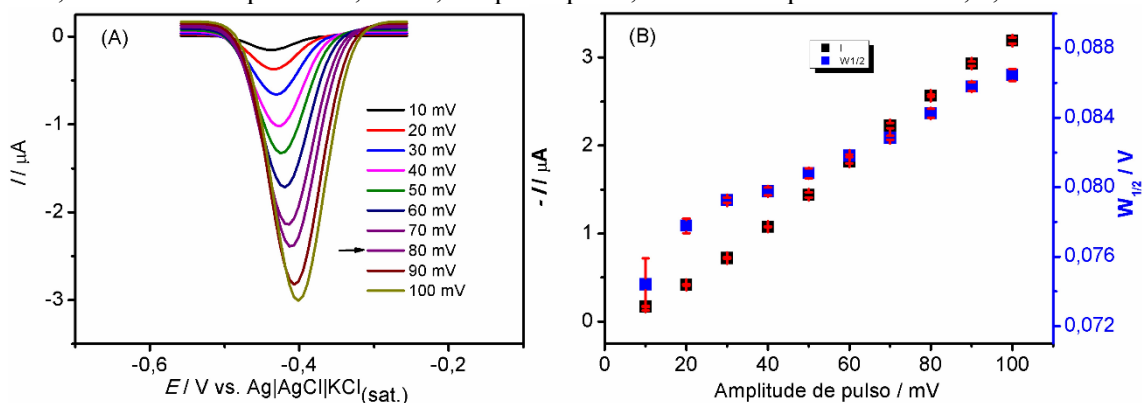
Figura 42- (A) Registros de voltamogramas DPV obtidas para $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0) em função de incremento de potencial. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento do incremento de potencial. Condições: tempo de acumulação, 30 s; amplitude de pulso, 60 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

Posteriormente, a amplitude de pulso foi investigada no intervalo de 10 a 100 mV, onde se observou uma relação linear crescente entre o sinal analítico e a amplitude de pulso (Figura 43). O valor de 80 mV foi selecionado para garantir uma boa sensibilidade do método, mantendo um compromisso com a resolução.

Figura 43 - (A) Registros de DPV obtidos para $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0) em função de amplitude de pulso. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento de amplitude de pulso. Condições: tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 5 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.

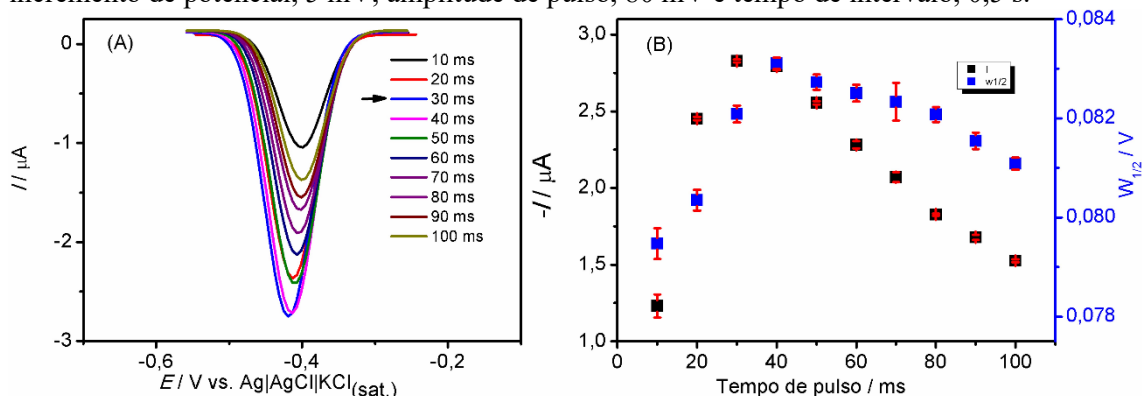


Fonte: Próprio autor (2026).

Finalmente, a influência do tempo de pulso foi investigada no intervalo de 10 a 100 ms, observando-se alto valor do sinal em 30 ms (Figura 44). Esse valor mostrou-se eficiente para discriminar o processo faradaico da descarga capacitiva, considerando que, na DPV, a amostragem da corrente é realizada antes da aplicação do pulso e ao final do pulso,

minimizando, assim, a corrente capacitiva. Portanto, foram obtidos altos valores de corrente de pico, com boa precisão e melhor resolução, ao combinar um incremento de potencial de 5 mV, uma amplitude de pulso de 80 mV, um tempo de pulso de 30 ms e um tempo de acumulação de 30 s. Nesse contexto, o procedimento desenvolvido caracteriza-se como voltametria de redissolução adsorptiva de pulso diferencial (AdSDPV, do inglês *adsorptive stripping differential pulse voltammetry*), por envolver uma etapa de pré-concentração de CAP por adsorção espontânea, em circuito aberto, seguida da detecção por DPV.

Figura 44- (A) Respostas de DPV obtidas para $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0) em função de tempo de pulso. (B) Variação da corrente de pico (quadrados pretos) e largura de pico a meia altura (quadrados azuis) com o aumento do tempo de pulso. Condições: tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 80 mV e tempo de intervalo, 0,5 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

A Tabela 8 resume os parâmetros de AdSDPV avaliados, faixa de estudo e os valores selecionados para a determinação de CAP em mel.

Tabela 8 - Seleção de parâmetros de AdSDPV para determinação de CAP.

Parâmetro	Faixa de estudo	Condição / valor escolhido
Eletrólito de suporte	Tampão BR (pH 2,0 – 10,0)	BR (pH 2,0)
Incremento de potencial	1 – 10 mV	5 mV
Amplitude de pulso	10 – 100 mV	80 mV
Tempo de pulso	10 - 100 ms	30 ms
Tempo de acumulação	0 – 120 s	30 s

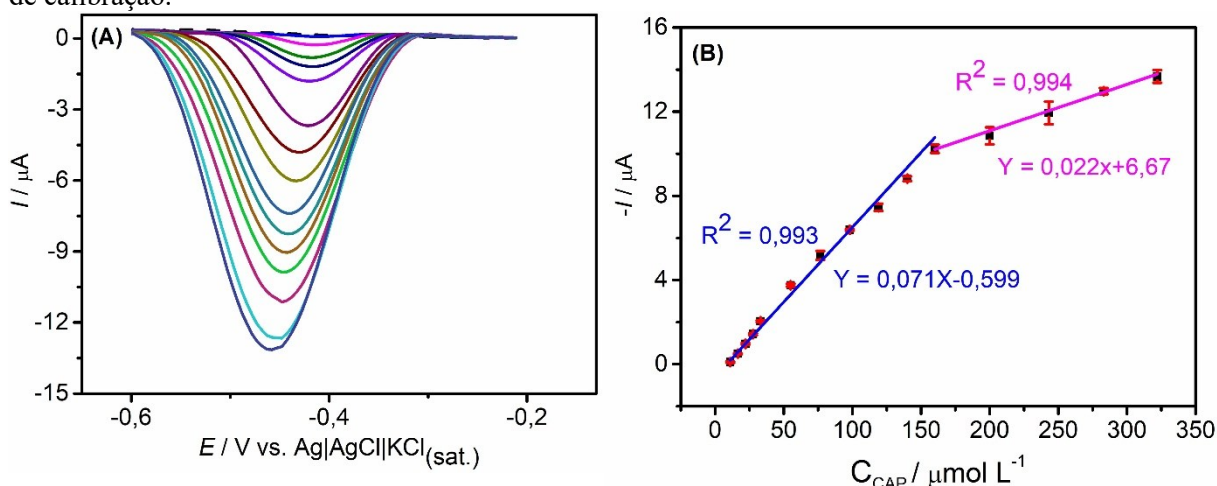
Fonte: Próprio autor (2026).

3.4.3 Desempenho analítico do sensor LIG para detecção de CAP

Sob as condições instrumentais otimizadas apresentadas na Tabela 8, o eletrodo proposto foi avaliado para a quantificação do antibiótico CAP em mel. Uma curva de calibração

foi construída a partir de concentrações crescentes de CAP, conforme apresentado na Figura 45. Observou-se um aumento progressivo da corrente de pico catódica com o incremento da concentração do analito. A relação entre a corrente de pico e a concentração de CAP apresentou comportamento linear em duas faixas distintas, de 10,0 a 160,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de 160,0 a 320,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com coeficientes de determinação de 0,993 e 0,994, respectivamente.

Figura 45- (A) Respostas de DPV ($n = 3$) para o CAP (10,0 – 320,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e (B) Respectiva curva de calibração.

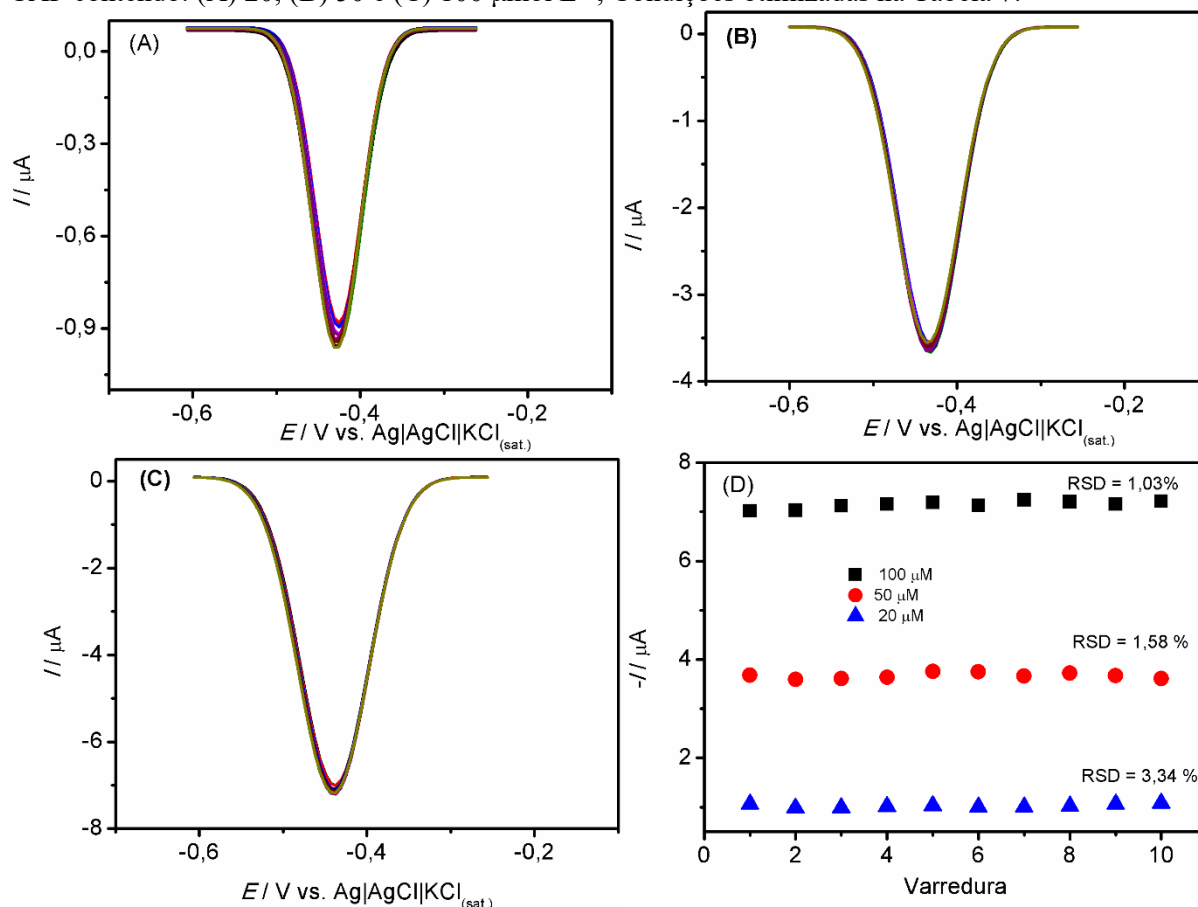


Fonte: Próprio autor (2026).

A maior sensibilidade foi observada na primeira faixa, evidenciada pela maior inclinação da curva de calibração ($0,071 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$), em comparação à segunda faixa ($0,022 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$). A faixa de 10,0 a 160,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi, portanto, selecionada para a determinação de CAP nas amostras de mel, por apresentar maior sensibilidade analítica e ser mais adequada à determinação de baixas concentrações do analito, compatíveis com o contexto de monitoramento de resíduos de antibióticos em alimentos. A partir dessa faixa, foram calculados os valores de LD e de LQ, obtendo-se 1,0 e 3,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Os valores de LD e LQ foram calculados conforme a definição da IUPAC: $\text{LD} = 3,3\sigma/s$ e $\text{LQ} = 10\sigma/s$, em que σ representa o desvio padrão das respostas do branco e s corresponde à inclinação da curva analítica (MOCÁK *et al.*, 1997).

Adicionalmente, uma série de determinações eletroquímicas repetitivas ($n = 10$) foi realizada para avaliar a precisão do método proposto. Um resultado satisfatório (RSD inferior a 3,34%) foi obtido em diferentes concentrações (20, 50 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$), indicando a boa precisão do método (Figura 46).

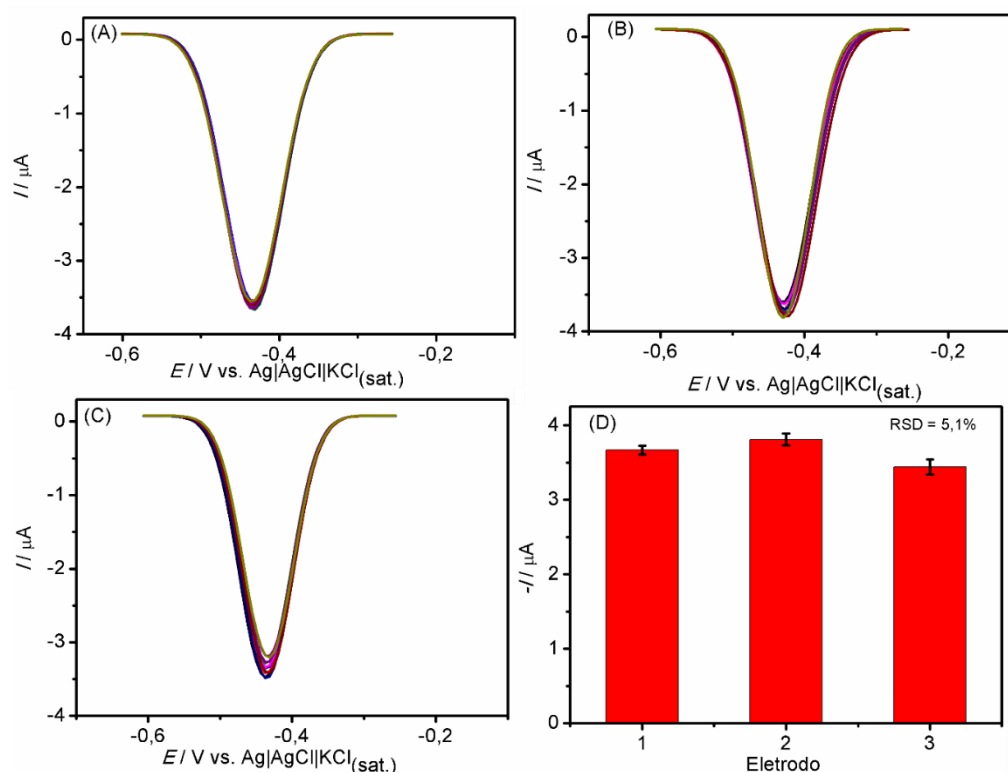
Figura 46 - Dados de repetibilidade obtidos a partir de varreduras sucessivas ($n = 10$) para solução de CAP contendo: (A) 20; (B) 50 e (C) 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$; Condições otimizadas na Tabela 7.



Fonte: Próprio autor (2026).

A variação interdia da sensibilidade do método foi avaliada a partir dos coeficientes angulares de duas curvas de calibração obtidas em dias consecutivos, empregando o mesmo sensor. Observou-se uma redução de aproximadamente 7,0% no coeficiente angular da curva obtida no segundo dia em relação àquela obtida no primeiro, indicando baixa variação da sensibilidade do método entre os dias avaliados. Apesar dessa redução, os resultados indicam que o mesmo eletrodo pode ser utilizado em dois dias consecutivos sem perda significativa de desempenho analítico. A precisão inter-eletrodo foi avaliada a partir das respostas obtidas com três eletrodos independentes ($n = 3$). Os resultados, apresentados na Figura 47, mostraram valor de RSD de 5,1%, indicando reprodutibilidade adequada entre os eletrodos produzidos. A Tabela 9 resume os parâmetros analíticos obtidos para a detecção de CAP por AdSDPV utilizando o sensor LIG.

Figura 47 - Dados de reprodutibilidade obtidos a partir de varreduras sucessivas ($n = 10$) para solução de CAP contendo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em três eletrodos diferentes. Condições instrumentais de DPV descrita na Tabela 6



Fonte: Próprio autor (2026).

Tabela 9 - Características analíticas do método AdSDPV para detecção de CAP.

Parâmetro analítico	Valor obtido
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	10,0 – 160,0
Sensibilidade ($\mu\text{A L}/\mu\text{mol}$)	0,071
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,0
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,4
R^2	0,993
Intra-eletrodo para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$ (%)	3,34
Intra-eletrodo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$ (%)	1,58
intra-eletrodo para $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$ (%)	1,03
Inter-eletrodo para $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 3$ (%)	5,1

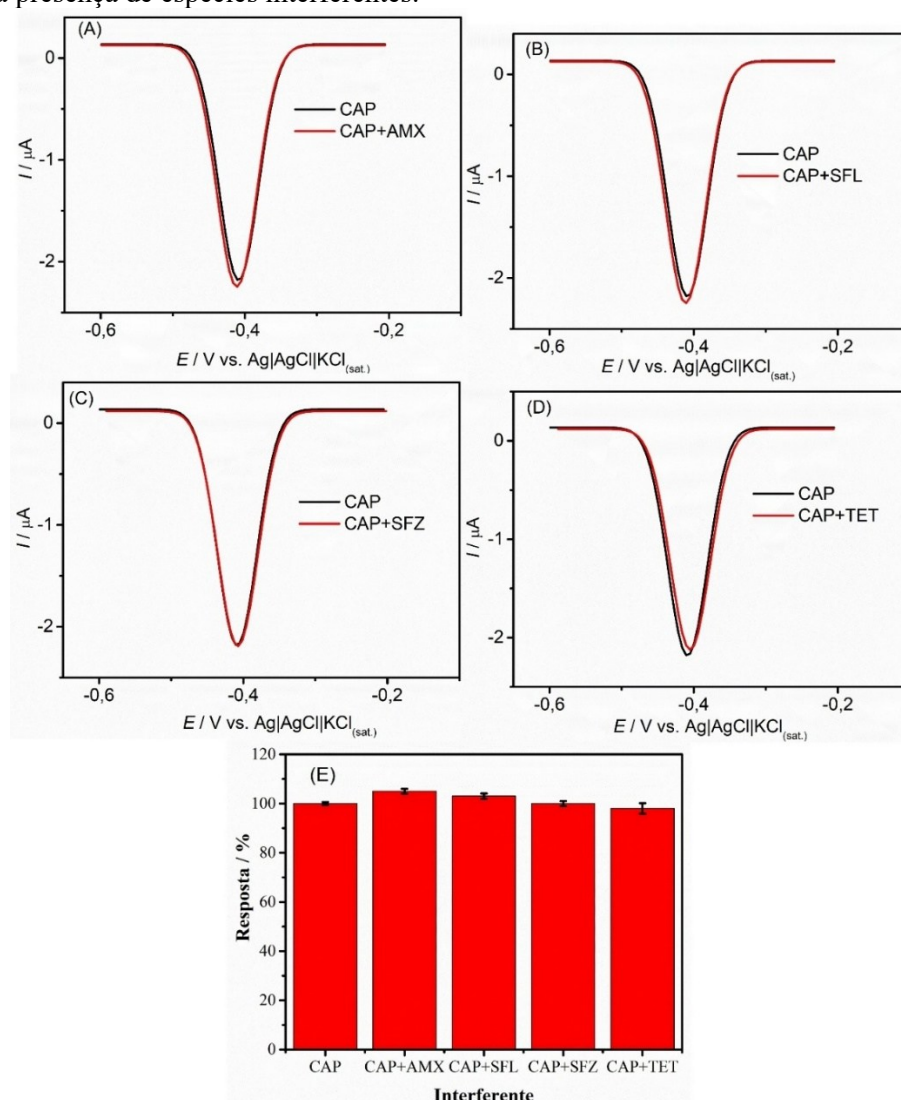
Fonte: Próprio autor (2026).

3.4.4 Estudo de interferência

Conforme discutido anteriormente, antibióticos como amoxicilina (AMX), SFL, tetraciclina (TET) e sulfametoxazol (SFZ) são comumente utilizados para prevenir ou tratar infecções bacterianas em colônias de abelhas (ORTIZ-ALVARADO *et al.*, 2020; ROCHA *et*

al., 2023). No entanto, esses antibióticos podem gerar resíduos no mel (THOMPSON; VAN DEN HEEVER, 2012). Assim, a seletividade do sensor LIG proposto foi avaliada na presença desses antibióticos, utilizando $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada espécie interferente e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CAP (Figura 48).

Figura 48- Efeito da presença de espécies interferentes concomitantes (A) AMX, (B) SFL, (C) SFZ e (D) TET na resposta eletroquímica do CAP (proporção de concentração de CAP / espécies interferentes de 1:1): medições de DPV sob condições otimizadas. (E) Variação da intensidade de corrente de pico para CAP na presença de espécies interferentes.



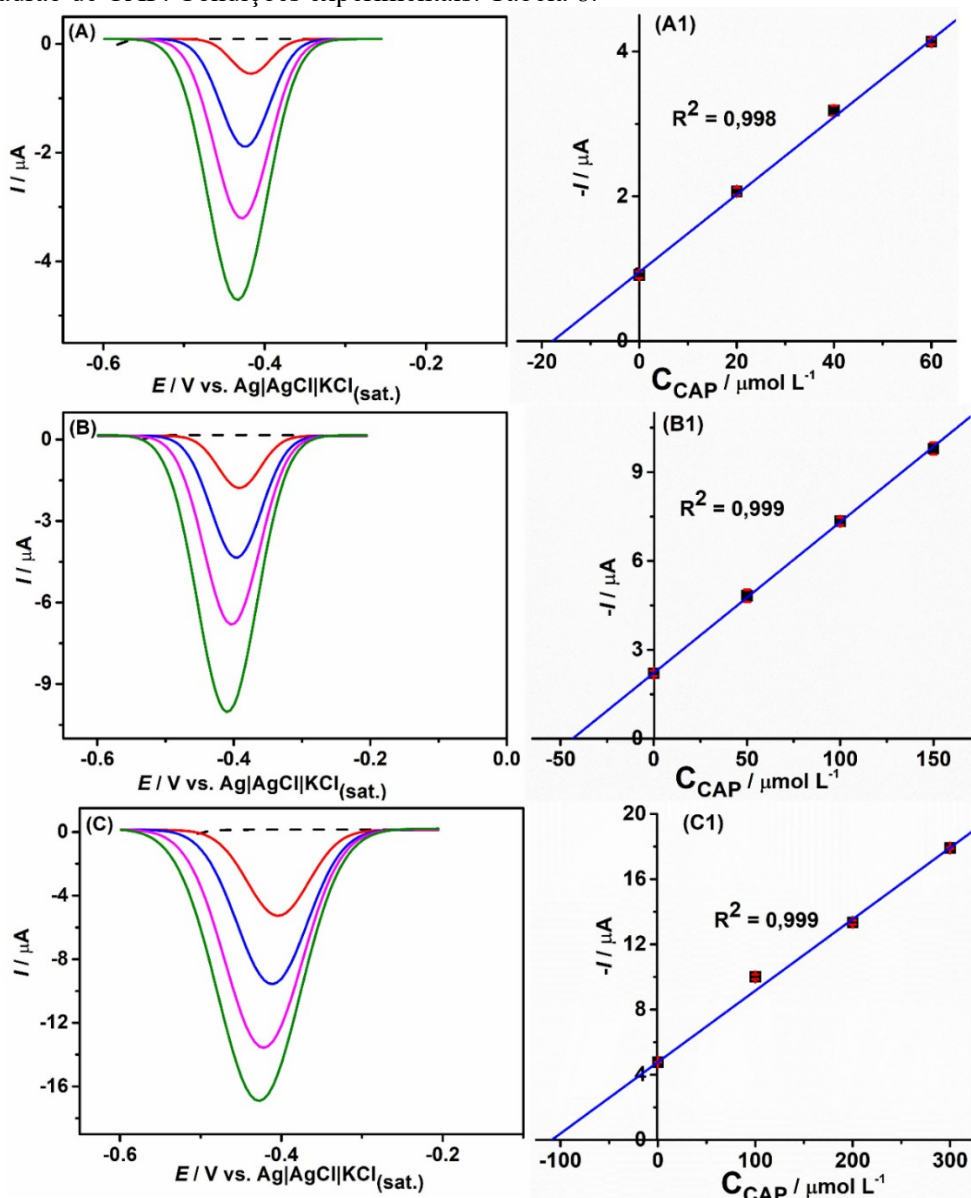
Fonte: Próprio autor (2026).

A resposta analítica do CAP, após a adição de cada interferente, variou entre 98 e 105% em relação ao sinal obtido na ausência das espécies interferentes. Nenhuma das espécies avaliadas apresentou resposta eletroquímica concomitante aos picos de redução do CAP. Portanto, não foi observada interferência de AMX, SFL, SFZ e TET, indicando a seletividade do método na presença desses antibióticos.

3.4.5 Determinação voltamétrica de CAP em amostras reais

Após a avaliação das características analíticas, o desempenho do método em matriz real foi investigado por meio da determinação de CAP em amostras de mel utilizando a AdSDPV associada ao eletrodo de LIG. A exatidão do método foi avaliada por ensaios de adição e recuperação. A Figura 49 mostra as curvas de adição padrão obtidas para a quantificação de CAP ($R^2 > 0,99$).

Figura 49 - Voltamogramas de DPV com linha de base corrigida obtidos ($n=3$) para a detecção de CAP em amostra de mel fortificada com solução padrão resultando em concentrações finais na célula de 20 (A), 50 (B) e 100 (C) $\mu\text{mol L}^{-1}$, seguida por três adições de soluções padrão. As respectivas curvas de adição padrão estão do seu conjunto de voltamogramas. As primeiras varreduras (tracejado) mostram o branco; a 2ª varredura corresponde à amostra fortificada; 3ª, 4ª e 5ª varreduras representam a adição da solução padrão de CAP. Condições experimentais: Tabela 8.



Fonte: Próprio autor (2026).

A amostra pura foi analisada, e a concentração de CAP estava abaixo do valor de LD. Os valores de recuperação obtidos (86–109%) indicam exatidão satisfatória nos níveis de concentração avaliados e sugerem baixa influência da matriz da amostra na determinação do CAP (Tabela 10).

Tabela 10 - Resultados obtidos em experimentos de recuperação com amostra de mel fortificada com CAP (n = 3). Os valores de concentração a correspondem à quantidade de CAP na célula eletroquímica.

Amostra	Fortificada / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Encontrada $\pm$ SD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação $\pm$ SD / %
Mel	20	18 ± 1	90 ± 5
	50	43 ± 3	86 ± 6
	100	109 ± 7	109 ± 7

Fonte: Próprio autor (2026).

Adicionalmente, o método AdSDPV associado ao sensor LIG foi comparado com outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura quanto às características analíticas (LD e faixa linear) e à simplicidade de fabricação (Tabela 11). Embora alguns sensores apresentem LD inferiores ao obtido neste trabalho e, em alguns casos, faixas lineares mais amplas, esses desempenhos são frequentemente alcançados com eletrodos convencionais modificados com materiais como óxidos metálicos, nanopartículas, nanotubos de carbono, óxido de grafeno reduzido e polímeros molecularmente impressos, os quais demandam etapas adicionais de preparação e modificação da superfície do eletrodo. Em contraste, o sensor de LIG desenvolvido neste trabalho foi obtido diretamente por gravação a laser, dispensando etapas de modificação superficial e o uso de reagentes químicos adicionais, o que torna sua fabricação rápida, simples e de baixo custo. Dessa forma, o sensor proposto demonstra potencial para a quantificação de CAP em amostras de mel na faixa de concentração estudada, conciliando desempenho analítico satisfatório e simplicidade de fabricação.

Tabela 11- Comparação de alguns parâmetros analíticos do método proposto com outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura para a detecção de CAP.

Eletrodo ¹	Método ²	LD/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Faixa linear/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Amostra	Referência
3DRGO/GCE	DPV	0,15	1,0 – 113,0	Leite e soluções oftalmológicas	(ZHANG; ZHANG; ZHANG, 2016)
MoS ₂ /fMWCNTs/GCE	Amp	$0,15 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-2}$ - 1392,0	Leite e mel	(GOVINDASAMY <i>et al.</i> , 2017)
Arg-MIP/GCE	DPV	$1,36 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$ – 500,0	Mel	(LAI <i>et al.</i> , 2023)
Co ₃ O ₄ @rGO/ GCE	DPV	1,16	2,0 – 2000,0	Leite	(YADAV <i>et al.</i> , 2019)
ChCl/GCE	SWV	$0,27 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$ - 300,0	Leite e mel	(ADANE; CHANDRAVANSI; TESSEMA, 2023)
NiCo ₂ O ₄ @C/GCE	DPV	$0,35 \times 10^{-1}$	0,5 - 320,0	Leite e mel	(NIU; BO; GUO, 2021)
CSM@VSM/ITO	DPV	0,12	0,3- 11,1	Mel	(ZHENG; YAN; SU, 2016)
3D-printed CB/PLA	DPV	0,98	10,0 – 331,0	Água e leite	(DI-OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2022)
rGO /GCE	AdSDPV	0,22	11,0 - 66,0	Leite	(VINÍCIUS DE FARIA <i>et al.</i> , 2021)
3D CNTs@CuNPs@NIP/GCE	CV	10,00	10,0 - 500,0	Leite	(MUNAWAR <i>et al.</i> , 2018)
MMB/Au	FIA-Amp	44,00	50,0 - 1000,0	Soluções oftalmológicas	(CODOGNOTO <i>et al.</i> , 2010)
LIG	AdSDPV	1,00	10,0 - 166,0	Mel	Este trabalho

Fonte: Próprio autor (2026).

¹CSM@VSM/ITO- eletrodos de óxido de índio-estanho (ITO) modificados com uma estrutura binária de mesocanais de sílica verticais e micelas cilíndricas de surfactantes; MMB/Au – eletrodo de ouro modificado com 2-mercapto-5-metilbenzimidazol; 3D CNTs@CuNPs@MIP/ GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono, nanopartículas de cobre e um compósito de polímero impresso molecularmente; 3D-printed CB/PLA – eletrodo impresso em 3D de CB-PLA; rGO/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido; MoS₂/f-MWCNTs/GCE eletrodo de carbono vítreo modificado com um compósito de nanofolhas de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) revestindo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs); Arg-MIP/GCE - eletrodo de carbono vítreo modificado com um copolímero de impressão molecular funcionalizado com arginina; ChCl/GCE- eletrodo de carbono vítreo modificado com cloreto de colina e NiCo₂O₄@C/GCE - eletrodo de carbono vítreo modificado com um compósito oco de NiCo₂O₄@C.

²AdSDPV – voltametria de redissolução adsorptiva depulso diferencial; CV- voltametria cíclica; DPV- voltametria de pulso diferencial; AMP: Amperometria; FIA-análise por injeção em fluxo; SWV – voltametria de onda quadrada.

3.4.6 Conclusões parciais

O estudo do comportamento eletroquímico do CAP foi conduzido utilizando eletrodos de LIG, fabricados por meio de uma máquina de corte a laser de CO₂ e folhas de poliimida comercial. Uma corrente de redução significativa foi observada na presença de CAP, o que possibilitou o desenvolvimento de um método voltamétrico sensível para sua determinação em mel. O LIG associado à AdSDPV apresentou excelente desempenho analítico, com boa linearidade ($R^2 > 0,99$), boa seletividade, precisão (desvio padrão relativo, RSD < 5,1%) e exatidão (valores de recuperação variando entre 86% e 109%).

A aplicação do método em amostras de mel demonstrou a viabilidade do eletrodo de LIG para a determinação de CAP em uma matriz de elevada complexidade. A etapa de diluição de 40 vezes mostrou-se eficaz na minimização de possíveis efeitos de matriz, contribuindo para a obtenção de resultados confiáveis. Entretanto, essa etapa reduz proporcionalmente a concentração do analito na solução analisada, o que pode limitar a aplicação direta do método em situações nas quais o CAP esteja presente em concentrações significativamente inferiores às avaliadas neste trabalho. Nesse contexto, estratégias adicionais de preparo de amostra, como a extração em fase sólida (SPE), podem ser empregadas para promover simultaneamente a limpeza da matriz e a pré-concentração do analito, ampliando o potencial de aplicação do método sem comprometer suas características analíticas.

Portanto, os sensores LIG se mostram uma alternativa viável e econômica para aplicações no controle de qualidade de mel, bem como em outros tipos de amostras. Além disso, a associação desses sensores a procedimentos adequados de preparo de amostra pode expandir ainda mais sua aplicabilidade para a determinação de contaminantes em diferentes níveis de concentração.

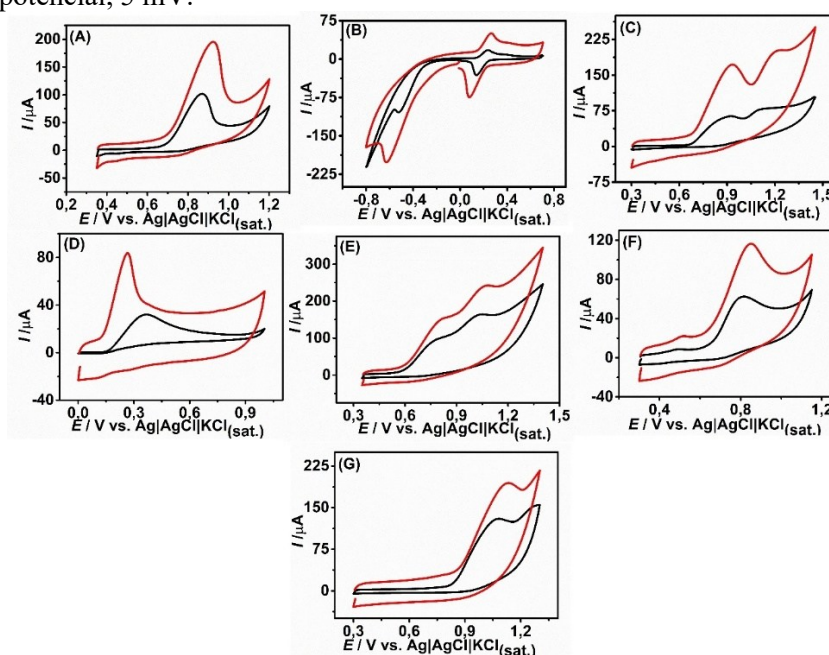
QUARTA PARTE

3.5 DETERMINAÇÃO DE SULFANILAMIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA E URINA SINTÉTICA UTILIZANDO ELETRODOS DE LIG MODIFICADOS COM DMSO

3.5.1 Avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos de LIG tratados com DMSO frente a diferentes espécies eletroativas

Inicialmente, os eletrodos de LIG, com e sem tratamento com DMSO, foram avaliados quanto ao seu desempenho eletroquímico na detecção de diferentes compostos. Para isso, foram realizadas medidas voltamétricas utilizando espécies eletroativas de interesse nas áreas alimentícia, biológica e ambiental, incluindo SFL, CAP, sulfametoxazol, ácido ascórbico, tetraciclina, amoxicilina e ciprofloxacina. Essa abordagem permitiu avaliar, de forma abrangente, o efeito do tratamento com DMSO sobre a resposta eletroquímica dos eletrodos de LIG. A Figura 50 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para esses compostos, registrados a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . De modo geral, observou-se um aumento significativo das correntes de pico após o tratamento superficial com DMSO, com incrementos variando de 1,3 a 3,4 vezes em relação aos eletrodos não tratados. Esses resultados evidenciam a eficácia da estratégia de modificação proposta para aumentar a atividade eletroquímica dos eletrodos de LIG frente a diferentes espécies eletroativas.

Figura 50 – Voltamogramas cíclicos obtidos para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de diferentes analitos em solução tampão BR (pH = 6,0) $0,12 \text{ mol L}^{-1}$: (A) SFL, (B) Cloranfenicol, (C) Sulfametoxazol, (D) Ácido ascórbico, (E) Tetraciclina, (F) Amoxicilina e (G) Ciprofloxacina, antes (linha preta) e após (linha vermelha) a modificação do eletrodo com DMSO. Condições de CV: velocidade de varredura, 50 mV s^{-1} e incremento de potencial, 5 mV .



Fonte: Próprio autor (2026).

No caso do ácido ascórbico, também foi observado um deslocamento negativo no potencial de pico de oxidação após o tratamento com DMSO. Esse deslocamento é provavelmente atribuído a interações de ligação de hidrogênio entre o grupo lactona do ácido ascórbico e os grupos funcionais contendo oxigênio introduzidos na superfície do LIG durante o tratamento, conforme confirmado por análise de XPS (Tabela 3). Essas interações aumentam a acidez dos prótons hidroxílicos na estrutura do ácido ascórbico, tornando, assim, o processo de oxidação mais favorável (BROWNSON *et al.*, 2014; NANDANAPALLI; MUDUSU; LEE, 2019).

De maneira geral, o aprimoramento do desempenho eletroquímico promovido pelo tratamento com DMSO, evidenciado pelos resultados de CV, pode ser atribuído às modificações químicas e estruturais induzidas na superfície do LIG. O aumento da quantidade de grupos funcionais oxigenados, aliado à presença de defeitos estruturais, favorece a transferência de carga na interface eletrodo/solução e acelera a cinética de transferência heterogênea de elétrons (HET). Além disso, os grupos funcionais introduzidos durante o tratamento aumentam a hidrofiliabilidade da superfície do eletrodo, melhorando sua molhabilidade e o contato com analitos em meio aquoso. Em conjunto, esses fatores contribuem para o aumento da atividade eletroquímica observada para os diferentes compostos avaliados (NANDANAPALLI; MUDUSU; LEE, 2019).

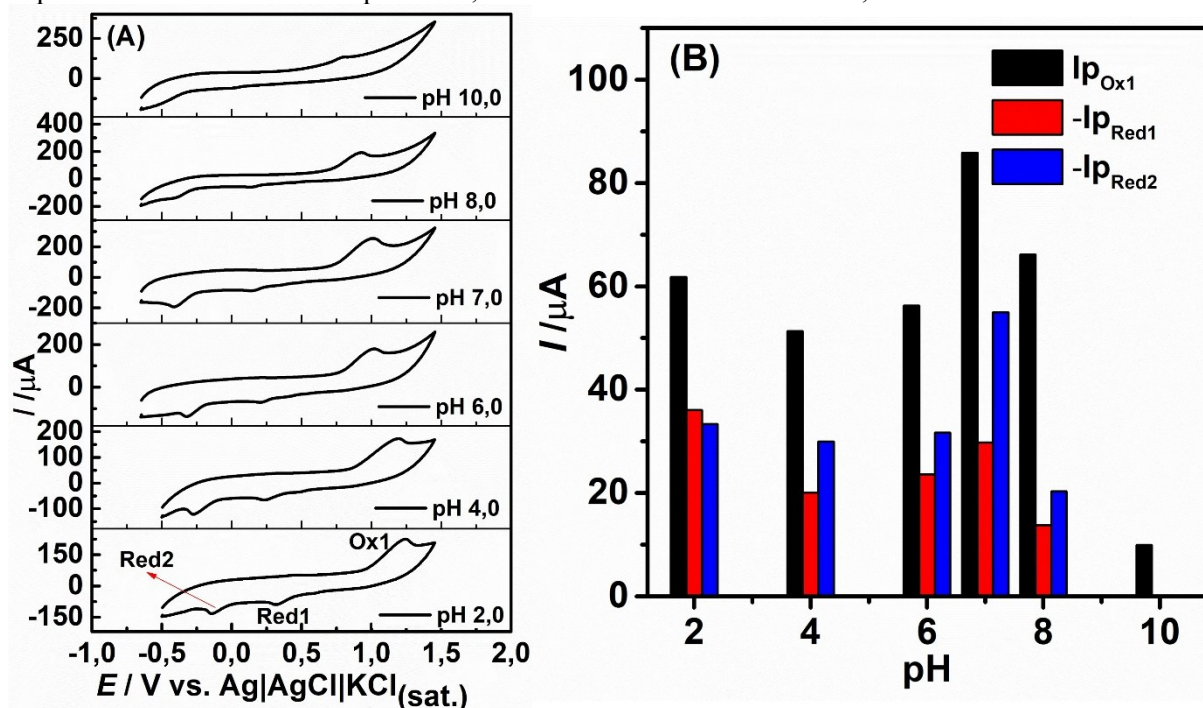
Dentre os compostos avaliados, a SFL foi selecionada como molécula modelo para o desenvolvimento do método analítico. Essa escolha foi motivada pelo fato de a SFL pertencer à classe das sulfonamidas, uma classe de antibióticos amplamente utilizada na medicina humana e veterinária para fins terapêuticos e profiláticos (HOFF, 2020; DE FARIA *et al.*, 2021a). Em decorrência de seu amplo emprego, as sulfonamidas são frequentemente detectadas em águas superficiais, efluentes e sistemas aquáticos, sendo consideradas contaminantes emergentes. Além disso, a SFL apresentou resposta eletroquímica bem definida nos eletrodos de LIG, com aumento significativo da corrente de pico após o tratamento com DMSO, evidenciando o efeito benéfico da modificação superficial sobre a transferência de carga. Dessa forma, a SFL foi considerada um analito adequado para demonstrar o potencial dos eletrodos de LIG tratados com DMSO em aplicações voltamétricas.

3.5.2 Estudo do comportamento eletroquímico da SFL em eletrodo de LIG-DMSO

O tratamento da superfície do eletrodo com DMSO promoveu um aumento da corrente de pico anódica da SFL de 74 ± 2 para 132 ± 6 μA , conforme observado anteriormente na Figura 50A, evidenciando uma melhoria significativa da resposta eletroquímica do material. Com o

objetivo de compreender mais detalhadamente o comportamento redox da SFL, foram realizados estudos por CV em soluções tampão BR, na faixa de pH de 2,0 a 10,0, utilizando uma janela de potencial de $-0,65$ a $+1,45$ V (Figura 51).

Figura 51 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SFL ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ (faixa de pH de 2,0 até 12,0). (B) Influência de pH sobre correntes de pico (I_p). Condições experimentais: incremento de potencial, 5 mV e velocidade de varredura, 50 mV s^{-1} .

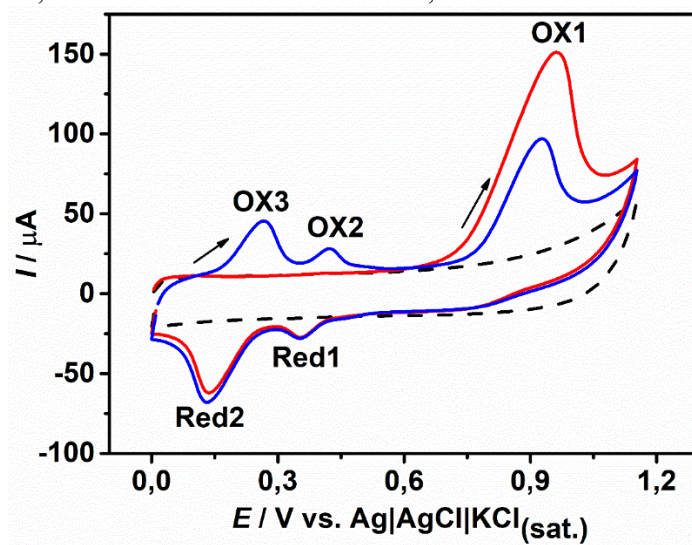


Fonte: Próprio autor (2026).

Os voltamogramas obtidos revelaram um perfil eletroquímico característico da SFL, em concordância com resultados previamente reportados por Di-Oliveira e colaboradores (DI-OLIVEIRA *et al.*, 2024). De modo geral, no primeiro ciclo voltamétrico, foram observados três processos eletroquímicos: um pico de oxidação (Ox1) em aproximadamente $+0,93 \text{ V}$ (processo independente) e dois picos de redução, Red1 e Red2, em cerca de $+0,35 \text{ V}$ e $+0,14 \text{ V}$, respectivamente. Além disso, verificou-se que a solução tampão BR (pH 7,0) proporcionou os maiores valores de corrente e um perfil voltamétrico mais bem definido. Em razão desse comportamento, essa condição foi selecionada como eletrólito de suporte para os estudos subsequentes.

A Figura 52 apresenta o comportamento eletroquímico da sulfanilamida no eletrodo de LIG modificado com DMSO, caracterizado pela ocorrência de processos de oxidação e redução.

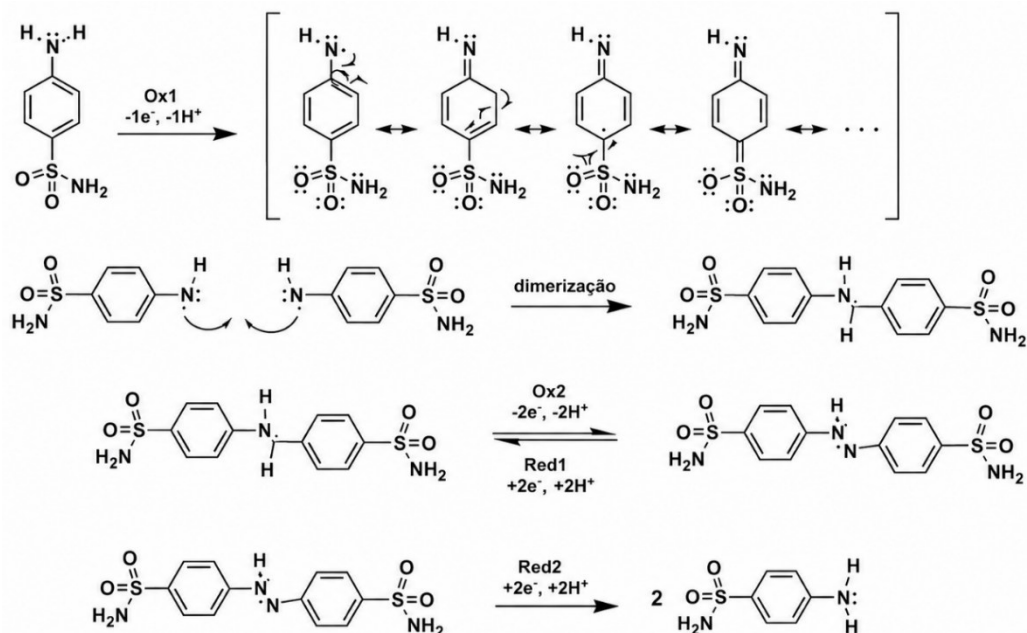
Figura 52 – Registros voltamétricos cíclicos obtidos para 1 mmol L⁻¹ SFL (linha sólida vermelha: primeira varredura; linha sólida azul: segunda varredura) utilizando eletrodo LIG-DMSO em 0,12 mol L⁻¹ Solução tampão BR (pH 7,0). Linhas tracejadas correspondem a branco; Condições de CV: incremento de potencial, 5 mV e velocidade de varredura, 50 mV s⁻¹.



Fonte: Próprio autor (2026).

No primeiro ciclo voltamétrico (varredura no sentido anódico), observou-se um pico anódico (Ox1) em +0,93 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.), correspondente à oxidação do grupo fenilamina a uma espécie radicalar (DI-OLIVEIRA *et al.*, 2024). Subsequentemente, esse radical sofre um processo de dimerização, formando o dímero intermediário 4,4'-(hidrazina-1,2-diyl)dibenzenossulfonamida. No ciclo seguinte, foi observado o comportamento redox desse dímero, associado à transformação reversível entre 4,4'-(diazeno-1,2-diyl)dibenzenossulfonamida e 4,4'-(hidrazina-1,2-diyl)dibenzenossulfonamida, conforme evidenciado pelo par redox Ox2/Red1 em aproximadamente +0,35 V, em concordância com a literatura (DI-OLIVEIRA *et al.*, 2024). Por sua vez, o processo de redução Red2, observado em +0,14 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.), parece depender do processo Red1 e pode estar associado à dissociação parcial do dímero, resultando na regeneração da espécie SFL (DI-OLIVEIRA *et al.*, 2024). O mecanismo eletroquímico proposto para esses processos é apresentado na Figura 53.

Figura 53 – Mecanismo proposto para a reação eletroquímica da SFL.



Fonte: Adaptado de (DI-OLIVEIRA *et al.*, 2024).

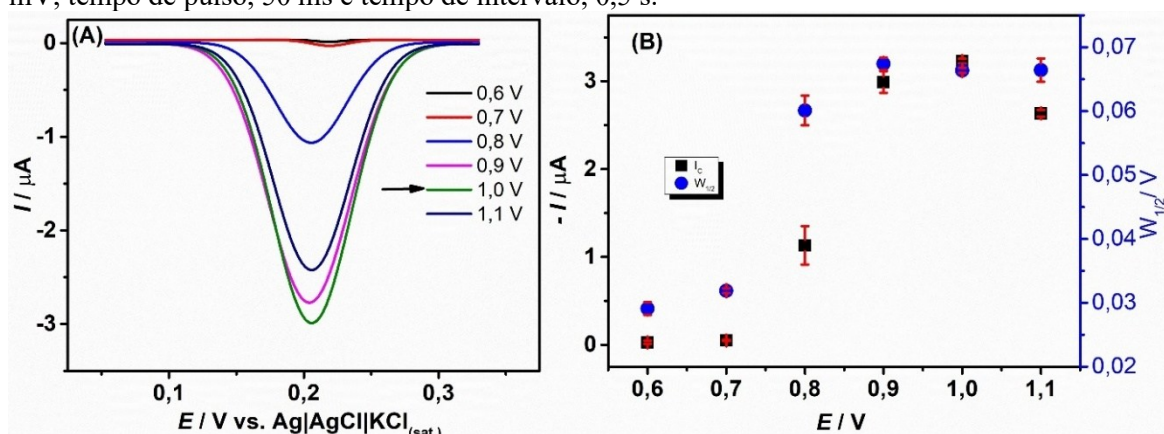
A instabilidade do sinal voltamétrico da SFL em +0,93 V (Ox1), observada nas duas varreduras voltamétricas sequenciais, pode ser atribuída ao envenenamento da superfície do eletrodo (*fouling*), compromete a viabilidade de sua eletro-oxidação direta para fins analíticos. Por outro lado, a resposta consistente e bem definida do processo Red1 sugere que uma estratégia de detecção indireta pode representar uma alternativa mais confiável. Nesse sentido, os estudos voltamétricos adicionais foram conduzidos com foco nesse processo de redução (Red1), com o objetivo de avaliar seu potencial para aplicações analíticas.

3.5.3 Otimização do procedimento analítico para a determinação de SFL

Com o objetivo de determinar SFL em amostras de água e urina sintética, foram inicialmente realizados estudos por meio de varreduras de DPV, como parte do procedimento de voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (DPCSV, do inglês *differential pulse cathodic stripping voltammetry*), visando à determinação do potencial aplicado ótimo e do tempo de acumulação necessários para promover a oxidação eficiente de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, com consequente formação de seu produto de oxidação, passível de redução na etapa subsequente. O potencial aplicado foi investigado na faixa de 0,6 a 1,1 V (Figura 54), observando-se um aumento progressivo da corrente de pico no intervalo de 0,6 a 1,0 V, no qual são atingidos os valores máximos. Em +1,1 V, verifica-se uma discreta diminuição da corrente, indicando que o incremento adicional do potencial não resulta em ganho significativo do sinal

analítico. Dessa forma, o potencial de +1,0 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)) foi selecionado como condição experimental ótima, por proporcionar um compromisso adequado entre sensibilidade e resolução eletroanalítica.

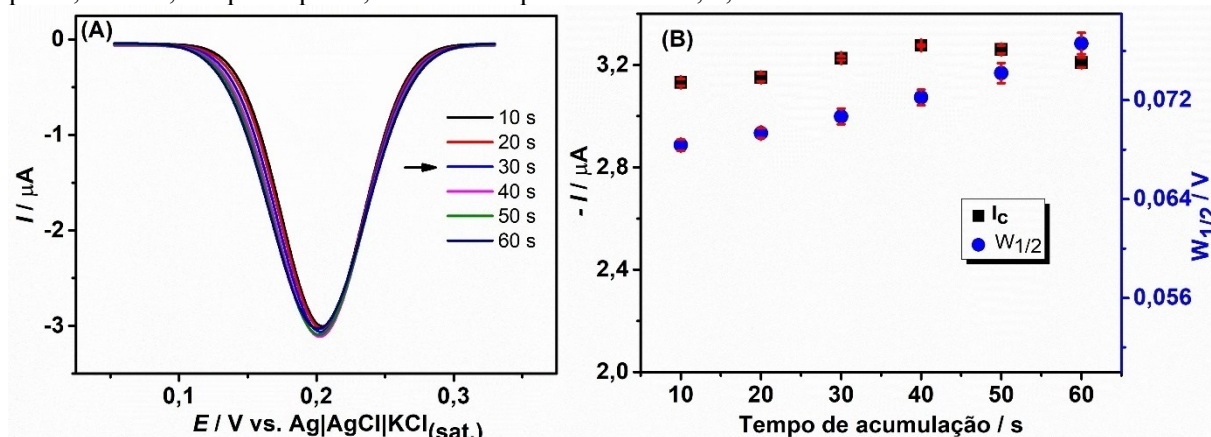
Figura 54 – Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR (0,12 mol L⁻¹, pH 7,0) em função de potencial aplicado. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do potencial aplicado. Condições DPV: tempo de acumulação, 20 s; incremento de potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 50 mV, tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

De maneira análoga, o tempo de acumulação foi avaliado no intervalo de 10 a 60 s (Figura 55), sendo observado que o aumento desse parâmetro favorece a pré-concentração do analito na superfície do eletrodo, resultando no ligeiro incremento da corrente de pico catódica.

Figura 55 – Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR (0,12 mol L⁻¹, pH 7,0) em função do tempo de acumulação. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do tempo de acumulação. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; incremento de potencial, 5 mV; amplitude de pulso, 50 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.

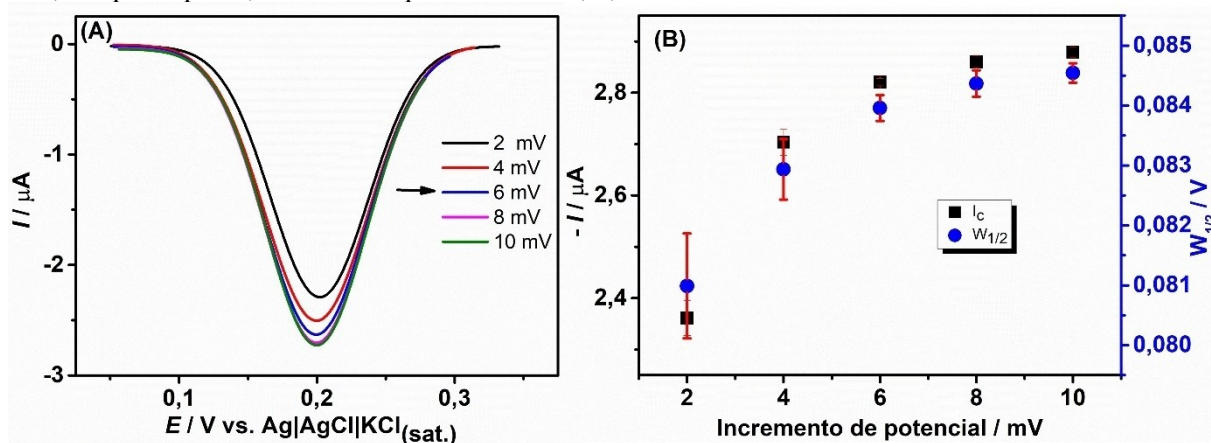


Fonte: Próprio autor (2026).

Contudo, tempos de acumulação mais elevados (40-60 s) levam à saturação da superfície e ao alargamento do pico, sem ganhos significativos em sensibilidade. Assim, o tempo de 30 s foi definido como condição ótima, por proporcionar o melhor equilíbrio entre intensidade de sinal e qualidade do pico voltamétrico.

Subsequentemente, os parâmetros da DPV, incluindo o incremento de potencial, a amplitude de pulso e o tempo de pulso, foram avaliados utilizando $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL em tampão BR (pH 7,0). Os critérios para a seleção desses parâmetros basearam-se na precisão, seletividade, máxima resposta de corrente, obtenção de voltamogramas bem definidos e elevada frequência analítica. No intervalo de 2 a 10 mV, observou-se que o incremento de potencial exerce influência direta na sensibilidade do método por DPV (Figura 56). Valores mais elevados promovem maior corrente de pico, porém também ocasionam o alargamento do sinal, comprometendo a seletividade analítica. Dessa forma, o incremento de potencial de 6 mV foi selecionado para os experimentos subsequentes, por proporcionar o melhor compromisso entre intensidade de corrente e adequada definição do pico voltamétrico.

Figura 56 - Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) em função de incremento de potencial. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do incremento potencial. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; tempo de acumulação, 30 s; amplitude de pulso, 50 mV; tempo de pulso, 50 ms e tempo de intervalo, 0,5 s.

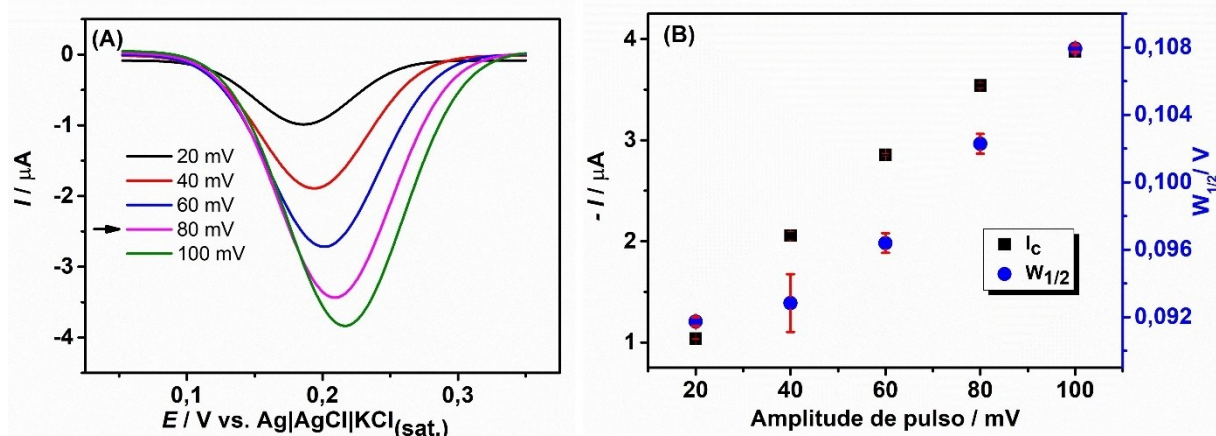


Fonte: Próprio autor (2026).

Adicionalmente, observou-se que a variação da amplitude de pulso (20 a 100 mV) exerce influência significativa sobre a resposta eletroquímica, bem como sobre o deslocamento e o alargamento do pico voltamétrico (Figura 57). Embora valores mais elevados promovam o aumento da corrente de pico, também resultam no alargamento do sinal, comprometendo a seletividade e a definição do pico. Dessa forma, a amplitude de 80 mV foi selecionada para as

análises voltamétricas subsequentes, por proporcionar um equilíbrio adequado entre a intensidade de corrente e a largura do pico.

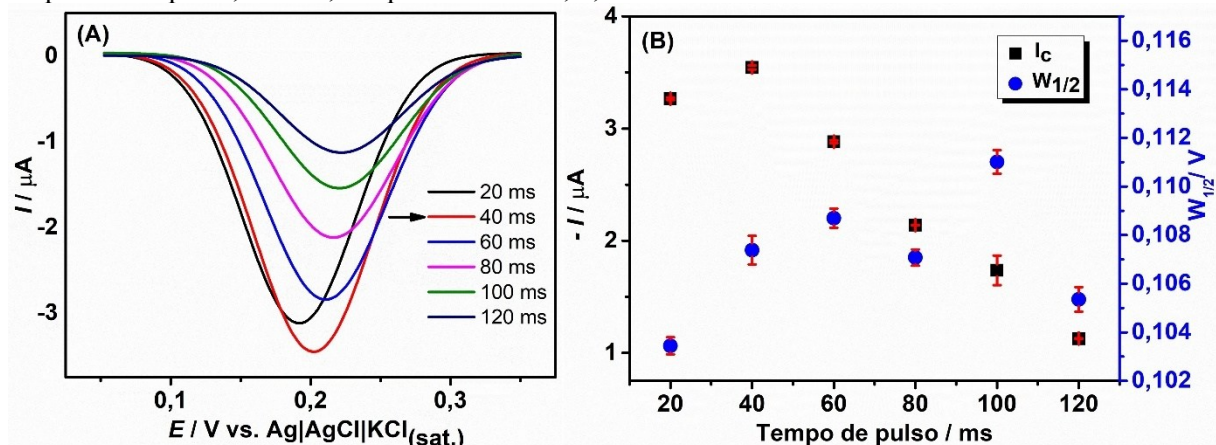
Figura 57 - Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR (0,12 mol L^{-1} , pH 7,0) em função de amplitude de pulso. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função de amplitude de pulso. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 6 mV; tempo de pulso, 20 ms; tempo e tempo de intervalo, 0,5 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

Finalmente, a influência do tempo de pulso foi investigada no intervalo de 20 a 100 ms (Figura 58), sendo observado que o sinal analítico apresentou maior intensidade em 40 ms. A Tabela 12 resume os parâmetros da DPCSV estudados e selecionados para os experimentos subsequentes de detecção voltamétrica de SFL.

Figura 58 - Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida obtidos para SFL 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR (0,12 mol L^{-1} , pH 7,0) em função do tempo de pulso. (B) Correntes de pico (quadrados pretos) e largura do pico a meia altura (círculos azuis) em função do do tempo de pulso. Condições DPV: potencial aplicado, 1 V; tempo de acumulação, 30 s; incremento de potencial, 6 mV; amplitude de pulso, 80 mV; tempo de intervalo, 0,5 s.



Fonte: Próprio autor (2026).

Tabela 12 - Otimização das condições experimentais para a determinação de SFL por DPCSV.

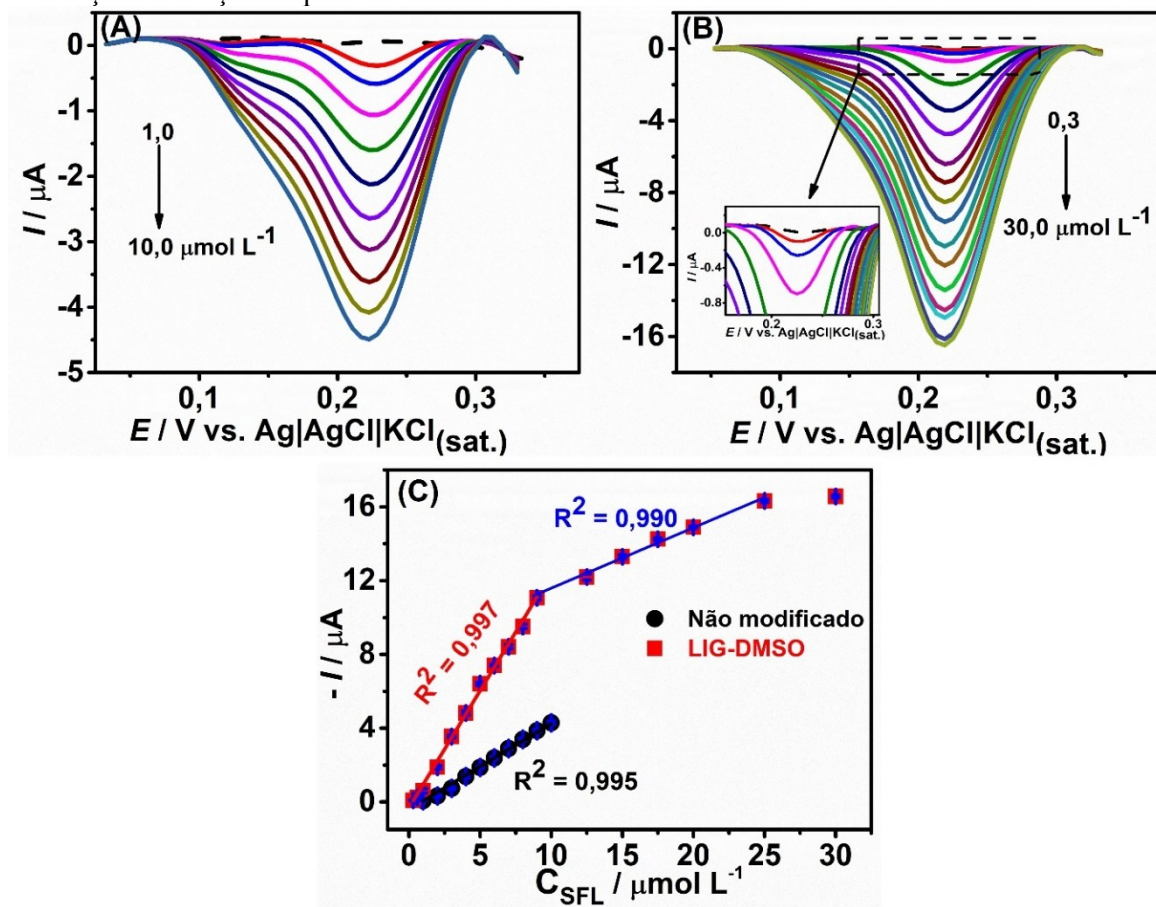
Parâmetro	Intervalo estudado	Valor escolhido
Eletrólito de suporte	Tampão BR (pH 2,0-10,0)	BR (pH 7.0)
Incremento de potencial	2–10 mV	6 Mv
Amplitude de pulso	20 – 100 mV	80 Mv
Tempo de pulso	20-120 ms	40 ms
Potencial aplicado	0,6 – 1,1 V	1,0 V
Tempo de acumulação	0 – 60 s	30 s

Fonte: Próprio autor (2026).

3.5.4 Avaliação do desempenho analítico do sensor de LIG modificado com DMSO para a quantificação de SFL em amostras de água e urina sintética.

Sob as condições experimentais previamente otimizadas, o sensor eletroquímico foi avaliado quanto à sua aplicabilidade na determinação de SFL em amostras de água e urina sintética. As curvas analíticas foram obtidas empregando eletrodos de LIG não modificado e modificado com DMSO, conforme apresentado na Figura 59. Para o eletrodo não modificado, observou-se uma relação linear entre a corrente de pico catódica e a concentração de SFL, com R^2 de 0,995, no intervalo de 1,0 a 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Por sua vez, o eletrodo de LIG modificado com DMSO apresentou duas faixas lineares. A primeira compreendeu o intervalo de 0,3 a 9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$), enquanto a segunda abrangeu concentrações de 9,0 a 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,990$). A menor inclinação (0,32 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$) observada na segunda faixa indica uma redução da sensibilidade do eletrodo em concentrações mais elevadas de SFL. Para a determinação de SFL, foi selecionada a primeira faixa linear (0,3–9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$), por apresentar maior sensibilidade e ser mais adequada aos baixos níveis de concentração esperados para o analito nas amostras. Ainda assim, a presença de duas faixas lineares amplia a faixa de resposta analítica do LIG-DMSO em relação ao eletrodo não modificado.

Figura 59 - Respostas da DPV (n=3) para concentrações crescentes de SFL na superfície de (A) eletrodo não modificado ($1,0 - 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), (B) LIG-DMSO ($0,3 - 30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e (C) respectivas curvas de calibração. Condições experimentais otimizadas estão sumarizadas na Tabela 12.



Fonte: Próprio autor (2026).

Os principais parâmetros analíticos, incluindo faixa linear, LD e inclinação da curva analítica (sensibilidade), estão sumarizados na Tabela 13 para ambos os eletrodos. O LD foi estimado de acordo com as recomendações da IUPAC ($LD = 3\sigma/s$), em que σ corresponde ao desvio padrão do ruído da linha de base e s à inclinação da curva analítica (MOCAK *et al.*, 1997).

Tabela 13 - Parâmetros analíticos de DPV para a detecção de SFL utilizando os eletrodos de LIG não modificado e tratados com DMSO.

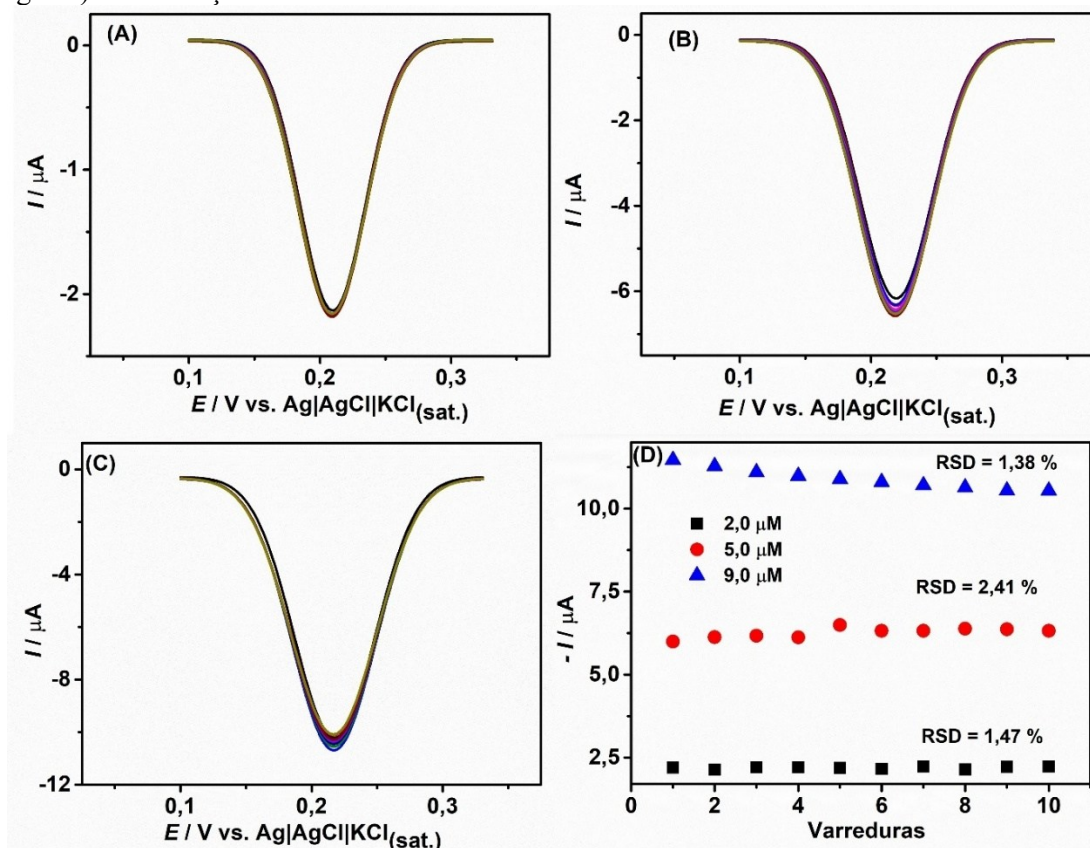
Parâmetros analíticos	Não modificado	Modificado
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,0 – 10,0	0,3 – 9,0
Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	$0,460 \pm 0,004$	$1,270 \pm 0,006$
Intercepto / (μA)	$-0,39 \pm 0,01$	$-0,31 \pm 0,04$
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,3	0,09
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,0	0,3
R^2	0,995	0,997

Fonte: Próprio autor (2026).

Os resultados evidenciaram um aumento expressivo da sensibilidade após a modificação com DMSO. Considerando a primeira faixa linear, a sensibilidade foi aproximadamente 2,8 vezes superior à obtida com o eletrodo não modificado, o que se refletiu diretamente na redução do LD, de aproximadamente 3,3 vezes. Esses resultados demonstram que a modificação com DMSO promoveu uma melhoria significativa da resposta analítica do eletrodo, particularmente na faixa de menores concentrações de SFL.

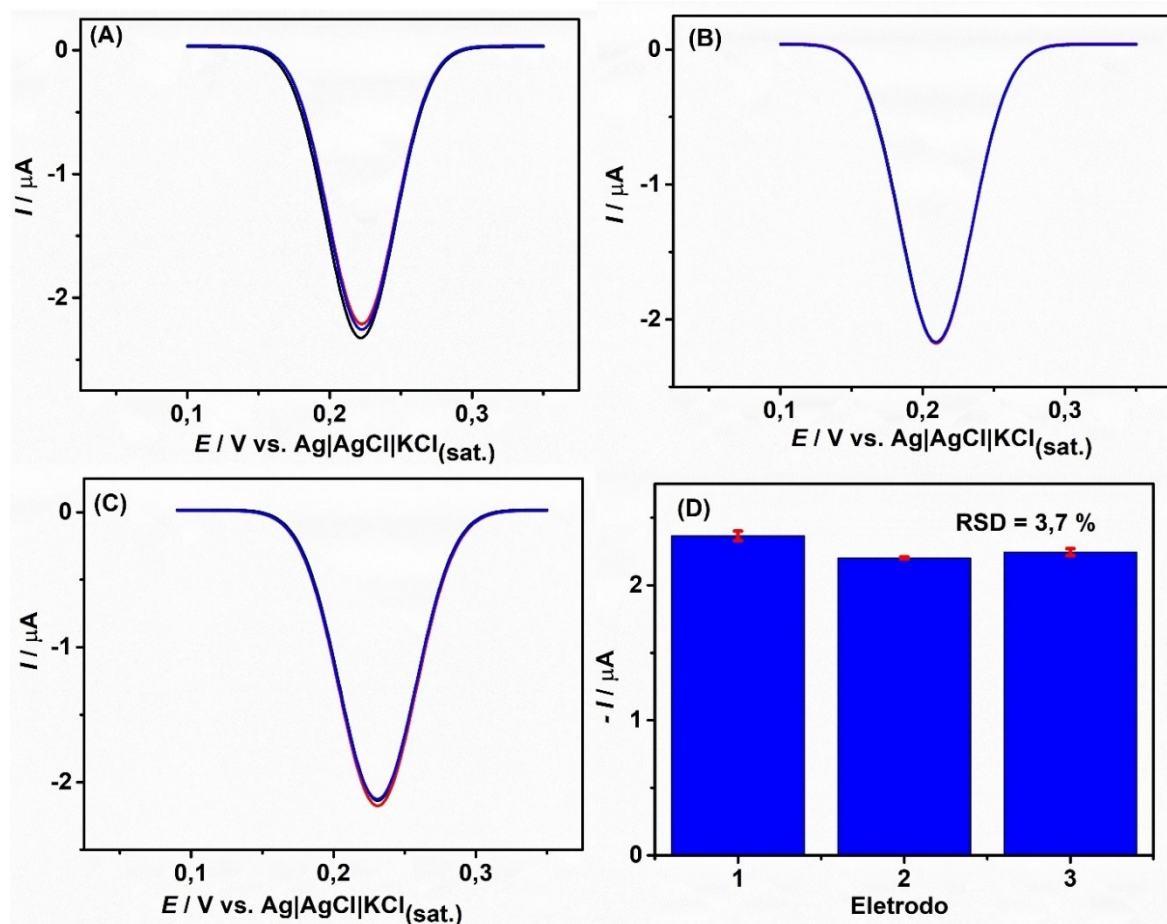
A precisão intra-eletrodo (estudo de repetibilidade) do método foi avaliada por meio de medições sucessivas utilizando a DPCSV, em três níveis de concentração de SFL (2, 5 e 9 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 60). Os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram inferiores a 2,4%, indicando uma boa precisão do método. Adicionalmente, a precisão inter-eletrodo foi investigada utilizando três eletrodos independentes de LIG tratados com DMSO ($n = 3$), na presença de 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL (Figura 61). Nessa avaliação, a corrente de pico catódica apresentou um RSD de 5,1%, demonstrando a adequada reprodutibilidade entre diferentes dispositivos e confirmando a confiabilidade do método proposto para aplicações analíticas.

Figura 60 – Dados de repetibilidade obtidos a partir de varreduras sucessivas de DPV ($n = 10$) para soluções de SFL contendo: (A) 2,0; (B) 5,0 e (C) 9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (D) Correntes de pico em função de varreduras para os experimentos realizados na presença de 2 (quadrados), 5 (círculos) e 9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (triângulos). As condições otimizadas de DPV estão listadas na Tabela 12.



Fonte: Próprio autor (2026).

Figura 61 – Precisão inter-eletrodo avaliada a partir de varreduras sucessivas de DPV ($n = 3$) de uma solução de SFL a $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando três eletrodos preparados de forma independente (diferentes lotes): (A) eletrodo nº 1, (B) eletrodo nº 2 e (C) eletrodo nº 3. (D) Gráfico de barras da corrente de pico média ($n = 3$) para cada eletrodo, com as respectivas barras de erro (em vermelho). O valor do desvio-padrão relativo (RSD) obtido para os três eletrodos também é apresentado. As condições experimentais estão descritas na Tabela 12.



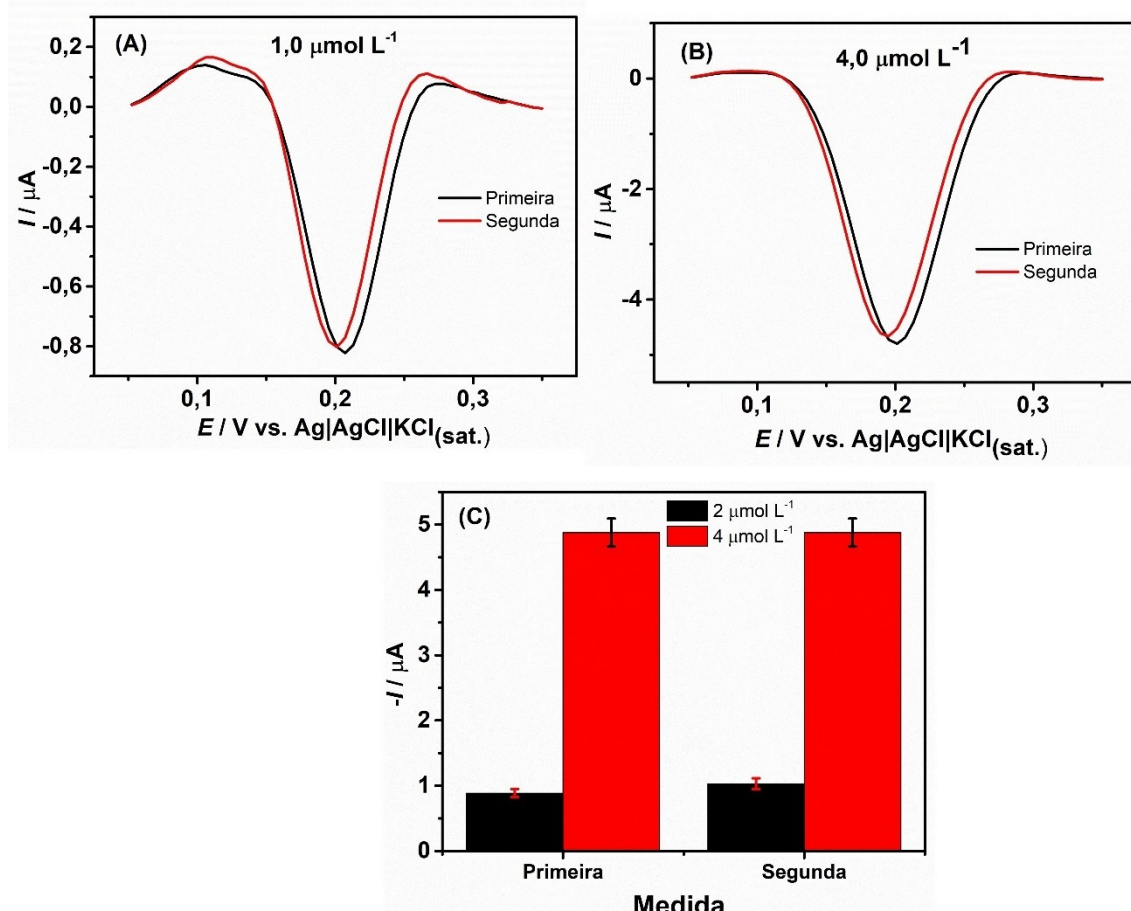
Fonte: Próprio autor (2026).

É importante destacar que eletrodos de LIG não modificados, de modo geral, não apresentam sensibilidade adequada para a detecção de antibióticos em amostras reais. Nesse contexto, o tratamento com DMSO, caracterizado por sua simplicidade e baixo custo, promove um aumento significativo da atividade eletroquímica do LIG, viabilizando uma detecção mais sensível e confiável, sem comprometer a simplicidade do processo de fabricação.

A histerese do sensor proposto foi adicionalmente avaliada por meio de adições sequenciais de SFL em diferentes concentrações. Inicialmente, registrou-se o sinal para a concentração de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, seguido de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, e, subsequentemente, realizou-se o procedimento na ordem inversa ($4,0$ e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), conforme ilustrado na Figura 62. Em ambas as sequências, as correntes registradas mantiveram-se consistentes dentro do erro

experimental (RSD < 10%), evidenciando que a resposta do sensor é estável, reproduzível e isenta de efeitos de histerese.

Figura 62 - Resposta eletroquímica obtida para o sensor proposto na presença de (A) $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, e (B) $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ SFL na primeira (linha preta) e segunda (linha vermelha) medidas, com o objetivo de avaliar a histerese do sensor; e (C) Respectivos valores de corrente de pico (I_p). O experimento foi conduzido registrando-se inicialmente o sinal a $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, seguido de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, e posteriormente na ordem inversa ($4,0$ e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). As condições de DPV estão descritas na Tabela 11.



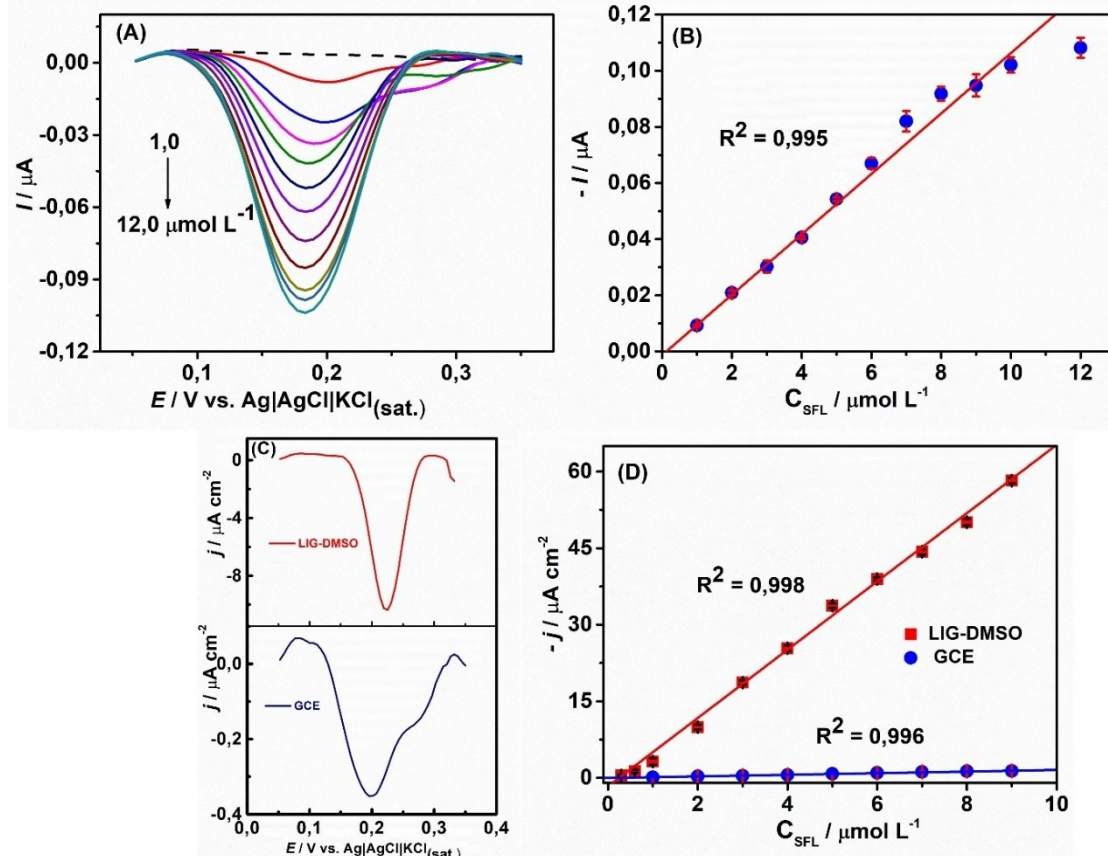
Fonte: Próprio autor (2026).

De forma complementar, o desempenho analítico dos sensores de LIG tratados com DMSO foi comparado ao de um eletrodo convencional de carbono vítreo (GCE), sob as mesmas condições experimentais. Conforme apresentado na Tabela 14 e na Figura 63, observou-se que o GCE apresentou sensibilidade correspondente a $0,16 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{mol}^{-1}$, enquanto o sensor de LIG modificado com DMSO exibiu um valor significativamente superior, de $6,7 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{mol}^{-1}$.

Ressalta-se que todos os valores foram normalizados pela área geométrica dos eletrodos, garantindo uma comparação adequada entre os sistemas. Esses resultados evidenciam o desempenho superior dos eletrodos de LIG tratados com DMSO, os quais apresentam

sensibilidade consideravelmente aprimorada e desempenho analítico competitivo em relação ao GCE convencional, reforçando a eficácia da modificação superficial proposta.

Figura 63 - Registros de DPV para SFL em solução tampão BR (pH 7,0): utilizando o (A) GCE (1,0 - 12,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sob condições experimentais otimizadas, resumidas na Tabela 11, e (B) Respetiva curva de calibração; (C) voltamogramas de DPV para SFL (2 $\mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando eletrodo de LIG tratado com DMSO (linha sólida vermelha) e GCE (linha sólida azul); (D) Relação entre densidade de corrente e concentração de SFL obtida utilizando ambos os eletrodos.



Fonte: Próprio autor (2026).

Tabela 14 - Comparação entre as características analíticas obtidas utilizando eletrodo de carbono vítreo (GCE) e LIG tratado com DMSO, empregando a técnica de DPV e as condições otimizadas descritas na Tabela 12. Esses valores foram normalizados utilizando a área geométrica de cada eletrodo.

Parâmetros analíticos	LIG- DMSO	GCE
Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,3 – 9,0	1,0 – 8,0
Sensibilidade / $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$	$6,7 \pm 0,1$	$0,160 \pm 0,003$
Intercepto / (μA)	$-1,7 \pm 0,3$	$-0,04 \pm 0,01$
R^2	0,998	0,996

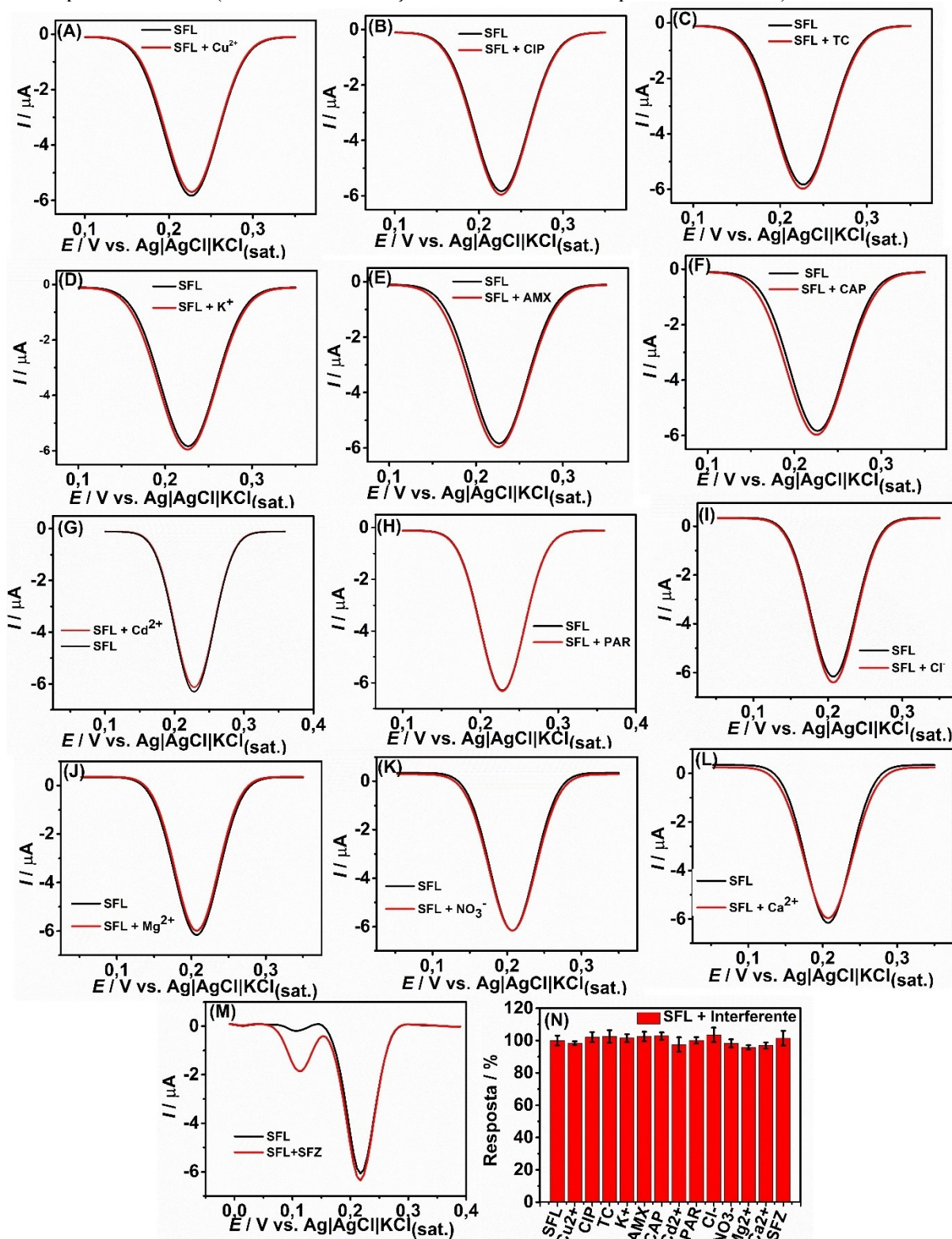
Fonte: Próprio autor (2026).

3.5.5 Seletividade do método proposto

Antibióticos são amplamente reconhecidos como poluentes ambientais emergentes, sendo frequentemente detectados em matrizes aquosas, assim como diversos íons metálicos (HRIOUA *et al.*, 2021; SURUCU, 2021; MEGALE; DE SOUZA, 2023). Nesse contexto, a seletividade do método eletroquímico proposto foi investigada na presença de possíveis espécies interferentes. Para tal, foi avaliada uma mistura equimolar ($5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) contendo SFL e diferentes interferentes, incluindo Cu^{2+} , CIP, TC, K^+ , AMX, CAP, Cd^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , SFZ e paracetamol (PAR) (Figura 64).

Os resultados demonstraram que o sinal analítico da SFL variou entre 96% e 104% após a adição dos interferentes, indicando ausência de interferência significativa das espécies avaliadas e evidenciando a seletividade do método proposto. Adicionalmente, embora o SFZ apresente um pico de redução próximo ao do SFL, a separação de potenciais observada (aproximadamente 100 mV) é suficiente para permitir a determinação seletiva e precisa de SFL, mesmo na presença dessa espécie interferente.

Figura 64 - Voltamogramas de DPV com linha de base corrigida obtidos para 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL e para a mistura equimolar (5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de SFL e interferentes: (A) Cu^{2+} ; (B) CIP; (C) TC; (D) K^{+} ; (E) AMX; (F) CAP; (G) Cd^{2+} ; (H) PAR; (I) Cl^{-} ; (J) Mg^{2+} ; (K) NO_3^{-} ; (L) Ca^{2+} ; (M) SFZ, sob condições instrumentais de DPV otimizadas (Tabela 12) e (N) Efeito de espécies interferentes concomitantes na resposta eletroquímica de SFL (razão de concentração 1:1 entre SFL e a espécie interferente).



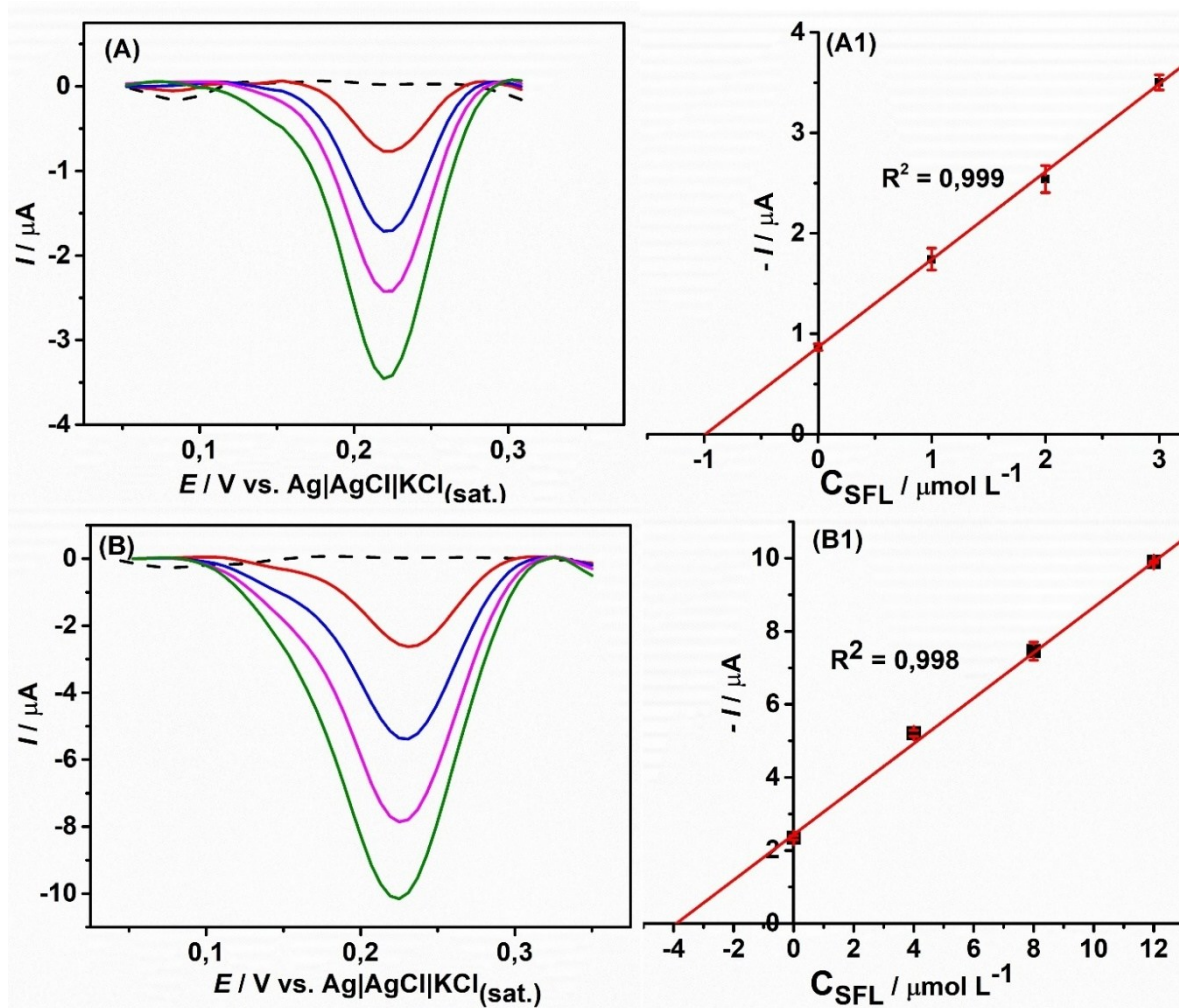
Fonte: Próprio autor (2026).

3.5.6 Determinação de SFL em amostras ambientais e biológicas

Como prova de conceito, a exatidão do método proposto para a quantificação de SFL foi avaliada em amostras ambientais (água de rio, água filtrada de bebedouro e água de torneira) e biológica (urina sintética), sob condições otimizadas de DPCSV, utilizando eletrodo de LIG tratado com DMSO.

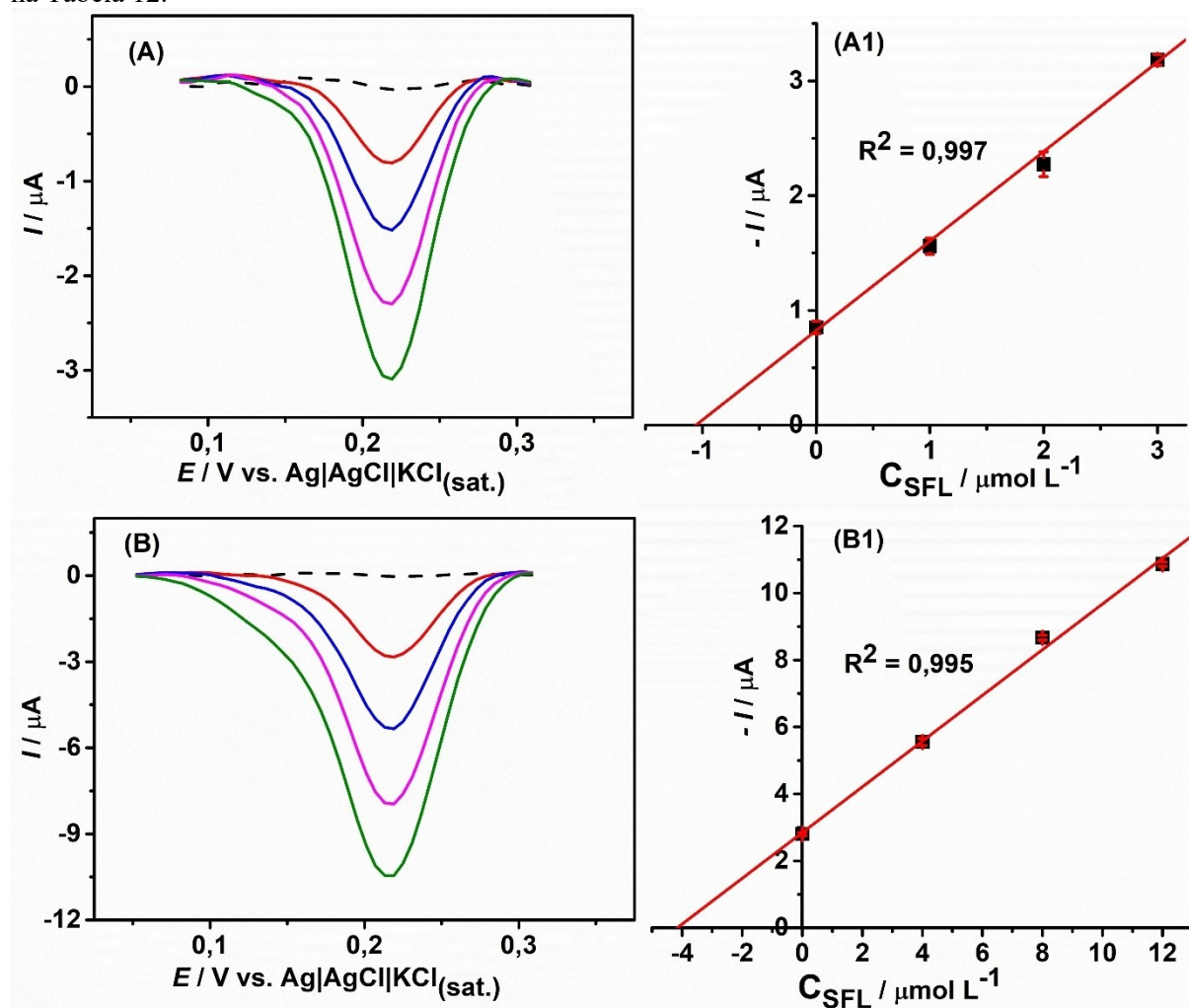
As amostras de água filtrada de bebedouro e de torneira foram fortificadas com quantidades conhecidas de SFL em dois níveis de concentração (1 e 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$), sendo os ensaios de recuperação realizados pelo método de adição padrão, conforme apresentado nas Figuras 65 e 66.

Figura 65 - Respostas de DPV com linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de água de torneira fortificadas com (A) 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As curvas de calibração correspondentes são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. Não foi necessária diluição da amostra. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 11.



Fonte: Próprio autor (2026).

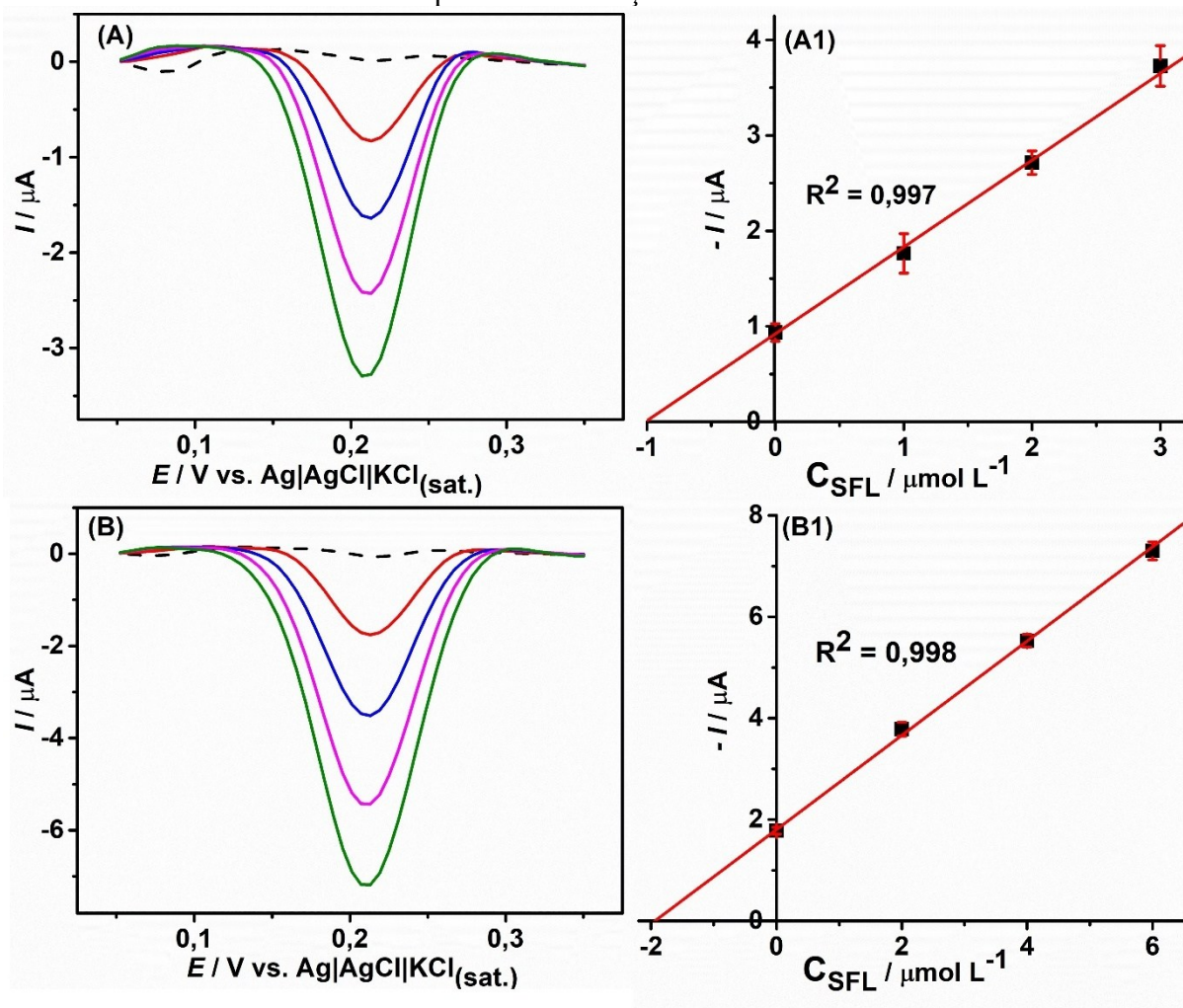
Figura 66 - Respostas de DPV linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de água potável fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As respectivas curvas de calibração são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. Não foi necessária diluição da amostra. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 12.



Fonte: Próprio autor (2026).

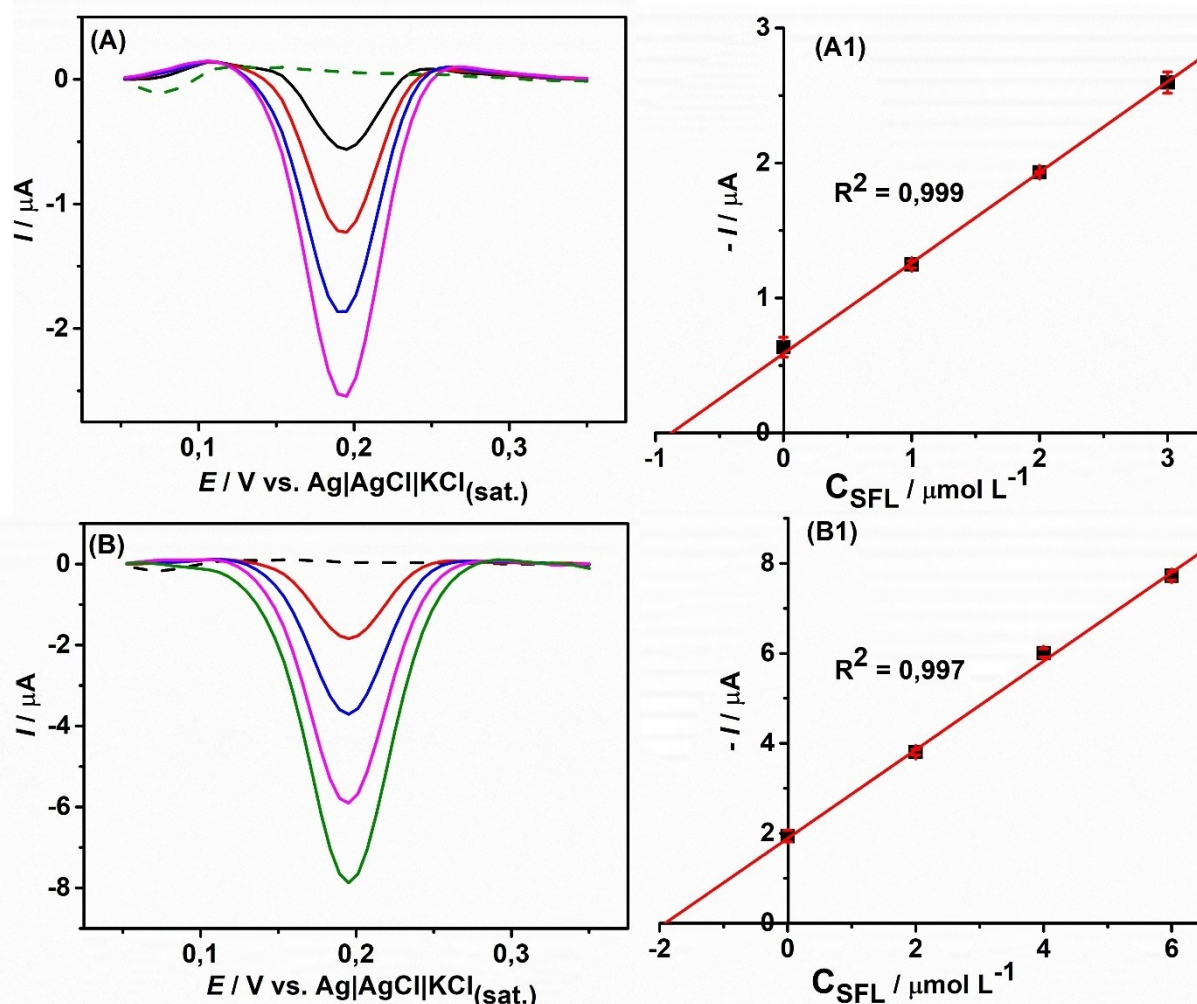
Adicionalmente, as amostras de urina sintética e de água de rio foram fortificadas com SFL, de modo que as concentrações finais, após a etapa de diluição, fossem de 1 e $2 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme ilustrado nas Figuras 67 e 68.

Figura 67 - Respostas de DPV com linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de água de rio fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As curvas de calibração correspondentes são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. A amostra foi diluída 4 vezes no eletrólito suporte. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 12.



Fonte: Próprio autor (2026).

Figura 68 - Respostas de DPV com linha de base corrigida ($n = 3$) para a detecção de SFL em amostras de urina sintética fortificadas com (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SFL, seguidas por três adições sucessivas de soluções padrão de SFL. As curvas de calibração correspondentes são apresentadas ao lado de cada conjunto de varreduras de DPV. Em todos os gráficos, a primeira varredura corresponde ao branco, a segunda à amostra fortificada; e a terceira, quarta e quinta varreduras correspondem às adições sucessivas da solução padrão de SFL. A amostra foi diluída 10 vezes no eletrólito suporte. As condições otimizadas estão listadas na Tabela 11.



Fonte: Próprio autor (2026).

De acordo com as diretrizes da IUPAC, na ausência de materiais de referência certificados, a exatidão de um método analítico pode ser avaliada por meio de ensaios de adição e recuperação (MICHAEL THOMPSON, STEPHEN L. R. ELLISON, 2002). Nessa abordagem, a amostra é analisada antes e após a adição de uma quantidade conhecida do analito, sendo a diferença entre os sinais utilizada para o cálculo da recuperação. Assim, estudos de recuperação são amplamente aceitos como uma estratégia confiável para a avaliação da exatidão de métodos analíticos, especialmente em matrizes complexas.

Conforme observado, anteriormente à etapa de fortificação, não foram detectados sinais analíticos ($<LD$) nas proximidades do potencial de pico característico da SFL em nenhuma das

amostras analisadas. Após a fortificação e subsequente análise, os valores de recuperação obtidos (90–104%) indicaram exatidão satisfatória do método proposto e sugeriram baixa influência das matrizes avaliadas sobre a determinação da SFL. Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 15.

Tabela 15 - Concentrações e valores de recuperação obtidos para a análise de amostras de urina sintética e água (n = 3).

Amostra	Fortificada/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Encontrada $\pm$ SD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação $\pm$ SD / %
Água de torneira	0,0	<LD	-
	1,0	$1,00 \pm 0,04$	100 ± 4
	4,0	$3,9 \pm 0,1$	98 ± 3
Água filtrada de bebedouro	0,0	<LD	-
	1,0	$1,04 \pm 0,03$	104 ± 3
	4,0	$4,1 \pm 0,1$	103 ± 3
Água de rio	0,0	<LD	-
	1,0	$1,0 \pm 0,1$	103 ± 5
	2,0	$1,9 \pm 0,1$	97 ± 1
Urina sintética	0,0	<LD	-
	1,0	$0,9 \pm 0,1$	90 ± 4
	2,0	$1,9 \pm 0,1$	97 ± 5

Fonte: Próprio autor (2026).

Adicionalmente, os resultados obtidos pelo método proposto foram submetidos a uma análise estatística comparativa com aqueles provenientes de um método espectrofotométrico previamente validado (NAGARAJA *et al.*, 2007), considerando um único nível de concentração (Tabela 16). Para tal, foram aplicados os testes t de Student e F de Snedecor (n = 3), cujos valores calculados de t variaram entre 0,37 e 1,78 ($t_{\text{crit}} = 4,3$), enquanto os valores de F situaram-se no intervalo de 1,56 a 11,11 ($F_{\text{crit}} = 19$). Esses resultados indicam que não há diferenças estatisticamente significativas entre as médias nem entre as variâncias dos dois métodos, ao nível de confiança de 95%.

Dessa forma, pode-se inferir que o método proposto, baseado em DPCSV, apresenta exatidão adequada e desempenho analítico estatisticamente equivalente ao método espectrofotométrico de referência descrito na literatura, corroborando sua aplicabilidade para a determinação de SFL em matrizes ambientais e biológicas.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios de recuperação por adição padrão e comparação estatística (valores de t e F ao nível de confiança de 95%) obtidos para o método eletroquímico proposto e o método espectrofotométrico de referência em amostras de água de torneira, água potável, água de rio e urina sintética ($n = 3$).

Método proposto				Método espectrofotométrico			t_{calc}	F_{cal}
Amostra	Fortificada $\mu\text{mol L}^{-1}$	Encontrada $\pm$ SD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação $\pm$ SD / %	Fortificada $\mu\text{mol L}^{-1}$	Encontrada $\pm$ SD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação $\pm$ SD / %		
Água de torneira	4,0	$3,9 \pm 0,1$	98 ± 3	4,0	$3,86 \pm 0,16$	97 ± 4	0,37	2,56
Água filtrada	4,0	$4,1 \pm 0,1$	103 ± 3	4,0	$3,98 \pm 0,06$	100 ± 2	1,78	2,78
Água do rio	8,0	$7,6 \pm 0,4$	95 ± 1	8,0	$8,04 \pm 0,32$	101 ± 4	1,49	1,56
Urina sintética	20,0	$19,0 \pm 1,0$	95 ± 5	20,0	$18,5 \pm 0,3$	93 ± 2	2,78	11,11

Fonte: Próprio autor (2026).

Valores F^a estimados a um nível de confiança de 95% (F crítico = 19). Valores t estimados a um nível de confiança de 95% (t crítico = 4,3).

3.5.7 Comparação do método proposto com outros métodos eletroanalíticos disponíveis na literatura para a determinação de SFL

De modo comparativo, o sensor proposto foi avaliado em relação a outros sensores eletroquímicos descritos na literatura para a determinação de SFL (Tabela 7), considerando tanto parâmetros analíticos, como LD e faixa linear, quanto aspectos operacionais, como custo e simplicidade de fabricação. O eletrodo de LIG tratado com DMSO apresentou desempenho eletroquímico comparável ou superior ao da maioria dos sensores previamente reportados para a detecção de SFL, incluindo aqueles baseados em eletrodos convencionais, como o carbono vítreo (FERRAZ *et al.*, 2018). Em termos de LD, o sensor desenvolvido neste trabalho ($0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$) apresentou desempenho superior ao da maioria dos sensores descritos na literatura, sendo superado apenas pelos sensores baseados em MIP/PGE (TADI; MOTGHARE; GANESH, 2014) e em eletrodos impressos em 3D de CB-PLA (LISBOA *et al.*, 2022). Embora o sensor baseado em MIP/PGE tenha apresentado menor LD, sua preparação envolve um procedimento mais elaborado, incluindo a eletropolimerização do filme molecularmente impresso (MIP), seguida da remoção da molécula molde em solução metanol/água, além da utilização de diferentes reagentes para a obtenção da camada polimérica. Em contraste, a modificação do eletrodo de LIG consiste apenas na deposição de $3 \mu\text{L}$ de DMSO sobre a superfície previamente obtida por gravação a laser. Além disso, conforme observado tanto por Rocha e colaboradores (ROCHA *et al.*, 2023) quanto por Lisboa *et al.* (LISBOA *et al.*, 2022), há variações significativas no desempenho eletroquímico entre dispositivos semelhantes, evidenciando limitações de reprodutibilidade frequentemente associadas às técnicas de impressão 3D. Em contraste, a fabricação de eletrodos de LIG destaca-se por ser um processo escalável, rápido, direto e livre de resíduos, não requerendo o uso de reagentes químicos adicionais ou etapas de pós-processamento.

No que se refere à faixa linear, o sensor proposto apresentou resposta linear entre $0,3$ e $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Embora algumas plataformas descritas na literatura apresentem intervalos lineares mais amplos, a faixa obtida mostrou-se adequada para a determinação de SFL nas concentrações investigadas, sem comprometer o desempenho analítico da plataforma.

Dessa forma, o sensor proposto combina desempenho analítico competitivo com simplicidade operacional, baixo custo e facilidade de fabricação, apresentando-se como uma alternativa viável para a determinação de SFL em diferentes tipos de amostras, incluindo água e urina sintética.

Tabela 17 - Comparação do método proposto com outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura para a detecção de SFL.

Eletrodo ²	Método ¹	LD/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Faixa linear/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Amostra	Referência
LSG -MWCNT	SWV	1,30	10,0 -115,0	Urina, águas (de lago, de torneira e mineral) e solução otológica	(M. DE FARIAS <i>et al.</i> , 2023)
	BIA-AD	2,33	10,0-150.0		
Ag@Pt-Rh NCs/ GCE	DPV	0,26	2,6 –320,0	Água subterrânea, água do rio e água de torneira.	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022)
rGO / GCE	BIA-AD	2,30	10,0 –50,0	Água de lago e saliva, suor e urina sintéticos	(DE FARIA <i>et al.</i> , 2021a)
CB-PLA	SWV	0,26	1,0-10,0	Mel	(ROCHA <i>et al.</i> , 2023)
MIP/GO/GCE	SWV	n.m	0,06 – 0,6 1,16 – 5,80	Solução aquosa padrão	(WEI <i>et al.</i> , 2017)
CB-PLA	SWV	0,20	2,0 – 11,0	Água residual e água de torneira	(DI-OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2024)
carboxyl/DMF/ MWCNTs/GCE	CV	0,50	1,0- 100	Carne suína	(HE; CHEN, 2015)
CO ₂ -GS	SWV	0,11	1,0 -90	Água de torneira e urina sintética	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2023)
MIP/PGE	DPV	0,02	0,05 -1,10 1,1 – 48	Soro sanguíneo e água subterrânea.	(TADI; MOTGHARE; GANESH, 2014)
CB-PLA	DPV	0,012	1,0 – 39,2	Leite materno, urina sintética e formulação farmacêutica	(LISBOA <i>et al.</i> , 2022)

PBCE	DPV	4,1	10,0 -100,0	Leite, urina sintética, solução otológica, água de lago e água do mar.	(LISBOA <i>et al.</i> , 2021)
GCE	SWV	0,92	5,0-74,7	Solução otológica, urina humana e soro humano	(FERRAZ <i>et al.</i> , 2018)
LIG -DMSO	DPCSV	0,09	0,3 – 9,0	Urina sintética, água de torneira, água filtrada e água de rio	Este trabalho

Fonte: Próprio autor (2026).

¹SWV- voltametria de onda quadrada; BIA-AD – Análise por injeção em batelada com detecção amperométrica; DPV – voltametria de pulso diferencial; DPCSV - voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial; CV – voltametria cíclica.

²LSG -MWCNT – eletrodo de grafeno induzido por laser (obtido a partir de substrato de resina fenólica) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas.; MIP/GO/GCE - eletrodo de carbono vítreo modificado com polímero molecularmente impresso combinado com óxido de grafite; CO₂-GS - CO₂- Eletrodo de folhas de grafite tratadas por plasma; MIP/PGE - Eletrodo de grafite de lápis modificado com polímeros molecularmente impressos; Ag@Pt-Rh NCs/ GCE- Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos trimetálicos do tipo core-shell Ag@Pt-Rh.; rGO/ GCE– Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido; CB-PLA – Eletrodo de ácido polilático/negro de fumo impresso em 3D; carboxyl/DMF/MWCNTs/GCE - Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados, dispersos por ultrassom em dimetilformamida; PBCE- Eletrodo de carbono baseado em papel; LIG-DMSO – Eletrodo de grafeno induzido por laser modificado com dimetilsulfóxido; n.m – não mencionado.

3.5.8 Conclusões parciais

Neste trabalho, demonstrou-se, pela primeira vez, que a aplicação de apenas 3,0 μL de DMSO sobre a superfície de eletrodos de LIG promoveu um aumento significativo da atividade eletroquímica. Essa melhoria foi atribuída a alterações na composição superficial do material, particularmente à introdução de grupos funcionais $\text{C}=\text{O}$ e de interações $\pi-\pi^*$, como evidenciado por análises de XPS. Adicionalmente, os resultados de DRX indicaram um aumento da organização dos domínios gráfiticos após o tratamento, enquanto as análises de AFM e BET evidenciaram alterações na topografia e nas propriedades texturais da superfície. Em conjunto, essas modificações contribuíram para o aumento da hidrofiliabilidade do material, confirmado por medidas de ângulo de contato, e para a ampliação da área eletroativa dos eletrodos.

O potencial do eletrodo modificado foi demonstrado na detecção de diversos analitos, incluindo ciprofloxacina, ácido ascórbico, SFL, tetraciclina, cloranfenicol. Como prova de conceito, o sensor foi aplicado com sucesso à determinação de SFL em amostras de urina sintética e água, utilizando DPCSV. Após o tratamento eletroquímico, observou-se um aumento significativo da sensibilidade, com a inclinação da curva analítica passando de $0,460 \pm 0,004$ para $1,270 \pm 0,006 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$.

Os resultados obtidos indicam que os eletrodos de LIG modificados com DMSO apresentam elevado potencial para o desenvolvimento de plataformas de sensoriamento eletroquímico.

Entretanto, algumas limitações devem ser consideradas. O uso de DMSO, embora em volume reduzido (3 μL por eletrodo), requer cuidados no manuseio devido à sua elevada permeabilidade cutânea e à possibilidade de favorecer a absorção dérmica de outras substâncias. O desempenho dos eletrodos também depende da qualidade da fonte laser e das características do precursor de PI (tipo e espessura), o que pode impactar a reprodutibilidade. Além disso, os eletrodos foram concebidos como dispositivos descartáveis, de modo que pode ocorrer desprendimento mecânico da estrutura de LIG após a desconexão dos conectores, e o tratamento com DMSO promove modificações superficiais irreversíveis, impossibilitando a regeneração. Concentrações mais elevadas de SFL também resultam em forte adsorção na superfície do LIG, comprometendo a reutilização do sensor.

Por fim, embora o DMSO seja eficaz na melhoria da atividade eletroquímica, ele também pode contribuir para a funcionalização da superfície, sugerindo que a exploração de solventes alternativos ou de estratégias de modificação distintas pode permitir o ajuste das propriedades dos eletrodos. Estudos futuros devem abordar essas limitações, visando ampliar a aplicabilidade, a segurança e a robustez de plataformas eletroquímicas baseadas em LIG.

4 CONCLUSÕES

Esta tese demonstrou o elevado potencial dos eletrodos de LIG, obtidos a partir da carbonização de PI, como plataformas versáteis, acessíveis e eficientes para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados a diferentes matrizes e analitos de interesse alimentar, ambiental e biológico. A integração desses eletrodos a sistemas analíticos distintos, como a análise por injeção em batelada e técnicas voltamétricas, evidenciou sua aplicabilidade tanto na avaliação da capacidade antioxidante em bebidas quanto na determinação de contaminantes em alimentos, como antibióticos em mel.

Os resultados obtidos confirmam que os sensores baseados em LIG apresentam desempenho analítico robusto, caracterizado por excelente linearidade, precisão, exatidão e seletividade, além de boa concordância com métodos convencionais, como a espectrofotometria UV-Vis. Adicionalmente, a possibilidade de utilização de eletrodos descartáveis, aliada ao baixo custo de fabricação e à portabilidade dos sistemas, reforça o potencial dessas plataformas para aplicações em análises rápidas e em campo.

Um dos avanços mais relevantes desta tese foi a demonstração de que modificações simples na superfície do LIG, como o DMSO, promovem melhorias significativas na atividade eletroquímica do material. Essas alterações, associadas à introdução de grupos funcionais oxigenados, aumento da hidrofilicidade e ampliação da área eletroativa, resultaram em ganhos expressivos de sensibilidade e desempenho analítico, ampliando o espectro de aplicação dos sensores para diferentes classes de analitos, incluindo fármacos.

Apesar dos avanços, algumas limitações foram identificadas, como a forte dependência das condições de fabricação de LIG, pode afetar a reprodutibilidade, e o uso de DMSO, que apresenta elevada permeabilidade cutânea e requer cuidados de segurança durante a etapa de modificação. Esses aspectos indicam a necessidade de estudos futuros voltados à otimização da reprodutibilidade, ao desenvolvimento de estratégias de modificação mais sustentáveis e à ampliação da durabilidade dos sensores.

De forma geral, os resultados apresentados consolidam os eletrodos de LIG como uma plataforma promissora para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos inovadores, com potencial aplicação em áreas como controle de qualidade de alimentos, monitoramento ambiental e análises clínicas. Além disso, as abordagens propostas abrem perspectivas para a exploração de novas estratégias de funcionalização.

5 ATIVIDADES ACADÉMICAS REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO

5.1 Publicações em periódicos científicos

5.1.1 Artigos completos publicados em periódicos científicos relacionados a esta tese

- [1] **N.I.G. Inoque**, D.A.G. Araújo, D.M. de Lima, R.M.F. Sousa, T.R.L.C. Paixão, R.A.A. Munoz, Rapid Quantification of Antioxidant Capacity in Tea Using Laser-Induced Graphene Electrodes, *ACS Food Sci. Technol.* 4 (2024) 1589–1597. <https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.4c00265>.
- [2] **N.I.G. Inoque**, R.A. Abarza Muñoz, Electrochemistry of chloramphenicol on laser-induced graphene electrodes and its voltammetric determination in honey, *Anal. Methods* 16 (2024) 6793–6801. <https://doi.org/10.1039/D4AY01237B>.
- [3] **N.I.G. Inoque**, R.G. Rocha, G.P. Siqueira, A.C.M. Oliveira, M.V.C.O. Da Silva, R.D. Crapnell, C.E. Banks, E. Nossol, E.M. Richter, R.A.A. Muñoz, Solvent-Assisted Modification of Laser-Induced Graphene for Surface-Enhanced Electrochemical Response, *Anal. Chem.* 98 (2026) 3103–3115. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5c06456>
- [4] **N. I. G. Inoque**, Marina Di-Oliveira, Gilvana P. Siqueira, Lorrane Marins-Gonçalves, Jacek Ryl, Eduardo M. Richter, Rodrigo A. A. Muñoz, Djenaine De Souza, Laser-Induced Graphene-Based Electrochemical Sensors for Food and Beverage Analysis: Advances, Challenges, Trends, and Future Perspectives, *Trends in Analytical Chemistry* (2026). **EM REDAÇÃO**

5.1.2 Outros artigos completos publicados em periódicos científicos durante o período de doutorado

- [1] D.C.M. Ferreira, **N.I.G. Inoque**, A.A. Tanaka, L.M.F. Dantas, R.A.A. Muñoz, I.S. da Silva, Lab-made CO₂ laser-engraved electrochemical sensors for ivermectin determination, *Anal. Methods* 16 (2024) 4136–4142. <https://doi.org/10.1039/D4AY00414K>.
- [2] D.R. Sevene, T.A. Matias, D.A.G. Araújo, **N.I.G. Inoque**, M. Nakamura, T.R.L.C. Paixão, R.A.A. Muñoz, Laser-Induced Graphene for Electrochemical Sensing of Antioxidants in Biodiesel, *ACS Omega* 10 (2025) 368–377. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06339>.

[3] D.V. Petine, D.G. Prado, M.C. Marra, R.G. Rocha, **N.I. G. Inoque**, M.M. Martins, R.D. Crapnell, C.E. Banks, A. de Oliveira, R.A.A. Munoz, R.M.F. Sousa, Electrochemical quantification of condensed tannins in extracts and herbal medicines using 3D-printed electrodes, *Anal. Methods* 18 (2026) 1841–1850. <https://doi.org/10.1039/D5AY02048D>.

[4] A.B. Tivana, **N. I. G. Inoque**, A. A. Boane, M. Di-Oliveira, D. C. M. Ferreira, R. G. Rocha, R. D. Crapnell, C. E. Banks, E. M. Richter, A. F. João, R. A. A. Muñoz Enhanced voltammetric detection of antioxidants using plasma activated laser-induced graphene electrodes, *RSC Applied Interfaces* (2026). **SUBMETIDO**

5.2 Participação em eventos científicos

[1] 21º ENQA e 9o CIAQA, Belém do Pará (2024), Evaluation of the total antioxidant capacity in tea samples using laser-induced graphene electrode. **Apresentação de pôster;**

[2] 36º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Diamantina-MG (2024), voltammetric determination of chloramphenicol in honey using laser-induced graphene electrodes; **Apresentação oral;**

[3] XXV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Águas de Lindóia-SP (2025) Solvent-assisted modification of laser-induced graphene for surface-enhanced electrochemical response. **Apresentação de pôster;**

[4] Segundo Encontro Brasileiro sobre Sensores e Biossensores Eletroquímicos (ENSBE 2026), Niterói - RJ (2026), Solvente-induced surface modification of laser-induced graphene for electrochemical sulfamethoxazole detection. **Apresentação de pôster.**

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABERA, B. D. et al. Laser-Induced Graphene Electrodes Modified with a Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Tetracycline in Milk and Meat. *Sensors*, v. 22, n. 1, p. 269, 30 dez. 2021. <https://doi.org/10.3390/s22010269>

ADANE, W. D.; CHANDRAVANSI, B. S.; TESSEMA, M. Highly sensitive and selective electrochemical sensor for the simultaneous determination of tinidazole and chloramphenicol in food samples (egg, honey and milk). *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 390, p. 134023, set. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134023>

AGÜÍ, L. et al. Voltammetric determination of chloramphenicol in milk at electrochemically activated carbon fibre microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, v. 461, n. 1, p. 65–73, jun. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00245-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00245-3)

AL-DABBAS, M. M. et al. The effects of different inorganic salts, buffer systems, and desalting of Varthemia crude water extract on DPPH radical scavenging activity. *Food Chemistry*, v. 104, n. 2, p. 734–739, jan. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.080>

ALESSA, H. Recent spectrophotometric and electroanalytical methods used for the determination of quinoline-based compounds. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 16 maio 2023. <https://doi.org/10.1007/s43994-023-00051-8>

AMATATONGCHAI, M. et al. Simple flow injection for screening of total antioxidant capacity by amperometric detection of DPPH radical on carbon nanotube modified-glassy carbon electrode. *Talanta*, v. 97, p. 267–272, ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.029>

AMEKU, W. A. et al. Laser-Scribed Graphene-Based Electrochemical Sensors: A Review. *Chemosensors*, v. 10, n. 12, p. 505, 29 nov. 2022. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10120505>

ANDREI, V. et al. Simple DPPH . -Based Electrochemical Assay for the Evaluation of the Antioxidant Capacity: a Thorough Comparison with Spectrophotometric Assays and Evaluation with Real-World Samples. *Electroanalysis*, v. 26, n. 12, p. 2677–2685, dez. 2014. <https://doi.org/10.1002/elan.201400376>

APAK, R. et al. Antioxidant Activity/Capacity Measurement. 1. Classification, Physicochemical Principles, Mechanisms, and Electron Transfer (ET)-Based Assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 64, n. 5, p. 997–1027, 10 fev. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04739>

APARICIO-MARTÍNEZ, E. P. et al. Salivary Glucose Detection with Laser Induced Graphene/AgNPs Non-Enzymatic Sensor. *Biosensors*, v. 13, n. 2, p. 207, 30 jan. 2023. <https://doi.org/10.3390/bios13020207>

AVINASH, K.; PATOLSKY, F. Laser-induced graphene structures: From synthesis and applications to future prospects. *Materials Today*, v. 70, p. 104–136, nov. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.10.009>

BADONIYA, P. CO₂ Laser Cutting of Different Materials-A Review. *International Research Journal of Engineering and Technology*, v. 5, n. 6, p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://www.irjet.net/archives/V5/i6/IRJET-V5I6396.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2026.

BAGHERI HASHKAVAYI, A.; HASHEMNIA, S.; OSFOURI, S. Investigations of antioxidant potential and protective effect of Acanthophora algae on DNA damage: An electrochemical approach. *Microchemical Journal*, v. 159, p. 105455, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105455>

BAI, S. et al. Laser-induced graphene: Carbon precursors, fabrication mechanisms, material characteristics, and applications in energy storage. *Chemical Engineering Journal*, v. 493, p. 152805, ago. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152805>

BAIG, S. et al. Introductory Chapter: Brief Scientific Description to Carbon Allotropes – Technological Perspective. In: *Graphene - A Wonder Material for Scientists and Engineers*. [s.l.] IntechOpen, 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.107940>

BARACU, A. M.; DINU GUGOASA, L. A. Review—Recent Advances in Microfabrication, Design and Applications of Amperometric Sensors and Biosensors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 168, n. 3, p. 037503, 1 mar. 2021. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abe8b6>

BARANWAL, J. et al. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. *Chemosensors*, v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090363>

BARTOSZEK, M.; POLAK, J.; CHORAŻEWSKI, M. Comparison of antioxidant capacities of different types of tea using the spectroscopy methods and semi-empirical mathematical model. *European Food Research and Technology*, v. 244, n. 4, p. 595–601, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2986-z>

BLUME, R. et al. Characterizing Graphitic Carbon with X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach. *ChemCatChem*, v. 7, n. 18, p. 2871–2881, 14 set. 2015. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500344>

BOGUSZ, M. J. et al. Rapid determination of chloramphenicol and its glucuronide in food products by liquid chromatography–electrospray negative ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, v. 807, n. 2, p. 343–356, ago. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.04.027>

BROOKS, T.; KEEVIL, C. W. A simple artificial urine for the growth of urinary pathogens. *Letters in Applied Microbiology*, v. 24, n. 3, p. 203–206, 1997. <https://doi.org/10.1046/j.1472-765X.1997.00378.x>

BROWNSON, D. A. C. et al. Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs. quasi-graphene. *Nanoscale*, v. 6, n. 3, p. 1607–1621, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3NR05643K>

CARDOSO, R. M. et al. 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 1033, p. 49–57, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>

CASIMIR, D. et al. Raman Spectroscopy of Graphene, Graphite and Graphene Nanoplatelets. In: *2D Materials*. [s.l.] IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84527>

CASSIDY, J. F.; DE CARVALHO, R. C.; BETTS, A. J. Use of Inner/Outer Sphere Terminology in Electrochemistry—A Hexacyanoferrate II/III Case Study. *Electrochem*, v. 4, n. 3, p. 313–349, 11 jul. 2023. <https://doi.org/10.3390/electrochem4030022>

CHANG, C. et al. Highly efficient detection of chloramphenicol in water using Ag and TiO₂ nanoparticles modified laser-induced graphene electrode. *Microchemical Journal*, v. 173, p. 107037, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107037>

CHEN, L.; LI, B. Magnetic molecularly imprinted polymer extraction of chloramphenicol from honey. *Food Chemistry*, v. 141, n. 1, p. 23–28, nov. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.085>

CHO, C. H. et al. Nanozyme-assisted molecularly imprinted polymer-based indirect competitive ELISA for the detection of marine biotoxin. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 255, p. 116269, jul. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116269>

CODOGNATO, L. et al. Electroanalytical performance of self-assembled monolayer gold electrode for chloramphenicol determination. *Microchimica Acta*, v. 169, n. 3–4, p. 345–351, 21 jun. 2010. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0339-8>

COSTA, W. R. P. et al. Affordable equipment to fabricate laser-induced graphene electrodes for portable electrochemical sensing. *Microchimica Acta*, v. 189, n. 5, p. 185, 9 maio 2022. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05294-6>

CRAPNELL, R. D. et al. Electroanalytical overview: the use of laser-induced graphene sensors. *Analytical Methods*, v. 17, n. 4, p. 635–651, 2025. <https://doi.org/10.1039/D4AY01793E>

CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Perspective: What constitutes a quality paper in electroanalysis? *Talanta Open*, v. 4, p. 100065, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100065>

CUI, X. et al. Laser-Induced Graphene Electrochemical Sensors: An Emerging Platform for Agri-Food and Environmental Detection. *Chemosensors*, v. 13, n. 12, p. 432, 15 dez. 2025. <https://doi.org/10.3390/chemosensors13120432>

DA COSTA OLIVEIRA, T. et al. Electrochemical Portable Method for on site Screening of Scopolamine in Beverage and Urine Samples. *Electroanalysis*, v. 31, n. 3, p. 567–574, 14 mar. 2019. <https://doi.org/10.1002/elan.201800707>

- DA SILVA SANTOS, F. et al. Review—Recent Advances of Electrochemical Techniques in Food, Energy, Environment, and Forensic Applications. *ECS Sensors Plus*, v. 1, n. 1, p. 013603, 1 mar. 2022. <https://doi.org/10.1149/2754-2726/ac5cdf>
- DE ARAUJO, W. R. et al. Single-Step Reagentless Laser Scribing Fabrication of Electrochemical Paper-Based Analytical Devices. *Angewandte Chemie*, v. 129, n. 47, p. 15309–15313, 20 nov. 2017. <https://doi.org/10.1002/ange.201708527>
- DE FARIA, L. V. et al. Use of reduced graphene oxide for sensitive determination of sulfanilamide in synthetic biological fluids and environmental samples by batch injection analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 892, p. 115298, jul. 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115298>
- DE FARIA, L. V. et al. Electrochemical methods for the determination of antibiotic residues in milk: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1173, p. 338569, ago. 2021b. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338569>
- DE LIMA, L. F.; DE ARAUJO, W. R. Laser-scribed graphene on polyetherimide substrate: an electrochemical sensor platform for forensic determination of xylazine in urine and beverage samples. *Microchimica Acta*, v. 189, n. 12, p. 465, 23 dez. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05566-1>
- DE SOUZA, C. C. et al. Flexible electrodes based on laser-induced graphene as an analytical platform to monitor amoxicillin. *Electrochimica Acta*, v. 508, p. 145221, dez. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145221>
- DEUTCHOUA, A. D. D. et al. Electrochemistry of 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) in Acetonitrile in Presence of Ascorbic Acid - Application for Antioxidant Properties Evaluation. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 46, p. 13746–13753, 13 dez. 2019. <https://doi.org/10.1002/slct.201904082>
- DI-OLIVEIRA, M. et al. Carbon-Black Integrated Polylactic Acid Electrochemical Sensor for Chloramphenicol Determination in Milk and Water Samples. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 169, n. 4, p. 047517, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6454>
- DI-OLIVEIRA, M. et al. Sequential cyclic-square-wave voltammetric determination of sulfanilamide and ciprofloxacin in environment water samples using a 3D-printed electrochemical device. *Electrochimica Acta*, v. 481, p. 143945, mar. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143945>
- DJITIEU DEUTCHOUA, A. D. et al. Electrochemical Study of DPPH Incorporated in Carbon Paste Electrode as Potential Tool for Antioxidant Properties Determination. *Electroanalysis*, v. 31, n. 2, p. 335–342, fev. 2019. <https://doi.org/10.1002/elan.201800606>
- DZYADEVYCH, S.; JAFFREZIC-RENAULT, N. Conductometric biosensors. In: *Biological Identification*. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 153–193. <https://doi.org/10.1533/9780857099167.2.153>
- ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

- ERRAYESS, S. A. et al. A sensitive method for the determination of Sulfonamides in seawater samples by Solid Phase Extraction and UV–Visible spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 181, p. 276–285, jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.061>
- FARJADIAN, F. et al. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review. *ChemistrySelect*, v. 5, n. 33, p. 10200–10219, 7 set. 2020. <https://doi.org/10.1002/slct.202002501>
- FERRALIS, N. Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 19, p. 5135–5149, 15 out. 2010. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4673-3>
- FERRAZ, B. R. L. et al. Electrooxidation of sulfanilamide and its voltammetric determination in pharmaceutical formulation, human urine and serum on glassy carbon electrode. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, v. 8, n. 1, p. 55–59, fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2017.10.004>
- FERREIRA, D. C. M. et al. Lab-made CO₂ laser-engraved electrochemical sensors for ivermectin determination. *Analytical Methods*, v. 16, n. 25, p. 4136–4142, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4AY00414K>
- FOTOUHI, L.; HASHKAVAYI, A. B.; HERAVI, M. M. Electrochemical behaviour and voltammetric determination of sulphadiazine using a multi-walled carbon nanotube composite film-glassy carbon electrode. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 8, n. 7–8, p. 947–956, 28 out. 2013. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.624554>
- GARCÍA-MIRANDA FERRARI, A. et al. Determination of the Electrochemical Area of Screen-Printed Electrochemical Sensing Platforms. *Biosensors*, v. 8, n. 2, p. 53, 8 jun. 2018. <https://doi.org/10.3390/bios8020053>
- GENG, J. et al. Laser-induced UiO-66-derived ZrO₂-ZrC-graphene sensor for sensitive detection of chlorogenic acid in food samples. *Microchemical Journal*, v. 222, p. 117108, mar. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2026.117108>
- GERASIMOVA, E. et al. The Novel Potentiometric Approach to Antioxidant Capacity Assay Based on the Reaction with Stable Radical 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Antioxidants*, v. 11, n. 10, p. 1974, 1 out. 2022. <https://doi.org/10.3390/antiox11101974>
- GHANAM, A. et al. Laser scribed graphene: A novel platform for highly sensitive detection of electroactive biomolecules. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 168, p. 112509, nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112509>
- GONÇALVES-FILHO, D.; DE SOUZA, D. Detection of Synthetic Antioxidants: What Factors Affect the Efficiency in the Chromatographic Analysis and in the Electrochemical Analysis? *Molecules*, v. 27, n. 20, p. 7137, 21 out. 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27207137>

GOVINDASAMY, M. et al. Molybdenum disulfide nanosheets coated multiwalled carbon nanotubes composite for highly sensitive determination of chloramphenicol in food samples milk, honey and powdered milk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 485, p. 129–136, jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.029>

GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. The same chemical state of carbon gives rise to two peaks in X-ray photoelectron spectroscopy. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 11195, 27 maio 2021.. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90780-9>

GRIESHABER, D. et al. Electrochemical biosensors - Sensor principles and architectures. *Sensors*, v. 8, n. 3, p. 1400–1458, 2008. <https://doi.org/10.3390/s80314000>

HAN, Y. et al. Controllable Nanoparticle Aggregation through a Superhydrophobic Laser-Induced Graphene Dynamic System for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 14, n. 2, p. 3504–3514, 19 jan. 2022a.. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c21159>

HAN, Y. et al. Laser-Induced Graphene Superhydrophobic Surface Transition from Pinning to Rolling for Multiple Applications. *Small Methods*, v. 6, n. 4, 24 abr. 2022b. <https://doi.org/10.1002/smt.202200096>

HASHKAVAYI, A. B. et al. Electrochemical Study of Antioxidant Capacity of Gracilaria Pygmaea Macro-Algae Based on the Green Synthesis of Gold Nanoparticles: Assessment of Its Cytotoxic Effect on Four Cancer Cell Lines. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, n. 12, p. B969–B977, 17 jul. 2019. <https://doi.org/10.1149/2.0951912jes>

HE, B.; CHEN, W. Carboxyl Multiwalled Carbon Nanotubes through Ultrasonic Dispersing in Dimethylformamide Modified Electrode as a Sensitive Amperometric Sensor for Detection of Sulfonamide. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, n. 5, p. 4335–4345, maio 2015. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06626-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06626-9)

HE, Y. et al. The contribution ratio of various characteristic tea compounds in antioxidant capacity by DPPH assay. *Journal of Food Biochemistry*, v. 44, n. 7, 11 jul. 2020. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13270>

HINOKIDANI, K. et al. Usability of mangrove plant leaves as tea materials: A comparison study on phenolic content and antioxidant capacities with commercial teas. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 40, p. 102307, mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102307>

HOFF, R. Analysis of sulfonamide residues in bovine liver by liquid chromatography- tandem mass spectrometry without chemical extraction or clean-up procedures. *Analytical Biochemistry*, v. 611, p. 114011, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.114011>

HOSSEINZADEH, B.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. Electrochemical Sensor for Food Monitoring Using Metal-Organic Framework Materials. *Chemosensors*, v. 11, n. 7, p. 357, 25 jun. 2023. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11070357>

HRIOUA, A. et al. Recent advances in electrochemical sensors for amoxicillin detection in biological and environmental samples. *Bioelectrochemistry*, v. 137, p. 107687, fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107687>

HUANG, Y.; YANG, R.; LI, M. G. Recent Advances in Laser Manufacturing: Multifunctional Integrative Sensing Systems for Human Health and Gas Monitoring. *Advanced Functional Materials*, v. 34, n. 45, 22 nov. 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.202407503>

HWANGBO, Y. et al. Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes. *Carbon*, v. 77, p. 454–461, out. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.050>

INOBEME, A. et al. Chemical Sensor Technologies for Sustainable Development: Recent Advances, Classification, and Environmental Monitoring. *Advanced Sensor Research*, v. 3, n. 12, 7 dez. 2024. <https://doi.org/10.1002/adsr.202400066>

ISSAAD, F. Z. et al. Flavonoids in Selected Mediterranean Fruits: Extraction, Electrochemical Detection and Total Antioxidant Capacity Evaluation. *Electroanalysis*, v. 29, n. 2, p. 358–366, fev. 2017. <https://doi.org/10.1002/elan.201600370>

JIANG, L.; LI, X.; WANG, D. Development of a Rapid Method for the Evaluation of DPPH Radical Scavenging Activity of Ginger (*Zingiber officinale*) Foods Based on Cyclic Voltammetry. *Food Analytical Methods*, v. 10, n. 5, p. 1419–1429, 29 maio 2017. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0702-4>

KARORI et al. Antioxidant capacity of different types of tea products. *African Journal of Biotechnology*, v. 6, n. 19, p. 2287–2296, 4 out. 2007. <https://doi.org/10.5897/AJB2007.000-2358>

KIKUCHI, H. et al. Total determination of chloramphenicol residues in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 230, p. 589–593, set. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.071>

KOKULNATHAN, T. et al. Ex-situ decoration of graphene oxide with palladium nanoparticles for the highly sensitive and selective electrochemical determination of chloramphenicol in food and biological samples. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 89, p. 26–38, ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.04.030>

KONIN, J. G.; SALIBA, S.; BORSA, P. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. *Athletic Training & Sports Health Care*, v. 1, n. 6, p. 253–255, nov. 2009. <https://doi.org/10.3928/19425864-20091020-02>

KOR, K.; ZAREI, K. Electrochemical determination of chloramphenicol on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube–cetyltrimethylammonium bromide–poly(diphenylamine). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 733, p. 39–46, nov. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.013>

- KORNAUTCHAYA VEENUTTRANON, L. T. N. Programmable electrochemical flow system for high throughput determination of total antioxidant capacity. *Talanta Open*, v. 186, p. 286–292, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.073>
- KOSIŃSKA, A.; ANDLAUER, W. Antioxidant Capacity of Tea. In: *Processing and Impact on Antioxidants in Beverages*. Sion: Elsevier, 2014. p. 109–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404738-9.00012-X>
- KOTHURU, A.; PATOLSKY, F. Laser-induced graphene as a “materials toolbox” for energy storage, conversion and harvesting applications. *Journal of Energy Chemistry*, v. 113, p. 408–443, fev. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2025.08.103>
- LAI, T. et al. A Highly Selective Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Copolymer Functionalized with Arginine for the Detection of Chloramphenicol in Honey. *Biosensors*, v. 13, n. 5, p. 505, 28 abr. 2023. <https://doi.org/10.3390/bios13050505>
- LANG, J. et al. Electrochemical Behavior and Direct Quantitative Determination of Paclitaxel. *Frontiers in Chemistry*, v. 10, 26 abr. 2022. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.834154>
- LE, T. D. et al. Recent Advances in Laser-Induced Graphene: Mechanism, Fabrication, Properties, and Applications in Flexible Electronics. *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 48, 7 nov. 2022. <https://doi.org/10.1002/adfm.202205158>
- LEE, C. W. et al. Chemical Sensors Based on Graphene and 2D Graphene Analogs. *Advanced Sensor Research*, v. 2, n. 9, 9 set. 2023. <https://doi.org/10.1002/adsr.202200057>
- LI, H. et al. Improvement of Voltammetric Detection of Sulfanilamide with a Nanodiamond-Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 14, n. 8, p. 7858–7870, ago. 2019. <https://doi.org/10.20964/2019.08.47>
- LI, J.; BO, X. Laser-enabled flexible electrochemical sensor on finger for fast food security detection. *Journal of Hazardous Materials*, v. 423, p. 127014, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127014>
- LI, Y. et al. Laser-Induced Graphene in Controlled Atmospheres: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Materials*, v. 29, n. 27, 12 jul. 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201700496>
- LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 5714, 10 dez. 2014. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/ncomms6714>>. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
- LISBOA, T. P. et al. Development of paper devices with conductive inks for sulfanilamide electrochemical determination in milk, synthetic urine, and environmental and pharmaceutical samples. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 25, n. 8–9, p. 2301–2308, 13 set. 2021. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05002-z>

LISBOA, T. P. et al. 3D-printed electrode an affordable sensor for sulfanilamide monitoring in breast milk, synthetic urine, and pharmaceutical formulation samples. *Talanta*, v. 247, p. 123610, set. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123610>

LIU, H.; CHEN, Y. Laser-Induced Graphene Film and Its Applications in Flexible Electronics. *Applied Sciences*, v. 12, n. 21, p. 11233, 5 nov. 2022. <https://doi.org/10.3390/app122111233>

LIU, Y. et al. Flexible electrode-based voltammetric detection of Y (III) ions in real water samples using an efficient CyDTA complexing strategy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 459, p. 132210, out. 2023a. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132210>

LIU, Z. et al. Efficient detection of nitrite in water based on an Au/NiO/Rh trimetallic composite modified laser-induced graphene electrode prepared by one-step electrodeposition. *Chemical Engineering Journal*, v. 473, p. 145486, out. 2023b. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145486>

LUBERT, K.; KALCHER, K. History of Electroanalytical Methods. *Electroanalysis*, v. 22, n. 17–18, p. 1937–1946, set. 2010. <https://doi.org/10.1002/elan.201000087>

M. DE FARIAS, D. et al. Sulfanilamide Electrochemical Sensor Using Phenolic Substrates and CO₂ Laser Pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 15, n. 48, p. 56424–56432, 6 dez. 2023. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c11462>

MARINHO, J. Z. et al. Laser-induced NiO-embedded graphene nanostructures: Single-step generation of nonenzymatic electrochemical sensors. *Materials Science and Engineering: B*, v. 323, p. 118701, jan. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118701>

MARTINČIČ, R. et al. In Silico Discovery of Novel Potent Antioxidants on the Basis of Pulvinic Acid and Coumarine Derivatives and Their Experimental Evaluation. *PLOS ONE*, v. 10, n. 10, p. e0140602, 16 out. 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140602>

MATIAS, T. A. et al. Prussian blue-modified laser-induced graphene platforms for detection of hydrogen peroxide. *Microchimica Acta*, v. 189, n. 5, p. 1–9, 2022a. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05295-5>

MATIAS, T. A. et al. Infrared Laser-Induced Graphene Sensor for Tyrosine Detection. *ChemElectroChem*, v. 9, n. 14, 27 jul. 2022b. <https://doi.org/10.1002/celec.202200339>

MEGALE, J. D.; DE SOUZA, D. New approaches in antibiotics detection: The use of square wave voltammetry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 234, p. 115526, set. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115526>

MENDES, L. F. et al. Reagentless fabrication of a porous graphene-like electrochemical device from phenolic paper using laser-scribing. *Carbon*, v. 159, p. 110–118, abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.016>

MENDES, L. F.; PRADELA-FILHO, L. A.; PAIXÃO, T. R. L. C. Polyimide adhesive tapes as a versatile and disposable substrate to produce CO₂ laser-induced carbon sensors for batch and microfluidic analysis. *Microchemical Journal*, v. 182, p. 107893, nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107893>

MESSIAS, V. B. et al. Practical considerations for using redox probes in electrochemical sensor characterization. *Electrochimica Acta*, v. 511, p. 145374, jan. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145374>

MICHAEL THOMPSON, STEPHEN L. R. ELLISON, A. R. W. QUALITY ASSURANCE SCHEMES FOR ANALYTICAL LABORATORIES * HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE- LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS (IUPAC Technical Report) Harmonized guidelines for single-laboratory (IUPAC Technical Report). v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835>

MILARDOVIC, S. et al. Use of DPPH·|DPPH Redox Couple for Biamperometric Determination of Antioxidant Activity. *Electroanalysis*, v. 17, n. 20, p. 1847–1853, 19 out. 2005. <https://doi.org/10.1002/elan.200503312>

MOCÁK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. *Pure and Applied Chemistry*, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997. <https://doi.org/10.1351/pac199769020297>

MOTSHAKERI, M. et al. Electrochemical Methods for the Analysis of Milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 70, n. 8, p. 2427–2449, 2 mar. 2022.. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c06350>

MUNAWAR, A. et al. Investigating nanohybrid material based on 3D CNTs@Cu nanoparticle composite and imprinted polymer for highly selective detection of chloramphenicol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 96–106, jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.014>

MUNTEANU, I. G.; APETREI, C. Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, n. 7, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms22073380>

NAGARAJA, P. et al. A sensitive spectrophotometric method for the determination of sulfonamides in pharmaceutical preparations. *Acta Pharmaceutica*, v. 57, n. 3, 1 jan. 2007. Disponível em: <<https://content.sciendo.com/doi/10.2478/v10007-007-0026-4>>. <https://doi.org/10.2478/v10007-007-0026-4>

NAKANISHI, I. et al. Solubilisation of a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical in water by β -cyclodextrin to evaluate the radical-scavenging activity of antioxidants in aqueous media. *Chemical Communications*, v. 51, n. 39, p. 8311–8314, 2015.. <https://doi.org/10.1039/C5CC02236C>

NANDANAPALLI, K. R.; MUDUSU, D.; LEE, S. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications. *Carbon*, v. 152, p. 954–985, nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.081>

NASCIMENTO, A. B. et al. One-step laser-induced in situ synthesis of NiFe₂O₄-embedded graphene with enhanced performance for electrochemical sensing. *Applied Materials Today*, v. 45, p. 102837, ago. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102837>

NIU, X.; BO, X.; GUO, L. MOF-derived hollow NiCo₂O₄/C composite for simultaneous electrochemical determination of furazolidone and chloramphenicol in milk and honey. *Food Chemistry*, v. 364, p. 130368, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130368>

NUNES ANGELIS, P. et al. Feasibility of a Nano-Carbon Black Paste Electrode for Simultaneous Voltammetric Determination of Antioxidants in Food Samples and Biodiesel in the Presence of Surfactant. *Electroanalysis*, v. 32, n. 6, p. 1198–1207, 2020. <https://doi.org/10.1002/elan.201900479>

OLIVEIRA, G. K. F. et al. Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity. *Food Chemistry*, v. 192, p. 691–697, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.064>

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do dpph•: Estudo de revisão. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, v. 17, n. 1, p. 36–44, 2015. https://doi.org/10.1590/1983-084X/12_165

ORTIZ-ALVARADO, Y. et al. Antibiotics in hives and their effects on honey bee physiology and behavioral development. *Biology Open*, 1 jan. 2020. <https://doi.org/10.1242/bio.053884>

OUEDRAOGO, B. et al. Laser-induced graphene electrodes on polyimide membranes modified with gold nanoparticles for the simultaneous detection of dopamine and uric acid in human serum. *Microchimica Acta*, v. 190, n. 8, p. 316, 22 ago. 2023. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05909-6>

OZCAN, N.; AYCAN, O. Determination of Chloramphenicol in Honey, Milk, and Egg by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry: Single-Laboratory Validation. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, v. 96, n. 5, p. 1158–1163, 1 set. 2013. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-272>

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A brief review about concepts. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>

PAIXÃO, T. R. L. C. Measuring Electrochemical Surface Area of Nanomaterials versus the Randles–Ševčík Equation. *ChemElectroChem*, v. 7, n. 16, p. 3414–3415, 2020. <https://doi.org/10.1002/celec.202000633>

PEREIRA, J. F. S. et al. CO₂-plasma surface treatment of graphite sheet electrodes for detection of chloramphenicol, ciprofloxacin and sulphanilamide. *Microchimica Acta*, v. 190, n. 10, p. 379, 8 out. 2023. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05953-2>

PICHEAU, E. et al. An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chemistry – A European Journal*, v. 28, n. 54, 27 set. 2022. <https://doi.org/10.1002/chem.202200117>

RAFIEE, J. et al. Superhydrophobic to Superhydrophilic Wetting Control in Graphene Films. *Advanced Materials*, v. 22, n. 19, p. 2151–2154, 18 maio 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.200903696>

REINA, M. et al. Boosting Electric Double Layer Capacitance in Laser-Induced Graphene-Based Supercapacitors. *Advanced Sustainable Systems*, v. 6, n. 1, 7 jan. 2022. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100228>

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations , properties and applications of graphene in functional devices : A concise review. v. 44, n. March, p. 11940–11955, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.089>

ROCHA, R. G. et al. Carbon Black Integrated Polylactic Acid Electrodes Obtained by Fused Deposition Modeling: A Powerful Tool for Sensing of Sulfanilamide Residues in Honey Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 71, n. 6, p. 3060–3067, 15 fev. 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c07814>

SAKTHIVEL, K. et al. Editors' Choice—Review—Advances in Electrochemical Sensors: Improving Food Safety, Quality, and Traceability. *ECS Sensors Plus*, v. 3, n. 2, 2024. <https://doi.org/10.1149/2754-2726/ad5455>

SAMADI, S.; RAOUF FARD, F. Phytochemical properties, antioxidant activity and mineral content (Fe, Zn and Cu) in Iranian produced black tea, green tea and roselle calyces. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 23, p. 101472, jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101472>

SÁNCHEZ-BRUNETE, C. et al. Rapid Method for Determination of Chloramphenicol Residues in Honey Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 75, n. 3, p. 459–465, set. 2005. <https://doi.org/10.1007/s00128-005-0775-z>

SANTOS, N. F. et al. IR and UV Laser-Induced Graphene: Application as Dopamine Electrochemical Sensors. *Advanced Materials Technologies*, v. 6, n. 6, 15 jun. 2021. <https://doi.org/10.1002/admt.202100007>

SATOH, E.; TOHYAMA, N.; NISHIMURA, M. Comparison of the antioxidant activity of roasted tea with green, oolong, and black teas. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, v. 56, n. 8, p. 551–559, 26 jan. 2005. <https://doi.org/10.1080/09637480500398835>

SCHEIDT, D. T. et al. New and improved strategies for fabricating carbon-based electrodes: A critical perspective on additive manufacturing, laser-induced graphene and their combination. *MRS Communications*, 27 mar. 2026. <https://doi.org/10.1557/s43579-026-00953-8>

SEVENE, D. R. et al. Laser-Induced Graphene for Electrochemical Sensing of Antioxidants in Biodiesel. *ACS Omega*, v. 10, n. 1, p. 368–377, 14 jan. 2025. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06339>

SILVA, J. P. C. et al. Laser-induced graphene electrodes functionalized with cobalt Phthalocyanine: A sustainable platform for precise Rutin quantification in complex matrices. *Microchemical Journal*, v. 225, p. 118119, jun. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2026.118119>

SINGH, G.; KUSHWAHA, A.; SHARMA, M. Electrochemistry of Gd₂(MoO₄)₃-rGO nanocomposite for highly sensitive and selective detection of hazardous hydroquinone and chloramphenicol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 106713, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106713>

SOUZA, A. P. da F. et al. Grafeno: uma revisão dos métodos de extração. *CONTRIBUCIONES A LAS CIENCIAS SOCIALES*, v. 16, n. 10, p. 21266–21280, 16 out. 2023. <https://doi.org/10.55905/revconv.16n.10-153>

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 159–173, abr. 2003. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200003>

SUN, Y. et al. Determination of chloramphenicol in food using nanomaterial-based electrochemical and optical sensors-A review. *Food Chemistry*, v. 410, p. 135434, jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135434>

SURUCU, O. Trace determination of heavy metals and electrochemical removal of lead from drinking water. *Chemical Papers*, v. 75, n. 8, p. 4227–4238, 20 ago. 2021. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01662-3>

SVELTO, O. *Principles of Lasers*. Boston, MA: Springer US, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7670-9>

TADI, K. K.; MOTGHARE, R. V.; GANESH, V. Electrochemical Detection of Sulfanilamide Using Pencil Graphite Electrode Based on Molecular Imprinting Technology. *Electroanalysis*, v. 26, n. 11, p. 2328–2336, 12 nov. 2014. <https://doi.org/10.1002/elan.201400251>

TAJIK, S. et al. Recent Developments in Polymer Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Detecting Environmental Pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 3, p. 1112–1136, 27 jan. 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04952>

THOMPSON, T. S.; VAN DEN HEEVER, J. P. Degradation of erythromycin in honey and selection of suitable marker residues for food safety analysis. *Food Chemistry*, v. 133, n. 4, p. 1510–1520, ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.041>

TIRAWATTANAKOSON, R. et al. Free radical scavenger screening of total antioxidant capacity in herb and beverage using graphene/PEDOT: PSS-modified electrochemical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 767, p. 68–75, abr. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.11.037>

VASILESCU, A. et al. Progress in Electrochemical (Bio)Sensors for Monitoring Wine Production. *Chemosensors*, v. 7, n. 4, p. 66, 16 dez. 2019.. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7040066>

VINÍCIUS DE FARIA, L. et al. Adsorptive stripping voltammetric determination of chloramphenicol residues in milk samples using reduced graphene oxide sensor. *Analytical Methods*, v. 13, n. 47, p. 5711–5718, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1AY01756J>

VIVALDI, F. M. et al. Three-Dimensional (3D) Laser-Induced Graphene: Structure, Properties, and Application to Chemical Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 26, p. 30245–30260, 7 jul. 2021. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05614>

VOIRY, D. et al. Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. *ACS Nano*, v. 12, n. 10, p. 9635–9638, 23 out. 2018. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07700>

WANG, L. et al. A Comparative Study of Laser-Induced Graphene by CO₂ Infrared Laser and 355 nm Ultraviolet (UV) Laser. *Micromachines*, v. 11, n. 12, p. 1094, 11 dez. 2020. <https://doi.org/10.3390/mi11121094>

WANG, Q. et al. Recent advances in electrochemical sensors for antibiotics and their applications. *Chinese Chemical Letters*, v. 32, n. 2, p. 609–619, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.10.025>

WANG, W.; SUN, D. Electrochemical Determination of Chloramphenicol based on ZnO-NPs/SWCNTS Composite modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 16, n. 2, p. 210216, fev. 2021. <https://doi.org/10.20964/2021.02.49>

WANG, X.-Y.; NARITA, A.; MÜLLEN, K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. *Nature Reviews Chemistry*, v. 2, n. 1, p. 0100, 20 dez. 2017. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0100>

WANG, X.; GE, M.; FENG, G. The effects of DMSO on structure and properties of PVA/PEDOT:PSS blended fiber. *Fibers and Polymers*, v. 16, n. 12, p. 2578–2585, 5 dez. 2015. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5616-z>

WANG, Z. et al. A review on the reaction mechanisms, structure, preparation, and applications of laser-induced graphene technology. *Journal of Russian Laser Research*, 10 abr. 2026. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10946-026-10283-8>>. <https://doi.org/10.1007/s10946-026-10283-8>

WEI, X. et al. Molecularly imprinted polymer/graphene oxide modified glassy carbon electrode for selective detection of sulfanilamide. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 27, n. 3, p. 374–379, jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.05.001>

WIROJSAENGTHONG, S. et al. Size-dependent electrochemistry of laser-induced graphene electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 494, p. 144452, ago. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144452>

WONG, S. I. et al. Towards enhanced energy density of graphene-based supercapacitors: Current status, approaches, and future directions. *Journal of Power Sources*, v. 396, p. 182–206, ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.004>

WU, J.-B. et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 5, p. 1822–1873, 2018. <https://doi.org/10.1039/C6CS00915H>

WU, Z. et al. Laser-induced graphene: from precursor chemistry to process control and throughput–resolution–performance trade-offs. *Nanoscale*, v. 18, n. 13, p. 6647–6686, 2026. <https://doi.org/10.1039/D5NR04319K>

XIA, H. et al. In situ formed and fully integrated laser-induced graphene electrochemical chips for rapid and simultaneous determination of bioflavonoids in citrus fruits. *Microchemical Journal*, v. 188, p. 108474, maio 2023. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108474>

XU, Z. et al. Reconstruction of graphene by DMSO solvent treatment and analysis of its modified asphalt properties based on molecular dynamics simulation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 333, p. 130352, mar. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130352>

XUE, Z. et al. Wearable mechanical and electrochemical sensors for real-time health monitoring. *Communications Materials*, v. 5, n. 1, p. 211, 5 out. 2024. <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00658-2>

YADAV, M. et al. Cobalt oxide nanocrystals anchored on graphene sheets for electrochemical determination of chloramphenicol. *Microchemical Journal*, v. 146, p. 881–887, maio 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.025>

YAMMINE, P. et al. Recent Advances in Applied Electrochemistry: A Review. *Chemistry*, v. 6, n. 3, p. 407–434, 23 maio 2024. <https://doi.org/10.3390/chemistry6030024>

YAN, C. et al. Aptamer-mediated colorimetric method for rapid and sensitive detection of chloramphenicol in food. *Food Chemistry*, v. 260, p. 208–212, set. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.014>

YAO, B. et al. Degradation of sulfanilamide in aqueous solution by ionizing radiation: Performance and mechanism. *Environmental Pollution*, v. 338, p. 122681, dez. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122681>

YOON, H. et al. A chemically modified laser-induced porous graphene based flexible and ultrasensitive electrochemical biosensor for sweat glucose detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 311, p. 127866, maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127866>

ZENG, Q. et al. Smartphone electrochemical sensor based on laser-induced graphene integrated electrode for on-site sulfadimidine detection in beef and milk. *Microchimica Acta*, v. 192, n. 10, p. 684, 20 out. 2025. <https://doi.org/10.1007/s00604-025-07538-7>

ZENG, Y. et al. The fabrication of a flexible and portable sensor based on home-made laser-induced porous graphene electrode for the rapid detection of sulfonamides. *Microchemical Journal*, v. 182, n. March, p. 107898, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107898>

ZHAI, C. et al. A new method to synthesize sulfur-doped graphene as effective metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*, v. 407, p. 503–508, jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.191>

ZHAN, H. et al. Determination of Mn^{2+} using a paper-based flexible electrochemical sensor modified by $NiFe_2O_4$ and CeO_2 nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 13, n. 14, p. 9910–9922, 2025. <https://doi.org/10.1039/D5TA00768B>

ZHANG, X.; ZHANG, Y.-C.; ZHANG, J.-W. A highly selective electrochemical sensor for chloramphenicol based on three-dimensional reduced graphene oxide architectures. *Talanta*, v. 161, p. 567–573, dez. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.013>

ZHANG, Y. et al. Trimetallic $Ag@Pt-Rh$ core-shell nanocubes modified anode for voltammetric sensing of dopamine and sulfanilamide. *Chemical Engineering Science*, v. 249, p. 117326, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117326>

ZHENG, L.; CAO, Y.; CHEN, S. Molecular imprinting sensors based on laser-induced graphene for tigecycline sensing. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 19, n. 9, p. 100710, set. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100710>

ZHENG, W.; YAN, F.; SU, B. Electrochemical determination of chloramphenicol in milk and honey using vertically ordered silica mesochannels and surfactant micelles as the extraction and anti-fouling element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 781, p. 383–388, nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.017>

ZHOU, X. et al. Alkalized MXene/laser-induced graphene-based integrated three-electrode devices for micro-droplet detection of albendazole. *Analytica Chimica Acta*, v. 1356, p. 344051, jun. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2025.344051>

ZHU, M. et al. Sensitive and selective determination of chloramphenicol on ordered mesoporous carbon/naion composite film. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, n. 10, p. 8263–8275, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11093-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11093-5)

ZIYATDINOVA, G. K.; KOZLOVA, E. V.; BUDNIKOV, H. C. Chronoamperometric evaluation of the antioxidant capacity of tea on a polyquercetin-modified electrode. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 72, n. 4, p. 382–389, 20 abr. 2017. <https://doi.org/10.1134/S1061934817040189>

ZIYATDINOVA, G.; SNEGUREVA, Y.; BUDNIKOV, H. Novel approach for the voltammetric evaluation of antioxidant activity using DPPH -modified electrode. *Electrochimica Acta*, v. 247, p. 97–106, set. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.155>

ZUO, Y. et al. EDTA- β -cyclodextrin functionalized graphene for electrochemical detection and scavenge of DPPH radical. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 51, n. 12, p. 1731–1739, 19 dez. 2021. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01598-2>