

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em rede metalorgânica
(mof) para aplicação (bio)analítica**

Iare Soares Ribeiro
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

IARE SOARES RIBEIRO

**Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em rede metalorgânica
(mof) para aplicação (bio)analítica**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Jemmyson Romario de Jesus

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

R484d
2025

Ribeiro, Iare Soares, 1998-

Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em rede metalorgânica (MOF) para aplicação (bio)analítica / Iare Soares Ribeiro. – Viçosa, MG, 2025.

1 dissertação eletrônica (63 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Jemmyson Romario de Jesus.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2025.

Referências bibliográficas: f. 54-63.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.165>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Eletroquímica. 2. Biossensores. 3. Dopamina - Detecção. 4. Neurotransmissores. I. Jesus, Jemmyson Romario de, 1989-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.37

IARE SOARES RIBEIRO

Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em rede metalorgânica (mof) para aplicação (bio)analítica

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Iare Soares Ribeiro
Autora

Jemmyson Romario de Jesus
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 31/03/2025 às 17:50:37 e pelo orientador em 31/03/2025 às 19:44:53. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **3U46.1HCZ.GDSB** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico esse trabalho aos meus pais, meu padrasto e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu melhor e mais presente amigo, agradeço a oportunidade de aprendizado e crescimento. Obrigada por cada provação colocada em meu caminho, que, com fé e resiliência, me proporcionaram a melhor colheita possível.

Aos meus pais, expresso toda a minha honra e gratidão. Especialmente à minha mãe, por nunca duvidar do valor do investimento em meus estudos e por acreditar que isso é o melhor presente que poderia me dar. Agradeço também ao meu padrasto Rogério, pelo apoio incondicional e orações. A conclusão desta etapa é um mérito compartilhado.

À minha família e amigos de Araçuaí, obrigada por, mesmo sem compreenderem completamente esta jornada, me apoiarem incondicionalmente. Aos meus irmãos, por sua presença constante, mesmo à distância. Suas orações e o amor que sempre me enviaram me fortaleceram mais do que podem imaginar. Sem vocês, essa conquista não seria possível.

À minha família de Viçosa, amigos de alma, vocês se tornaram um lar para mim. Minha gratidão eterna por me acolherem e por compartilharem momentos tão preciosos. Aos sorrisos iluminados nas manhãs no Crossfit Viçosa, aos cafés cheios de afeto no LPBio, que foi minha segunda casa por esse período e onde encontrei compreensão e aprendizado diário.

Ao meu orientador, Jemmyson, que me acolheu com entusiasmo e sempre me orientou com paciência e dedicação, o meu mais sincero agradecimento. Cada conversa e cada dúvida esclarecida foram oportunidades valiosas de aprendizado. Com ele, confirmei que a busca pelo conhecimento é uma caminhada contínua.

À minha amiga, Tatianny, pela leveza e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho. Compartilhar e aprender ao seu lado deu um significado ainda mais especial à minha formação.

Ao LAPEN, pela parceria e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação, e a todos os professores que contribuíram para o meu crescimento acadêmico, minha sincera gratidão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 405828/2022-5), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (processo APQ-01786-22; APQ-05429-23, RED-00144-22) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Mas tu não deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que
cativas.”

O pequeno príncipe - Antoine de Saint-Exupéry”.

RESUMO

RIBEIRO, Iare Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Desenvolvimento de sensor eletroquímico baseado em rede metalorgânica (mof) para aplicação (bio)analítica.** Orientador: Jemmyson Romario de Jesus.

A detecção eficiente de biomoléculas e contaminantes é essencial para avanços na saúde e segurança alimentar. Nesse contexto, os sensores eletroquímicos baseados em redes metal-orgânicas (MOFs) têm se destacado devido à sua alta sensibilidade, robustez e baixo custo. Este trabalho, reporta o desenvolvimento e aplicação de um sensor eletroquímico baseado em eletrodo com pasta de carbono modificado com MOFs de cobalto para detecção de dopamina (DA) em amostras biológicas de saliva e urina. O material foi sintetizado pelo método solvotérmico, usando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) como ligante e cobalto como fonte metálica. Para detecção de DA, o sensor foi otimizado avaliando, (i) porcentagem do material (15, 20, 25 e 30% m/m); (ii) pH (4, 6, 7 e 8); e (iii) parâmetros da técnica escolhida (SWV). Após o processo de otimização, as condições ideais foram alcançadas usando solução de tampão fosfato pH 6,0, eletrodo modificado de 25% (m/m) de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, e potencial de 5 mV, com frequência de 75 Hz e amplitude de 100 mV. Nessas condições, o sensor apresentou limites de detecção (LODs) de $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ para urina e $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ para saliva. Além disso, o sensor demonstrou boa linearidade ($R^2 > 0,9922$) e taxas de recuperação variando de 84,9% a 97,1%, com desvio padrão relativo (RSD) inferior a 8,0% ($n=3$). Esses resultados demonstram o potencial dos sensores eletroquímicos baseados em MOFs para aplicações (bio)analíticas, oferecendo alternativas eficazes, sensíveis e acessíveis para a detecção de compostos de interesse em amostras complexas.

Palavras-chave: Sensores eletroquímicos, compostos de coordenação, neurotransmissor, doenças humanas.

ABSTRACT

RIBEIRO, Iare Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Development of an electrochemical sensor based on metal-organic network (mof) for (bio)analytical application.** Adviser: Jemmyson Romario de Jesus.

Efficient detection of biomolecules and contaminants is essential for advances in health and food safety. In this context, electrochemical sensors based on metal-organic frameworks (MOFs) have stood out due to their high sensitivity, robustness and low cost. This work reports the development and application of an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with cobalt MOFs for the detection of dopamine (DA) in biological samples of saliva and urine. The material was synthesized by the solvothermal method, using 1,4-benzenedicarboxylic acid (BDC) as a ligand and cobalt as a metal source. For DA detection, the sensor was optimized by evaluating: (i) percentage of the material (15, 20, 25 and 30% w/w); (ii) pH (4, 6, 7 and 8); and (iii) parameters of the chosen technique (SWV). After the optimization process, the optimal conditions were achieved using a pH 6.0 phosphate buffer solution, a modified electrode of 25% (w/w) [Co(BDC)]_n, and a potential of 5 mV, with a frequency of 75 Hz and amplitude of 100 mV. Under these conditions, the sensor showed limits of detection (LODs) of 1.7 µmol L⁻¹ for urine and 0.5 µmol L⁻¹ for saliva. Furthermore, the sensor demonstrated good linearity ($R^2 > 0.9922$) and recovery rates ranging from 84.9% to 97.1%, with a relative standard deviation (RSD) lower than 8.0% (n=3). These results demonstrate the potential of MOF-based electrochemical sensors for (bio)analytical applications, offering effective, sensitive, and affordable alternatives for the detection of compounds of interest in complex samples.

Keywords: Electrochemical sensors, coordination compounds, neurotransmitter, human diseases.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração de estruturas supramoleculares de MOFs.....	20
Figura 2 - Estruturas químicas dos ligantes orgânicos empregados na síntese de diferentes MOFs. (A) Ácido 2,5-di-hidroxitereftálico; (B) Ácido 1,4-benzenodicarboxílico; (C) Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico; (D) Ácido 4,4'-(antraceno-9,10-dil)dibenzóico; (E) Ácido 4-(4-carboxifenil)benzóico; (F) 4,4'-dicarboxidifenil éter; (G) Ácido 1-naftoico; (H) Guanina; (I) Citosina; (J) L-fenilalanina; (L) Porfirinas; (M) β -ciclodextrina (β -CD)	25
Figura 3 - Esquema ilustrando a formação de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ a partir do ligante (ácido 1,4-benzenodicarboxílico), usando o método solvotérmico.....	31
Figura 4 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$	36
Figura 5 – (A) Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); e (B) Espectro de Espectroscopia de Energia Dispersiva de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$	37
Figura 6 - Análise termogravimétrica de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$	37
Figura 7 - Análise de difração de raio X para $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$	38
Figura 8 - (A) Voltamogramas cíclicos (taxa de varredura de 50 mV/s) e (B) diagramas de Nyquist registrados usando CPE puro e $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo 5,0 mmol L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ e K ₄ Fe(CN) ₆	38
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo 5,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ e K ₄ Fe(CN) ₆ em diferentes taxas de varredura usando (A) $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ e (B) CPE.	40
Figura 10 - Gráficos de I_p vs. $v^{1/2}$ obtidos para CPE e $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$	40
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos de dopamina (40 mmol L ⁻¹) em CPE puro e o eletrodo modificado $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$, usando uma solução de fosfato de 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,0) e taxa de varredura de 50 mV s ⁻¹	41
Figura 12 - (A) Mecanismo de reação da dopamina na superfície do eletrodo modificado; (B) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sensor eletroquímico após a aplicação	42
Figura 13 - Curvas cronoamperométricas registradas em solução de fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,0) contendo diferentes concentrações de DA usando $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$: (1) 0,00 (linha tracejada); (2) 57,1; (3) 166,7; (4) 270,3; (5) 368,4; (6) 461,5 e (7) 634,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	43
Figura 14 - $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ com porcentagens variáveis de modificador (15–30%, m/m) em uma solução tampão de fosfato de 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,0) a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. contendo 40 mmol L ⁻¹ de dopamina. (B) Gráfico ilustrando a relação entre a corrente de pico anódica (I_{pa}) e a porcentagem de modificador	44

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos registrados usando a solução de 25%-[Co(BDC)] _n /CPE para 40 mmol/L de DA preparada em tampão de fosfato de 0,1 mol/L em diferentes pHs (onde, a = pH 4,0, b = pH 6,0, c = pH 7,0 e d = pH 8,0), $v = 50 \text{ mV/s}$	45
Figura 16 - (A) Relação entre pH e corrente de pico anódico (I_{pa}) e (B) gráfico linear do potencial de pico anódico (E_{pa}) de DA versus pH obtido para DA	46
Figura 17 - Voltamogramas de onda quadrada e de pulso diferencial registrados usando 25 %-[Co(BDC)] _n /CPE para solução de DA 40 mmol L ⁻¹ preparada em tampão fosfato 0,1 mol/L (pH 6,0), onde (a) parâmetros SWV: $f = 75 \text{ Hz}$; $a = 100 \text{ mV}$; $\Delta E_p = 5 \text{ mV}$, e (b) parâmetros DPV: $v = 25 \text{ mV/s}$; $a = 100 \text{ mV}$ e $t_m = 0,1 \text{ s}$).	47
Figura 18 - (a) Voltamogramas de onda quadrada registrados na otimização da frequência; (b) otimização da amplitude; (c) otimização do incremento de potencial.....	47
Figura 19 - (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados usando 25 %-[Co(BDC)] _n /CPE para concentrações variáveis de DA ((1) 0,0 (branco); (2) 2,88 $\mu\text{mol/L}$ a (12) 50,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em solução de tampão de fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,0). Parâmetros SWV: $f = 75 \text{ Hz}$; $a = 100 \text{ mV}$; $\Delta E_p = 5 \text{ mV}$. Na inserção está a curva de tampão fosfato (19-A), a curva em urina sintética (19-B) e em saliva sintética (19-C) obtidas para DA (I_{pa} vs. $c(\text{DA})$).	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de sensores eletroquímicos modificados com MOFs.....	21
Tabela 2 - Efeito de diferentes espécies interferentes na detecção de DA em amostras de urina e saliva sintéticas.....	48
Tabela 3 - Dados de desempenho analítico do eletrodo modificado.....	50
Tabela 4 - Determinação de DA em amostras de urina e saliva sintéticas usando o método voltamétrico proposto.	51
Tabela 5 - Comparação com sensores eletroquímicos na detecção de dopamina.....	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DA - Dopamina

TDAH - Transtorno de Déficit de Atenção/Hiperatividade

UV/Vis - Ultravioleta/Visível

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

MOFs - Redes Metal-Orgânicas (Metal-Organic Frameworks)

DNA - Ácido Desoxirribonucleico

MS - Espectrometria de Massas

NAc - Núcleo Accumbens

OMS - Organização Mundial da Saúde

EPA - Agência de Proteção Ambiental

BDC - Ácido 1,4-benzenodicarboxílico

NaOH - Hidróxido de Sódio

CoCl₂·6H₂O - Cloreto de Cobalto(II) Hexahidratado

PTFE - Politetrafluoretileno

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

ATR - Reflectância Total Atenuada

XRD - Difração de Raios X

CuK α - Radiação Cu K-alpha

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

TGA - Análise Termogravimétrica

JSM6510LV - Modelo de Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL, Japão)

CPE - Eletrodo de Pasta de Carbono

[Co(BDC)]_n - Rede Metal-Orgânica baseada em Cobalto e Ácido 1,4-benzenodicarboxílico

KCl - Cloreto de Potássio

Fe(CN)₆^{3-/4-} - Par redox do ferricianeto/ferrocianeto

CV - Voltametria Cíclica

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

pH - Potencial Hidrogeniônico

DPV - Voltametria de Pulso Diferencial

SWV - Voltametria de Onda Quadrada

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

s_b - Desvio Padrão das Medições em Branco

m - Sensibilidade Analítica (Inclinação da Curva Analítica)

LFX - Levofloxacino

AgVO₃ – Vanadato de Prata

N@rGO – Óxido de Grafeno

GCE - Eletrodo de carbono de vidro

TiO₂ - Dióxido de titânio

HCy – Homocisteína

Pt-Ag@Cu-BDC - Estrutura metal-orgânica de cobre acoplada a nanopartículas de prata (Ag) e platina (Pt)

MIP/AuNPs/Fe-MOF - Polímero de impressão molecular (MIP) combinado com nanopartículas de ouro (AuNPs) e um MOF de ferro (Fe-MOF));

La-MOF@C₆₀/β-CD - MOF de lantânio (La-MOF) modificado com fullereno C₆₀ e β-ciclodextrina (β-CD);

Ni-MOF@COFTAPB-DVA - MOF de níquel (Ni-MOF) funcionalizada com rede covalente orgânica (COF) derivada de TAPB-DVA (1,3,5)

Cu-MOF - MOF de cobre (Cu)

Ni-Co-MOF/MWCNT - MOF bimetálico de níquel e cobalto (Ni-Co-MOF) combinado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)

Bi-MOF - MOF de bismuto (Bi)

Fe₃O₄@Au/MOF - Nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ e ouro (Au) e MOF

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 Sensores Eletroquímicos	17
2.2 Seletividade dos Sensores Eletroquímicos	19
2.3 Redes Metalorgânicas (MOFs)	20
2.3.1 Processo de Síntese das Redes Metalorgânicas	22
2.3.2. Tipos de Ligantes Usados na Síntese de MOFs	24
2.4. Detecção de Neurotransmissores e Relevância em Distúrbios Neurológicos	26
2.5. Farmacodependência: Mecanismos e Implicações	28
3. OBJETIVOS	29
3.1. Objetivo Geral	29
3.2. Objetivos Específicos	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Produtos Químicos e Materiais	29
4.2. Síntese da Rede Metalorgânica [Co(BDC)] _n	30
4.3. Caracterização de [Co(BDC)] _n	31
4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)	31
4.3.2 Difração de Raio X (DRX)	31
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
4.4. Preparação do Eletrodo Modificado	32
4.5. Preparação de Urina e Saliva Sintéticas	32
4.6. Otimização dos Parâmetros para Detecção Eletroquímica de Dopamina	33
4.6.1. Porcentagem do Material Modificador no Eletrodo	33
4.6.2. Efeito do pH do Eletrólito Suporte	33
4.6.3. Parâmetros da Técnica Escolhida	33
4.7. Medidas Eletroquímicas	34
4.8. Desempenho Analítico	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. Síntese e Caracterização de [Co(BDC)] _n	35
5.2. Caracterização Eletroquímica de CPE e [Co(BDC)] _n /CPE	38
5.3. Comportamento Eletroquímico da Dopamina no Eletrodo Modificado ([Co(BDC)] _n /CPE)	41
5.4. Otimização	44

5.4.1. Porcentagem do Modificador.....	44
5.4.2. Efeito do pH.....	45
5.4.3. Técnica de Voltametria Pulsada	46
5.5. Estudo de Interferência	48
5.6. Desempenho Analítico.....	49
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

As técnicas eletroquímicas têm se consolidado como ferramentas analíticas poderosas devido à sua alta sensibilidade, baixo custo, rapidez e possibilidade de miniaturização, permitindo aplicações em análises ambientais, biomédicas e industriais (Raza *et al.*, 2024). Sua versatilidade decorre da capacidade de controlar reações eletródicas por meio da modificação da interface eletrodo-solução e da seleção criteriosa do potencial aplicado à célula eletroquímica (Ferretti *et al.*, 2025).

Dentre os avanços recentes, destaca-se o desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em eletrodos modificados com estruturas metal-orgânicas (MOFs) (Wu *et al.*, 2025). Os MOFs são materiais híbridos formados por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, resultando em estruturas altamente porosas, com elevada área superficial e capacidade de adsorção seletiva (Abed, Sabouni e Ghommam, 2024). Essas propriedades fazem dos MOFs candidatos promissores para aplicações em sensores eletroquímicos, uma vez que podem melhorar a transferência de carga, aumentar a seletividade e favorecer a interação com analitos de interesse (Zhao *et al.*, 2024).

A modificação de eletrodos com MOFs tem demonstrado grande potencial para o desenvolvimento de sensores de alto desempenho, permitindo a detecção precisa de biomoléculas, fármacos, e contaminantes ambientais (Huang *et al.*, 2024). A combinação dos MOFs com a interface eletroquímica possibilita a amplificação do sinal analítico e a melhoria na seletividade do sensor, tornando-os ferramentas importantes para a química analítica moderna (Lan *et al.*, 2025; Wen, Yang e Zhao, 2025). Além disso, esse tipo de estrutura permite um design de materiais específicos para detecção de substâncias de interesse, como fármacos, contaminantes, metais tóxicos, com sensibilidade aprimorada e menor custo.

Neste contexto, este trabalho investiga o desenvolvimento e a aplicação de um sensor eletroquímico modificado com MOF de cobalto (Co) para a detecção de dopamina (DA) em amostras de urina e saliva. A proposta visa explorar as potencialidades desses materiais na melhoria da resposta analítica, demonstrando sua aplicabilidade em análises (bio)analíticas sensíveis, acessíveis e de fácil manuseio, democratizando o seu uso.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos são dispositivos analíticos amplamente usados devido à sua alta sensibilidade, seletividade e resposta rápida, podendo ser aplicados em diversas áreas, tais como diagnóstico clínico, monitoramento ambiental, e controle de qualidade em indústrias farmacêuticas e alimentícias (Vilasó-Cadre *et al.*, 2025). A sua principal função é converter informações químicas, resultantes das interações entre o analito e o sensor, em sinais elétricos mensuráveis, como corrente, potencial ou condutância. Esses sinais apresentam uma correlação direta com a concentração da substância de interesse, permitindo a sua quantificação (Aidli *et al.*, 2025).

Esses sistemas são comumente compostos por três componentes principais: (i) o eletrodo de trabalho, que atua como o elemento sensor e é responsável pela interação direta com o analito; (ii) o eletrodo de referência, que fornece um potencial estável e conhecido, garantindo reprodutibilidade e precisão nas medições; e o (iii) contraeletrodo, que completa o circuito elétrico e facilita a passagem de corrente no sistema eletroquímico (Aidli *et al.*, 2025). O eletrodo de trabalho é o elemento central do sensor, e sua superfície pode ser modificada com materiais estratégicos, como MOFs, polímeros condutores, ou nanopartículas metálicas e filmes de carbono, melhorando a seletividade, a sensibilidade e estabilidade do dispositivo (Aydoğdu Tığ *et al.*, 2025; Karadurmus e Erturk, 2025). Essas modificações promovem uma melhor interação com o analito, ampliando a resposta eletroquímica e permitindo a detecção de substâncias em níveis traços, o que é essencial para aplicações em áreas como diagnóstico clínico (Uma e Shobana, 2023), segurança alimentar (Awlqadr *et al.*, 2025) e monitoramento ambiental (Ha *et al.*, 2025). Por exemplo, Mani & Anirudhan (Mani e Anirudhan, 2025) reportou o desenvolvimento de um novo sensor eletroquímico livre de interferência para detecção de homocisteína (HCy) com base em um polímero impresso molecularmente (MIP) com nanocelulose (NC) e dióxido de titânio (TiO₂) incorporado à base de óxido de grafeno (GO). HCy é um aminoácido contendo enxofre e desempenha uma ampla gama de papéis nas funções celulares. O nível elevado de HCy em humanos leva ao derrame e aumenta a trombose, diabetes, lesão de células neuronais e câncer. HCy pode ser considerado um biomarcador preditivo potencial para muitas doenças, como a doença do coronavírus 2019. Portanto, há grande importância para a detecção rápida de HCy em pesquisas de ciências biológicas e diagnóstico clínico. Em outro estudo, Alagumalai *et al.* (Alagumalai *et al.*, 2025) reportou pela primeira vez um material nanocompósito portátil e de baixo custo, composto de vanadato de

prata/polipirrol/óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio (AgVO₃/Ppy/N@rGO) para detecção de levofloxacin (LFX). Essa modificação estrutural aumentou a área da superfície e facilitou uma melhor transferência de elétrons, contribuindo para um melhor desempenho eletroquímico para detecção de LFX. O eletrodo modificado, AgVO₃/Ppy/N@rGO/GCE, exibiu excelente seletividade mesmo na presença de outras co-interferências, e tem duas faixas de determinação linear mais amplas de 0,5 µmol L⁻¹ - 81,5 µmol L⁻¹ e 96,5 µmol L⁻¹ - 1731,5 µmol L⁻¹ de LFX, com um limite de detecção (LOD) de 0,0027 µmol L⁻¹ (S/N=3) e sensibilidade de 240,835 µA µmol L⁻¹ cm⁻². Além disso, a eficácia dos sensores foi examinada pela análise de LFX em fluidos humanos e amostras de água, alcançando precisão e recuperação satisfatórias.

Dependendo do princípio de detecção do analito, os sensores eletroquímicos podem ser classificados em diferentes tipos, como amperométricos, potenciométricos, condutométricos e voltamétricos, (Aydoğdu Tığ *et al.*, 2025; Karadurmus e Erturk, 2025). Em cada um desses tipos, os mecanismos de interação analito-sensor desempenham um papel essencial na eficiência e a seletividade do dispositivo, influenciando diretamente a geração do sinal de resposta.

Os mecanismos de interação entre o analisador e o sensor eletroquímico são fundamentais para a eficiência e seletividade do dispositivo. Essas interações podem envolver processos redox, adsorção, difusão e camada molecular na superfície do eletrodo (Öztürk Doğan e Albayrak, 2023). Em sensores amperométricos, por exemplo, o analito sofre uma ocorrência de oxidação ou redução na superfície do eletrodo, gerando uma corrente proporcional à sua concentração. Já em sensores potenciométricos, a interação ocorre por meio do equilíbrio de íons na interface, resultando em uma mudança de potencial. A adsorção de moléculas específicas em eletrodos modificados, muitas vezes promovidas por materiais como nanopartículas, MOFs ou polímeros condutores, pode amplificar o sinal e aumentar a sensibilidade (Ghanam *et al.*, 2023).

Os sensores eletroquímicos apresentam vantagens significativas quando comparados a outras técnicas analíticas, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de massas (MS) e espectroscopia UV-Vis (Karim *et al.*, 2024). Embora essas técnicas convencionais ofereçam alta precisão e sensibilidade, os sensores eletroquímicos se destacam por sua simplicidade, custo relativamente baixo, portabilidade e rapidez na análise. Além disso, os sensores eletroquímicos demandam menos tempo no preparo das amostras e utilizam volumes menores de reagentes, tornando-os mais sustentáveis e adequados para aplicações *in situ* que envolvem um único analito (Li, Zhang e Li, 2025; Zouaoui *et al.*, 2025).

Apesar disso, as técnicas convencionais ainda são extremamente empregadas em análises mais complexas, onde a identificação de múltiplos compostos ou a caracterização específica do analito é essencial. Por outro lado, os sensores eletroquímicos, quando combinados com materiais funcionais (MOFs, polímeros condutores e outros) demonstram alta sensibilidade e seletividade equiparáveis às técnicas analíticas avançadas. Essa sinergia é especialmente vantajosa para detecção de fármacos e biomoléculas, permitindo análises mais rápidas, acessíveis e eficazes, mesmo em matrizes complexas. Essas características evidenciam o papel complementar dos sensores eletroquímicos e reforçam seu potencial como alternativa viável para análises (bio)analíticas (Jalalvand e Karami, 2025).

2.2 Seletividade dos Sensores Eletroquímicos

A seletividade é uma das características mais importantes para o desempenho de sensores eletroquímicos, especialmente quando se trata da detecção de análises específicas em matrizes complexas (Veerapandi *et al.*, 2025). A capacidade de um sensor eletroquímico distinguir um analito alvo de outros compostos presentes na amostra é essencial para garantir resultados precisos e confiáveis.

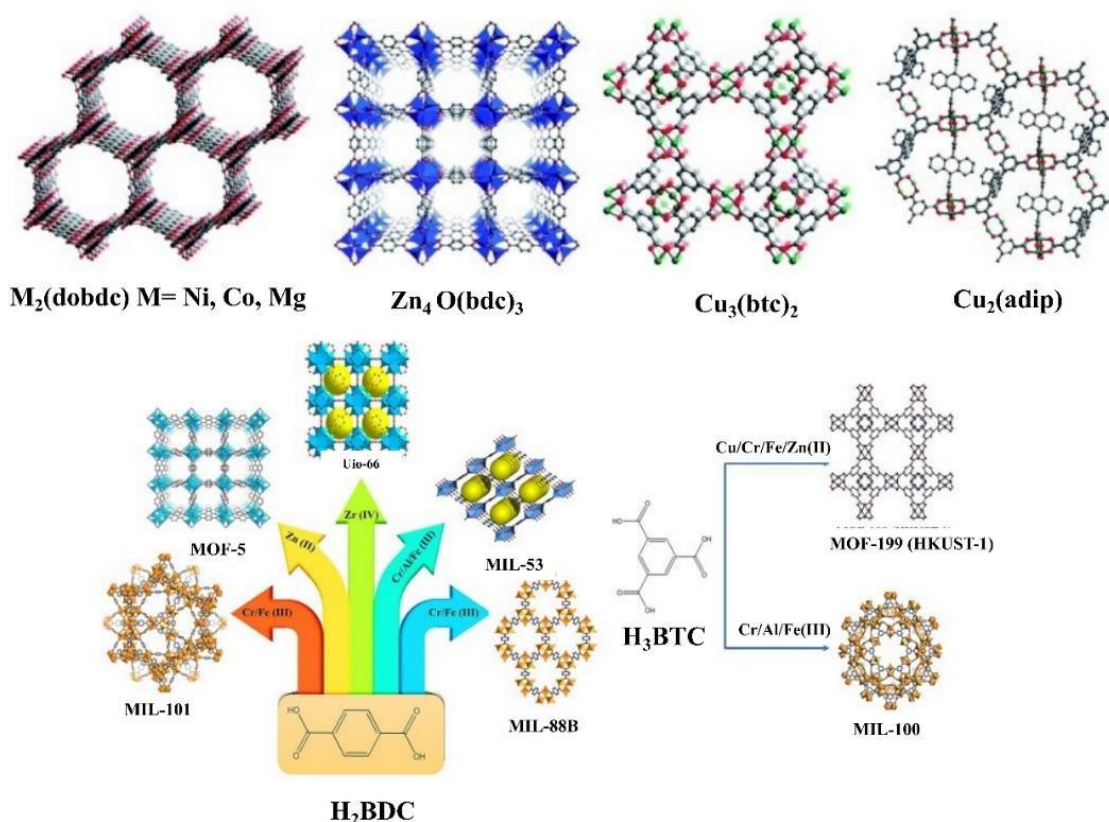
A modificação da superfície do eletrodo é uma das abordagens mais eficazes para melhorar a seletividade dos sensores eletroquímicos (Olsen e Stradiotto, 2025). A escolha da técnica eletroquímica também desempenha um papel importante na seletividade do sensor. Técnicas como amperometria, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica são frequentemente usadas para monitorar analitos de interesse (Ghanam *et al.*, 2023).

Na área médica, sensores eletroquímicos são usados para detecção de biomarcadores específicos em fluidos biológicos, como sangue, urina e saliva (Alahmad *et al.*, 2025). A seletividade dos sensores é essencial para garantir que o biomarcador alvo seja detectado de forma precisa, sem interferência de outras substâncias presentes na amostra, o que é particularmente importante em exames de diagnóstico rápido, como testes de glicose, colesterol, ou monitoramento de doenças (Bruckschlegel *et al.*, 2025).

2.3 Redes Metalorgânicas (MOFs)

As redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *Metal-Organic Framework*) são uma classe de materiais híbridos constituídos pela coordenação de íons metálicos ou *clusters* metálicos à ligantes orgânicos, formando uma estrutura tridimensional altamente ordenada e porosa (Jesus, de, Sousa Pereira, de e Ribeiro, 2024) (**Figura 1**).

Figura 1 - Ilustração de estruturas supramoleculares de MOFs



Fonte: Adaptado de (Jesus, de, Sousa Pereira, de e Ribeiro, 2024)

A principal característica dos MOFs é sua capacidade de criar redes cristalinas com grandes áreas superficiais e de alta porosidade, o que os torna extremamente abrangentes para uma variedade de aplicações (Chen *et al.*, 2025). Essa combinação única de componentes inorgânicos e orgânicos proporciona aos MOFs uma flexibilidade estrutural notável, permitindo que suas propriedades sejam moduladas de acordo com as necessidades específicas de cada análise (Zhang *et al.*, 2015, 2024).

O desenvolvimento dos MOFs teve início no final do século XX, com os primeiros exemplares sendo descritos nos anos 90. Nessa época, avanços na síntese desses materiais possibilitaram a obtenção de redes complexas, caracterizadas por elevada estabilidade e alta

capacidade de interação química (Krishna Mitra e Chakraborty, 2025). Desde então, os MOFs têm atraído grande atenção devido ao seu potencial em diversas áreas, incluindo, sensores eletroquímicos (Yuan, F. *et al.*, 2025; Zhong *et al.*, 2025).

Devido à sua estrutura altamente porosa e ajustável, que oferece uma grande área superficial e sítios ativos para interações específicas com analitos, a condutividade dos MOFs pode ser aprimorada por meio de modificações estruturais ou pela incorporação de condutores de nanomateriais, como grafeno ou nanopartículas metálicas, ampliando sua eficiência na transdução de sinais (Raje *et al.*, 2022).

Nos últimos anos, os MOFs têm sido amplamente explorados na detecção de diversas substâncias, incluindo neurotransmissores (Huang *et al.*, 2025), fármacos (Dwitya *et al.*, 2025), metais pesados (Aziz *et al.*, 2025) e compostos orgânicos (Missaoui *et al.*, 2025). Sua alta eficiência, tem sido demonstrada mesmo em matrizes complexas, como amostras biológicas e ambientais (Hou *et al.*, 2022). A **Tabela 1** apresenta algumas aplicações, empregando sensores eletroquímicos modificados com MOF, destacando o seu desempenho e potencial em diagnósticos clínicos.

Tabela 1 - Exemplos de sensores eletroquímicos modificados com MOFs

MOF*	Analito	Método eletroquímico	LOD**	Referência
Pt-Ag@Cu-BDC	Imidacloprido	CV e EIS	1,5 nM	(Hasani <i>et al.</i> , 2025)
MIP/AuNPs/Fe-MOF	H α SS e H(α + β)SS	CV, DPV e EIS	0,206 μ M	(Yang <i>et al.</i> , 2025)
La-MOF@C ₆₀ / β -CD	Diclorofeno (Dcp)	CV, DPV e EIS	11,6 nM	(Xie <i>et al.</i> , 2025)
Ni-MOF@COFTAPB-DVA	Dopamina	CV e DPV	0,041 μ M	(Xiong <i>et al.</i> , 2025)
Cu-MOF	Hg ²⁺	DPV	6,82 nM	(Bai <i>et al.</i> , 2025)
Ni-Co-MOF/MWCNT	L -cisteína e triptofano	CV, DPV e Cronoamperometria	0,015 μ M	(Zaimbashi, Salarizadeh e Askari, 2025)

Bi-MOF	Cd (II)	CV, DPSV e EIS	0,07 ng/mL	(Deng <i>et al.</i> , 2024)
Fe ₃ O ₄ @Au/MOF	Nitrito (NO ₂ ⁻)	CV, DPV e EIS	0,532 µM	(Guan <i>et al.</i> , 2024)

*Estrutura metalorgânica; ** Limite de detecção; CV: Voltametria cíclica; DPV: Voltametria de Pulso Diferencial; EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica; DPSV: Voltametria de Redissolução por Pulso Diferencial; Pt-Ag@Cu-BDC (estrutura metal-orgânica de cobre acoplada a nanopartículas de prata (Ag) e platina (Pt)); MIP/AuNPs/Fe-MOF (Polímero de impressão molecular (MIP) combinado com nanopartículas de ouro (AuNPs) e um **MOF de ferro (Fe-MOF)); La-MOF@C₆₀/β-CD (MOF de lantânio (La-MOF) modificado com fullereno C₆₀ e β-ciclodextrina (β-CD)); Ni-MOF@COFTAPB-DVA (MOF de níquel (Ni-MOF) funcionalizada com rede covalente orgânica (COF) derivada de TAPB-DVA (1,3,5)); Cu-MOF (MOF de cobre (Cu)); Ni-Co-MOF/MWCNT (MOF bimetalico de níquel e cobalto (Ni-Co-MOF) combinado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)); Bi-MOF (MOF de bismuto (Bi)); Fe₃O₄@Au/MOF (Nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ e ouro (Au) e MOF).

2.3.1 Processo de Síntese das Redes Metalorgânicas

As propriedades funcionais e estruturais dos materiais resultantes em MOFs são influenciadas pelos métodos de síntese e condições empregadas (Gatou *et al.*, 2023). O composto híbrido pode ser preparado usando dois métodos sintéticos: (i) reação em fase sólida e (ii) reação em solução.

A síntese em estado sólido normalmente requer altas temperaturas para superar os desafios associados ao transporte de reagentes para os locais de reação (Szymanski *et al.*, 2023). As temperaturas elevadas em reações em fase sólida também facilitam a formação de fases termodinamicamente favorecidas no sistema. Este método é comumente empregado para a preparação de óxidos em estado sólido (Choolaei, Vostakola e Horri, 2023; Szymanski *et al.*, 2023). Em contraste, as reações de solução ocorrem em temperaturas mais baixas, uma vez que o transporte de reagentes é mais fácil na fase líquida em comparação com os sólidos.

Uma variedade de métodos de síntese é empregada na criação de MOF para diferentes aplicações, com destaque para: (i) solvotérmico/hidrotérmico (McKinstry *et al.*, 2016), (ii) eletroquímica (Liu *et al.*, 2021), (iii) micro-ondas (Thomas-Hillman *et al.*, 2018), e (iv) técnicas baseadas em ondas ultrassônicas (Taghipour *et al.*, 2022). De maneira geral, cada método oferece vantagens e aplicações únicas na síntese de MOFs.

A síntese solvotérmica é uma das abordagens mais comuns e envolve a reação de precursores metálicos e ligantes orgânicos em um solvente sob condições controladas de temperatura e pressão. Esse processo ocorre, geralmente, em um reator fechado, permitindo a formação de estruturas cristalina altamente organizada (Ansari *et al.*, 2025). Esse método

apresenta a vantagem de permitir um controle preciso sobre a estrutura e a morfologia dos MOFs, além de possibilitar a modulação de suas propriedades por meio da seleção de diferentes solventes. Isso torna a síntese solvotérmica uma técnica versátil, podendo ser adaptada para a produção em grande escala de materiais de elevada pureza e propriedades ajustáveis às necessidades de cada aplicação (Luo *et al.*, 2025). Yan *et al.* (Yan *et al.*, 2024) reportou a síntese de uma série de estruturas bimetalicas-orgânicas ($\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{-BTC}$) foram preparadas via método solvotérmico usando ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico como ligante orgânico. Foi observado que a medida que x aumenta, a morfologia evolui gradualmente de micro-bastões para microesferas com diâmetro de cerca de 2–3 μm , entre as quais $\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}\text{-BTC}$ exibe o melhor desempenho de luminescência sob excitação a 295 nm.

Já Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2024) descreveu uma MOF bimetalica de Cu–Fe foi simplesmente sintetizada usando métodos solvotérmicos de um único recipiente e empregada para ativar peroximonossulfato (PMS) e degradar poluentes orgânicos na água. O Cu–Fe-MOF/PMS exibiu excelentes eficiências de degradação (mais de 95% em 30 min) para uma variedade de poluentes, incluindo fenol, bisfenol A, 2,4-diclorofenol, azul de metila, rodamina B, tetraciclina e sulfametoxazol. A eficiência de degradação foi impactada por dosagens de Cu–Fe-MOF, concentrações de PMS, temperatura de reação, pH da solução e espécies aniônicas.

Outra rota sintética amplamente utilizada é a sonoquímica. Esse processo emprega ultrassons para induzir cavitações no solvente, o que cria condições de alta pressão e temperatura, facilitando a nucleação e o crescimento dos MOFs. Essa rota se destaca por proporcionar reações rápidas, resultando em um processo eficiente que pode ser realizado em menor tempo. Além disso, a síntese sonoquímica requer uma quantidade reduzida de solvente, o que contribui para a sustentabilidade do processo, e permite a produção de MOFs com morfologias únicas (Chatterjee, Rahaman e Alam, 2024). Por exemplo, Ismail *et al.* (Ismail *et al.*, 2024) produziu uma estrutura orgânica à base de zinco usando um método sonoquímico rápido, econômico e ecologicamente correto. O MOF foi produzido usando um íon metálico central de zinco coordenado a um ligante dicarboxilato de 1,3-benzeno (BDC) e foi empregado para produzir um sensor eletroquímico na detecção de paracetamol (PA). O eletrodo GC/Zn-MOF modificado exibiu um LOD de 0,104 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com uma faixa de detecção linear de 1–50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para PA em uma solução tampão de fosfato (PBS), usando uma técnica de voltametria de pulso diferencial. Além disso, o eletrodo Zn-MOF modificado exibiu capacidade anti-interferência na presença de diferentes espécies. O eletrodo GC/Zn-MOF modificado mostrou

ser simples, confiável e prático, com potencial promissor para aplicação como um sensor de PA.

No entanto, embora o método sonoquímico seja uma abordagem sustentável, sua principal limitação reside na reprodutibilidade da síntese, o que pode impactar as propriedades do MOF obtido.

Outra estratégia amplamente empregada para a síntese de MOFs é o método baseado nas técnicas eletroquímicas. Esse método envolve reações de oxidação ou redução de precursores metálicos em uma célula eletroquímica, utilizando uma corrente elétrica controlada para formar os MOFs. A vantagem dessa estratégia reside no controle preciso sobre a estrutura e o tamanho das partículas, sendo possível realizar a síntese em condições mais amenas, como à temperatura ambiente. Além disso, a síntese eletroquímica pode ser vantajosa para a fabricação de MOFs em dispositivos eletrônicos ou sensores, dado seu potencial de integração com esses sistemas (Yi *et al.*, 2021). Cao *et al.* (Cao *et al.*, 2025) descreveu a síntese eletroquímica de Zn-MOFs/NF para eletrossorção eficiente de corantes orgânicos. Os mecanismos de adsorção, identificados por meio de dados experimentais e caracterização do material, incluíram interações π - π , interações eletrostáticas, preenchimento de poros e ligação de hidrogênio, que foram influenciados pelas características estruturais dos Zn-MOFs.

Finalmente, a síntese mecanoquímica é uma abordagem que utiliza a moagem de precursores metálicos e ligantes em um moinho de bolas ou outro dispositivo mecânico. Esse processo não requer solventes nem altas temperaturas, tornando-o uma opção simples e sustentável (Geng *et al.*, 2024). No entanto, essa abordagem apresenta algumas desvantagens que incluem baixo controle sobre a cristalinidade e dificuldade na reprodutibilidade (Kaur *et al.*, 2023)

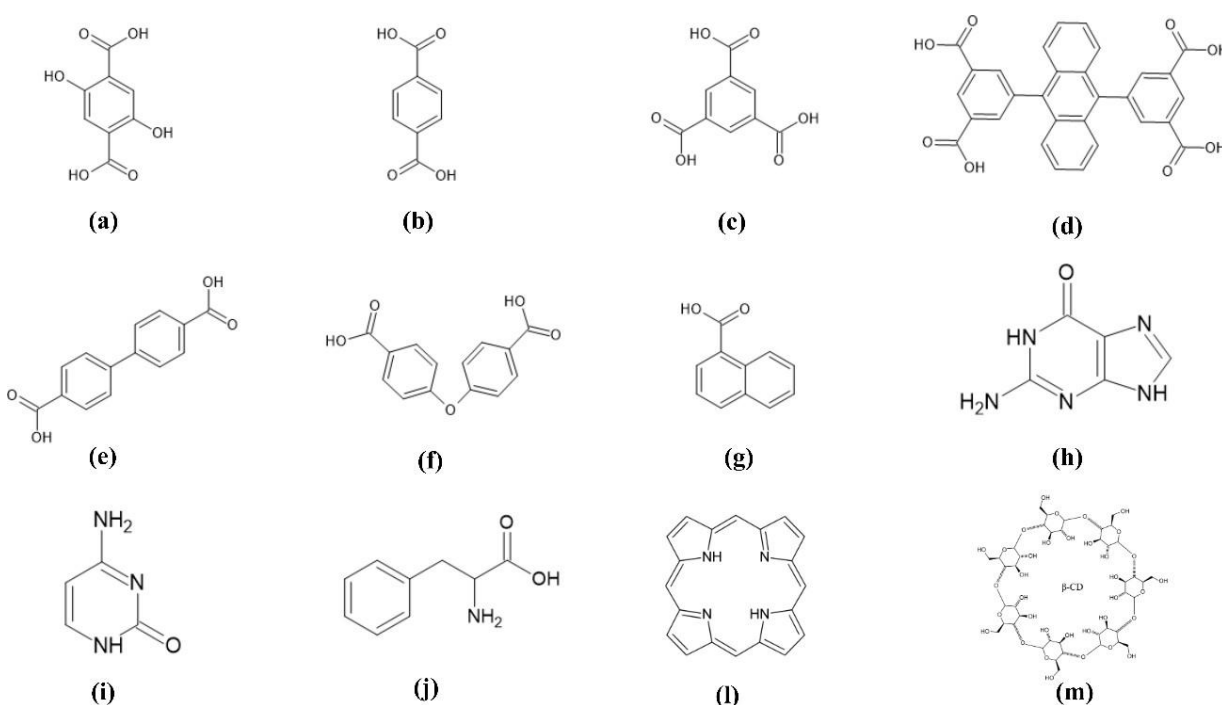
De maneira geral, cada uma dessas rotas sintéticas apresenta vantagens que podem ser exploradas dependendo das propriedades desejadas para o MOF e da aplicação final. Para este trabalho, considerando as suas vantagens, a rota sintética solvotérmica foi empregada para a obtenção do MOF desejado.

2.3.2. Tipos de Ligantes Usados na Síntese de MOFs

Moléculas que possuem múltiplos locais de coordenação e grupos funcionais oferecem diversidade e flexibilidade significativas no design e síntese de MOFs (Kim *et al.*, 2021). Neste cenário, ligantes orgânicos aromáticos são frequentemente empregados na síntese de MOFs para produzir produtos altamente cristalinos (Kim *et al.*, 2021; Wang, Wang e Ding, 2020).

Muitos MOFs flexíveis consistem em ligantes planares bidimensionais (2D), como benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC) e benzeno-1,3,5-tricarboxilato (BTC) (Jesus, de, Sousa Pereira, de e Ribeiro, 2024). Esses ligantes podem girar dentro da estrutura. No entanto, a depender da aplicação, a orientação do ligante se torna crítica, pois pode causar mudanças estruturais que afetam o tamanho do poro, a abertura e a geometria geral. A **Figura 2** apresenta a estrutura química dos principais ligantes orgânicos, empregados na síntese de MOFs.

Figura 2 - Estruturas químicas dos ligantes orgânicos empregados na síntese de diferentes MOFs. (A) Ácido 2,5-di-hidroxitereftálico; (B) Ácido 1,4-benzenodicarboxílico; (C) Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico; (D) Ácido 4,4'-(antraceno-9,10-dil)dibenzóico; (E) Ácido 4-(4-carboxifenil)benzóico; (F) 4,4'-dicarboxidifenil éter; (G) Ácido 1-naftoico; (H) Guanina; (I) Citosina; (J) L-fenilalanina; (L) Porfirinas; (M) β -ciclodextrina (β -CD).



Fonte: Adaptado de (Jesus, de, Sousa Pereira, de e Ribeiro, 2024)

Nos últimos anos, tem havido uma exploração de novos ligantes para o desenvolvimento de bio-MOFs, que são MOFs com aplicações biomédicas (Wang, Wang e Ding, 2020). Esses bio-MOFs são sintetizados usando ligantes orgânicos derivados biologicamente, como porfirinas, aminoácidos e nucleobases. Os modos de coordenação únicos desses ligantes biológicos com centros metálicos dão origem a diversas estruturas e funcionalidades em bio-MOFs. Essa nova subclasse de MOFs também tem aberta novas oportunidades para aplicações (bio) analíticas.

2.4. Detecção de Neurotransmissores e Relevância em Distúrbios Neurológicos

Os neurotransmissores são essenciais para diversas funções vitais, tais como controle motor, regulação emocional, aprendizagem, memória, e homeostase corporal (Teleanu *et al.*, 2022). Entre os principais neurotransmissores com função primordial na regulação de reações químicas do cérebro, destaca-se a dopamina (DA) (Alizadeh Pahlavani, 2024). Ela está envolvida em respostas comportamentais, influenciando a percepção de recompensas e aversões, o que são essenciais para a adaptação e modulação de comportamentos (Kutlu *et al.*, 2021)(Lopez *et al.*, 2024). Essa substância, quando liberada em resposta a estímulos, desempenha uma função chave na manutenção de um equilíbrio saudável entre comportamentos compensatórios e repulsa (Jong, de *et al.*, 2019). Contudo, a disfunção ou desregulação dos sistemas de DA está associada a diversos distúrbios neurológicos e psiquiátricos, como Parkinson, depressão e esquizofrenia (Rantataro, Pascual e Laurila, 2024). Na Doença de Parkinson, por exemplo, a degeneração dos neurônios dopaminérgicos resulta em sérios problemas motores, enquanto no caso de esquizofrenia, níveis elevados de dopamina estão relacionados a sintomas psicóticos, como alucinações. Além disso, a deficiência de DA observada na depressão leva a sintomas como anedonia e apatia, comprometendo a qualidade de vida dos pacientes (Cheema *et al.*, 2024). Dessa forma, o monitoramento contínuo dos níveis de DA nas amostras biológicas torna-se fundamental, não só para diagnóstico precoce, mas também para o acompanhamento terapêutico e a personalização do tratamento.

As técnicas convencionais de detecção, como espectrometria de massas, HPLC-UV/Vis, espectroscopia UV/Vis embora altamente sensíveis, apresentam importantes limitações, que incluem complexidade operacional, mão de obra especializada, e longo tempo de análise. Essas limitações restringem sua aplicabilidade em ambientes clínicos e cenários de *point of care*, destacando a necessidade de desenvolver abordagens mais sensíveis e portáteis para detecção de DA (Jesus, de *et al.*, 2015; Jesus, De e Arruda, 2021; Souza Pessôa, de *et al.*, 2020).

A utilização de sensores eletroquímicos tem se mostrado uma solução promissora, oferecendo vantagens significativas quando comparadas às técnicas analíticas convencionais, incluindo, portabilidade (*point of care*), baixo custo e sensibilidade (Facure *et al.*, 2024). A combinação dos sensores eletroquímicos com MOFs permite a criação de dispositivos analíticos de alto desempenho, com grandes áreas superficiais e alta capacidade de adsorção seletiva, sendo essenciais para a detecção precisa e sensível de neurotransmissores como a DA em amostras biológicas.

Por exemplo, Yang *et al.* (Yang *et al.*, 2023) apresentaram um imunossensor eletroquímico sem utilização de marcadores empregando estruturas orgânicas de metal de sulfeto de estanho/níquel cobalto (SnS_2/NiCo MOFs) para detecção altamente sensível de cortisol. Este sensor exibiu uma faixa de detecção linear abrangendo de 100 fg mL^{-1} a 100 ng mL^{-1} e um baixo limite de detecção de 29 fg mL^{-1} , demonstrando precisão e praticidade satisfatórias. Além disso, sua aplicabilidade estendida para determinar os níveis de cortisol na saliva mostrou seu potencial para aplicações biomédicas. Além disso, Huang *et al.* (Huang *et al.*, 2020) relatou o desenvolvimento de um novo sensor eletroquímico usando Ce-Ni-MOF bimetálico para a detecção altamente sensível de bisfenol A (BPA). Esta pesquisa mostrou uma faixa dinâmica linear expandida para quantificação de BPA, variando de $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, e alcançando um limite de detecção de $7,8 \text{ nmol L}^{-1}$. Esses resultados sugerem fortemente o uso potencial dos MOFs na detecção de BPA em amostras complexas, destacando sua aplicabilidade em propostas analíticas. Além disso, os mesmos pesquisadores demonstraram a eficácia de um eletrodo modificado de estrutura metal-orgânica à base de Ni (Ni-MOF) para detecção eletroquímica de dopamina. No entanto, a adição de um líquido iônico ao sistema também foi avaliada. Como resultado, observou-se que o líquido iônico melhorou substancialmente as capacidades de detecção eletroquímica do eletrodo Ni-MOF modificado, resultando em uma faixa de detecção linear estendida de $0,2\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e um baixo limite de detecção de 60 nmol L^{-1} para DA. O eletrodo Ni-MOF modificado exibiu estabilidade e reprodutibilidade satisfatórias, sugerindo seu potencial como uma plataforma confiável em várias aplicações bioanalíticas. Em outro estudo, Tran *et al.* (Tran *et al.*, 2024) demonstraram a produção de uma nova plataforma construída usando uma técnica *in situ* para sintetizar simultaneamente sub-nano Zn-Co em MOF com um tamanho de dodecaedro de 150 nm , o material híbrido sub-nano Zn-Co-MOF mostrou excelentes resultados eletroquímicos na detecção de DA, com uma faixa linear de $0,01\text{--}300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e um LOD de $6,72 \text{ nmol L}^{-1}$.

Dando continuidade aos estudos exploratórios sobre o uso de MOFs em aplicações bioanalíticas, este trabalho teve como objetivo desenvolver um sensor eletroquímico baseado no composto de coordenação cobalto-benzenodicarboxilato, $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, para a detecção de DA em amostras de urina e saliva, contribuindo para a exploração de novas metodologias bioanalíticas para o diagnóstico de doenças neurológicas associadas a esse neurotransmissor.

2.5. Farmacodependência: Mecanismos e Implicações

A farmacodependência é uma condição crônica caracterizada pelo uso compulsivo de substâncias psicoativas, levando a alterações neuroquímicas que afetam o comportamento e a fisiologia do indivíduo (Kwan *et al.*, 2020). Diferente da dependência química geral, que engloba substâncias lícitas e ilícitas como álcool e drogas recreativas, a farmacodependência está relacionada ao uso prolongado e muitas vezes indevido de fármacos prescritos, como opioides, benzodiazepínicos e psicoestimulantes. Esses medicamentos, quando utilizados de forma inadequada, podem causar alterações neuroquímicas que afetam o comportamento, a cognição e a fisiologia do indivíduo, resultando em um quadro de tolerância e abstinência (Qiu *et al.*, 2025).

Dentre os principais neurotransmissores envolvidos nesse processo, a DA desempenha um papel central, especialmente no sistema de recompensa cerebral. Drogas como cocaína, anfetaminas e opioides promovem um aumento significativo da concentração de dopamina na fenda sináptica, resultando em reforço positivo e potencializando o ciclo de dependência (Lefoll, Goldberg e Sokoloff, 2005). Com o uso prolongado, ocorrem adaptações no sistema nervoso central que reduzem a sensibilidade aos níveis naturais de dopamina, exigindo quantidades cada vez maiores da substância para produzir os mesmos efeitos. Além disso, há evidências de que a exposição prolongada a substâncias psicoativas pode comprometer a função de outras vias neurais, incluindo os sistemas serotoninérgico e noradrenérgico, contribuindo para sintomas de depressão e ansiedade em usuários crônicos (Galaj, Newman e Xi, 2020; McNeilage *et al.*, 2024).

As implicações da farmacodependência vão além das alterações neuroquímicas, envolvendo também impactos sociais e clínicos significativos. Indivíduos dependentes frequentemente apresentam prejuízos na vida profissional e pessoal, além de maior vulnerabilidade a transtornos psiquiátricos, infecções e doenças cardiovasculares (Negus *et al.*, 2007).

Dessa forma a detecção de DA em fluidos biológicos, como urina e saliva, tem se mostrado uma estratégia promissora no monitoramento da farmacodependência. A análise pode auxiliar no diagnóstico e no acompanhamento de pacientes em tratamento, permitindo uma avaliação objetiva dos efeitos das drogas no organismo.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver um sensor eletroquímico baseado em MOF de cobalto (Co) para a determinação de dopamina em amostra biológica (saliva e urina).

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar um MOF, $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, utilizando Co como centro metálico e ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) como ligante orgânico;
- Caracterizar o $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ empregando difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TGA);
- Otimizar a modificação do eletrodo de pasta de carbono (CEP) com $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, visando a detecção de DA;
- Avaliar a sensibilidade do eletrodo modificado para a detecção de DA, investigando as condições experimentais ideais para a resposta eletroquímica;
- Realizar a quantificação da DA, utilizando o eletrodo modificado com $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, por meio de técnicas eletroanalíticas;
- Estudar a reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo modificado durante a detecção de DA e sua performance ao longo de diferentes ciclos de análise;
- Avaliar figuras de mérito (exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação) do método de detecção de DA, empregando o sensor eletroquímico modificado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Produtos Químicos e Materiais

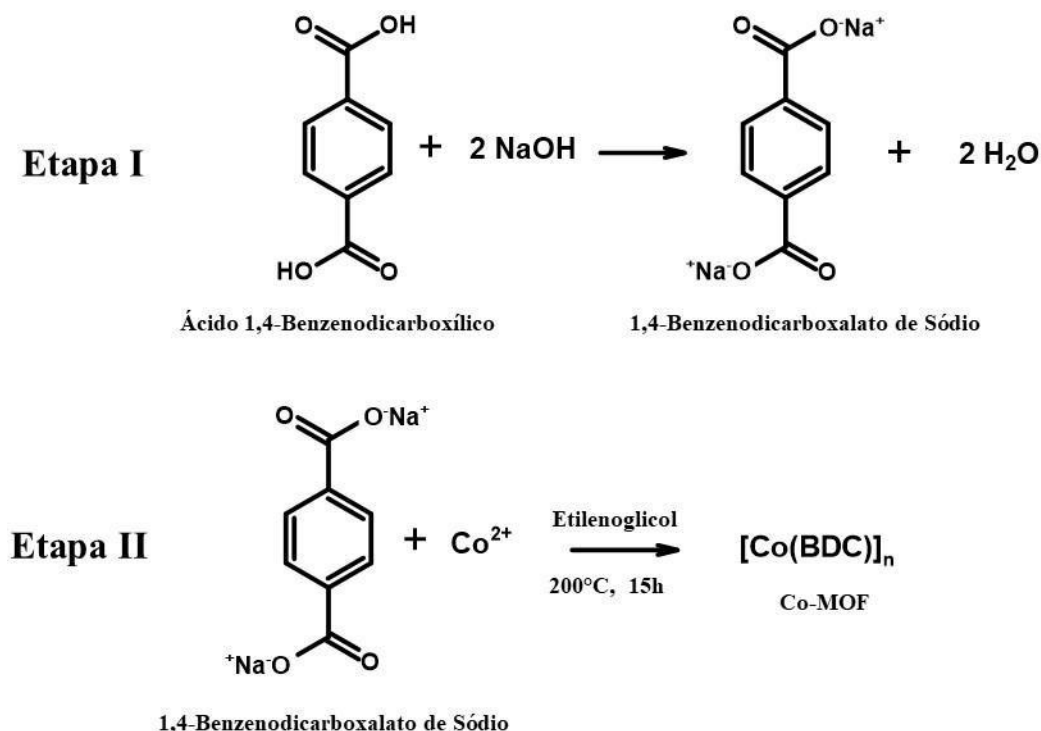
O cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido da Vetec (Brasil). O hidróxido de sódio (NaOH) da (Isofar, Brasil). O padrão de cloridrato de dopamina e o ácido

1,4-benzenodicarboxílico (BDC) foram adquiridos da (Sigma-Aldrich, Alemanha), e o pó de grafite foi adquirido da Scientific Exodus (Brasil). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,00 MΩ.cm) fornecida por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore®, Bedford, MA). Todos os outros reagentes químicos eram de grau analítico e utilizados conforme recebidos sem pureza adicional.

4.2. Síntese da Rede Metalorgânica [Co(BDC)]_n

Para a síntese de [Co(BDC)]_n, duas etapas foram realizadas conforme descrito por de Jesus et al. (Jesus, de *et al.*, 2017) . Primeiramente, foi realizada a desprotonação do BDC (**Figura 3, Etapa I**). Para isso, uma quantidade conhecida de BDC (5 mmol; 0,83 g) foi suspensa em 10,00 mL de água ultrapura e então uma solução de NaOH (8,00 mol L⁻¹) foi adicionada lentamente à solução, enquanto a mistura era agitada sob aquecimento a 60 °C. Posteriormente (**Figura 3, Etapa II**), 2,50 mmol (0,59 g) de CoCl₂· 6H₂O, foram adicionados lentamente na mistura anterior. O sistema foi mantido sob agitação mecânica constante por aproximadamente 15 min até a homogeneização completa. Em seguida, a mistura foi transferida para um recipiente de PTFE (Teflon) com capacidade de 25,00 mL. O recipiente de PTFE foi colocado dentro da cápsula de aço inoxidável da autoclave e submetido a uma estufa a 200 °C por 15 h. Depois disso, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente. O sedimento foi separado da solução por centrifugação por 10 min a 4000 rpm. O precipitado coletado foi lavado duas vezes com água ultrapura para remover os subprodutos da síntese, seguido por duas lavagens com etanol para eliminar resíduos de água e permitir que o material secasse mais rapidamente. Finalmente, o sedimento seco foi aquecido a 60 °C por 4h em uma estufa.

Figura 3 - Esquema ilustrando a formação de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ a partir do ligante (ácido 1,4-benzenodicarboxílico), usando o método solvotérmico.



Fonte: Adaptado de (Soares Ribeiro *et al.*, 2024)

4.3. Caracterização de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$

A caracterização de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ foi realizada usando técnicas específicas para verificar o sucesso da síntese de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$.

4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

A identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura foi realizada através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier equipada com um acessório ATR contendo um cristal de germânio modelo Agilent 660 FT-IR (Agilent, EUA). A faixa de monitoramento de 4000–400 cm⁻¹ foi usada para identificar grupos funcionais e confirmar a síntese bem-sucedida do material.

4.3.2 Difração de Raio X (DRX)

A estrutura cristalográfica e a pureza da fase foram determinadas usando difração de raios X de pó obtido à temperatura ambiente empregando um difratômetro Rigaku com geometria Bragg-Brentano em modo contínuo, abrangendo a faixa 2θ de 25 a 70° usando radiação CuKα.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície e a composição elementar do material foram examinadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDS, JSM6510LV). A aceleração de tensão variou de 0,3 kV a 30 kV.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar a estabilidade térmica do material e o comportamento de decomposição em uma faixa de temperatura. A estabilidade térmica foi avaliada usando um instrumento de Termogravimetria (PerkinElmer, EUA), aquecendo de 30 a 900 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

4.4. Preparação do Eletrodo Modificado

O eletrodo modificado proposto foi preparado de acordo com Dias et al. (Dias da Silva *et al.*, 2024). A preparação do eletrodo de pasta de carbono não modificado (CPE) foi realizada pela mistura de pó de grafite e óleo mineral em uma proporção de 80/20 (% m/m). Para os eletrodos modificados, a porcentagem de [Co(BDC)]_n variou de 15, 20, 25 e 30% (m/m), misturado com grafite e, em seguida, combinado com óleo mineral (20%, m/m). As misturas foram homogeneizadas em um pilão e almofariz por aproximadamente 20 min para obter uma pasta. Posteriormente, a pasta foi compactada em um tubo plástico cilíndrico equipado com uma haste de cobre para fornecer contato elétrico externo. Antes da análise eletroquímica, a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de papel A4.

4.5. Preparação de Urina e Saliva Sintéticas

Amostras sintéticas de urina e saliva foram preparadas de acordo com o método descrito por Dbira et al e Zuben et al. (Dbira *et al.*, 2015; Wrobel von Zuben *et al.*, 2023). Resumidamente, os seguintes reagentes foram adicionados à água ultrapura para atingir as concentrações indicadas para a preparação da amostra de urina: 1,0×10⁻² mol L⁻¹ CaCl₂, 2,0 × 10⁻² mol L⁻¹ KCl, 1,5 × 10⁻² mol L⁻¹ KH₂PO₄, 5,0×10⁻² mol L⁻¹ NaCl, 1,8×10⁻² mol L⁻¹ NH₄Cl e 1,8×10⁻² mol L⁻¹ ureia. Para a amostra de saliva, a composição incluiu 5,4×10⁻³ mol L⁻¹ de KCl, 5,4 × 10⁻³ mol L⁻¹ de CaCl₂, 4,2 × 10⁻³ mol L de Na₂HPO₄, 6,7 × 10⁻² mol L⁻¹ de ureia, 1,86×10⁻³ mol L⁻¹ de colesterol, 5,68 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ de ácido ascórbico,

$1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido láctico, $2,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido úrico e $4,44 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. As amostras de saliva e urina foram enriquecidas com DA em dois níveis de concentração, sendo 13,9 e 34,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a urina e 5,71 e 27 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a amostra de saliva para realizar o estudo de recuperação.

4.6. Otimização dos Parâmetros para Detecção Eletroquímica de Dopamina

A otimização das condições experimentais é essencial para garantir a máxima sensibilidade e seletividade do sensor eletroquímico modificado. Para tanto, diferentes parâmetros foram avaliados, incluindo (i) a porcentagem do material modificador no eletrodo, (ii) o pH da solução eletrolítica e (iii) parâmetros da técnica escolhida na determinação de dopamina (DA).

4.6.1. Porcentagem do Material Modificador no Eletrodo

A influência da proporção do material modificador no eletrodo de pasta de carbono CEP foi investigada, variando a concentração de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$. Foram preparadas diferentes formulações contendo 15, 20, 25 e 30% (m/m) de MOF-Co disperso na matriz de carbono e óleo mineral. As respostas eletroquímicas obtidas foram comparadas para determinar a composição que proporcionasse maior corrente de pico e melhor relação sinal/ruído.

4.6.2. Efeito do pH do Eletrólito Suporte

O pH da solução eletrolítica desempenha um papel fundamental na estabilidade e no mecanismo de oxidação da DA. Para otimizar esse parâmetro, foi utilizada uma solução de tampão fosfato com pH variando entre 4,0, 6,0, 7,0 e 8,0. A resposta eletroquímica foi avaliada para cada condição, permitindo a seleção do pH que resultasse em maior intensidade de corrente e melhor definição dos picos voltamétricos.

4.6.3. Parâmetros da Técnica Escolhida

A técnica escolhida para dar sequência aos estudos na determinação de dopamina influencia diretamente na cinética de reação e na seletividade do método. Assim, foram testados a Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) e Voltametria de Onda Quadrada (SWV), a fim de identificar a condição ideal para a oxidação da DA, minimizando interferências de outros compostos presentes na matriz biológica.

4.7. Medidas Eletroquímicas

Após a avaliação de cada parâmetro individualmente, a condição experimental otimizada foi definida com base na maior sensibilidade, reprodutibilidade e seletividade do sensor eletroquímico modificado para a detecção de DA. Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos usando o potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab® (modelo PGSTAT101) operado pelo *software* NOVA 2.1. As análises foram realizadas em um sistema de célula convencional de três eletrodos, usando Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência, uma espiral de platina como eletrodo auxiliar, e os eletrodos de trabalho compreenderam os eletrodos preparados (CPE e o modificado com [Co(BDC)]_n).

A caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados foi realizada por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) usando a sonda redox de ferricianeto/ferrocianeto. Assim, uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 5,0 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e K₄Fe(CN)₆ foi usada nas medições de CV e EIS. A CV foi realizada na janela de potencial de -0,4 a +0,9 V em diferentes taxas de varredura (faixa de 30–150 mV/s). Os ensaios de EIS foram conduzidos com as seguintes condições: potencial aplicado = potencial de meia onda do par redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, faixa de frequência = 100 kHz –100 mHz e amplitude = 10 mV.

A resposta eletroquímica do DA foi avaliada usando medidas de CV em uma faixa de potencial de 0,0 a +1,6 V, com uma velocidade de varredura de 50,0 mV/s. Além disso, o CV foi empregado para investigar a influência dos pHs 4,0, 6,0, 7,0 e 8,0 da solução tampão fosfato, usada como eletrólito de suporte, e o efeito da porcentagem do modificador [Co(BDC)]_n na composição do eletrodo. O volume da solução de tampão fosfato utilizado na célula foi de 6,9 mL no pH escolhido após a otimização.

4.8. Desempenho Analítico

Antes de construir as curvas analíticas, os parâmetros experimentais foram otimizados usando a Voltametria de Onda Quadrada (SWV), usando parâmetros padrões da técnica para obter um método analítico mais sensível. As curvas analíticas de 2,88–50,6 µmol L⁻¹ para determinar DA em tampão fosfato, 13,9–43,9 µmol L⁻¹ em urina sintética e 5,7–46,1 µmol L⁻¹ em saliva foram construídas usando SWV sob as condições otimizadas.

Parâmetros de desempenho analítico, incluindo intervalo de resposta linear, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e sensibilidade, foram registrados a partir das

respectivas curvas analíticas em tampão fosfato, urina sintética e saliva. O LOD e o LOQ foram calculados por meio das Equações 1 e 2, respectivamente (Kumaravel, 2022).

$$\text{LOD} = 3 \times S_b/m \quad (1) \quad \text{LOQ} = 10 \times S_b/m \quad (2)$$

onde “ S_b ” representa o desvio padrão das medições em branco ($n = 10$), enquanto “ m ” é a sensibilidade analítica (inclinação obtida da curva analítica).

Estudos de recuperação foram conduzidos usando amostras sintéticas de urina e saliva enriquecidas com soluções de DA em dois níveis de concentração, 13,9 e 34,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em urina sintética e 5,71 e 27,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para avaliar a aplicabilidade de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$. As concentrações de DA foram medidas em triplicata, e os resultados de recuperação foram obtidos. A taxa de recuperação foi calculada usando a Equação 3.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (3)$$

onde C final é a concentração de DA detectada e C inicial é a concentração adicionada.

Além disso, para avaliar o comportamento do eletrodo modificado na presença de interferentes, voltamogramas de onda quadrada para DA foram registrados tanto na ausência quanto na presença de interferentes, como ácido ascórbico, ácido úrico, ureia e glicose. O erro para o sinal analítico (corrente de pico) foi calculado usando a Equação 4.

$$\text{Erro (\%)} = \left(\frac{S_{\text{presença}} - S_{\text{ausência}}}{S_{\text{ausência}}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

onde a presença de S representa o sinal de DA na presença de interferentes, e a ausência de S é o sinal de DA na ausência de interferentes.

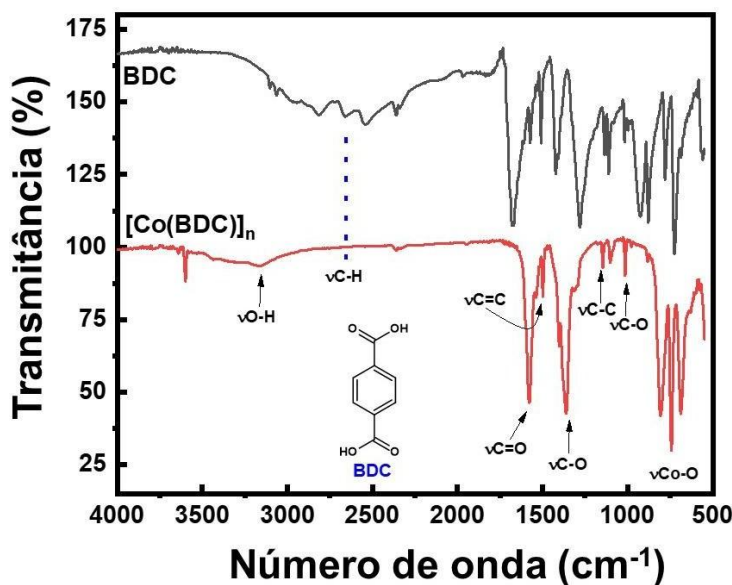
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese e Caracterização de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$

O $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ foi sintetizado por meio de uma síntese conduzida em duas etapas (**Figura 3**). Inicialmente (**Etapa I**), o grupo funcional COOH do ligante BDC foi desprotonado usando uma solução concentrada para permitir a coordenação do ligante com o íon Co^{2+} (**Etapa II**). Posteriormente, o crescimento do cristal ocorreu por meio de uma reação solvotérmica por 15 h a 200 °C, resultando na formação de um sólido branco.

Após a síntese do MOF, a espectroscopia FT-IR foi empregada para verificar o sucesso da síntese e analisar a estrutura molecular do material sintetizado. O espectro infravermelho de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ é apresentado na **Figura 4**, mostrando picos de absorção dentro da faixa de número de onda de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

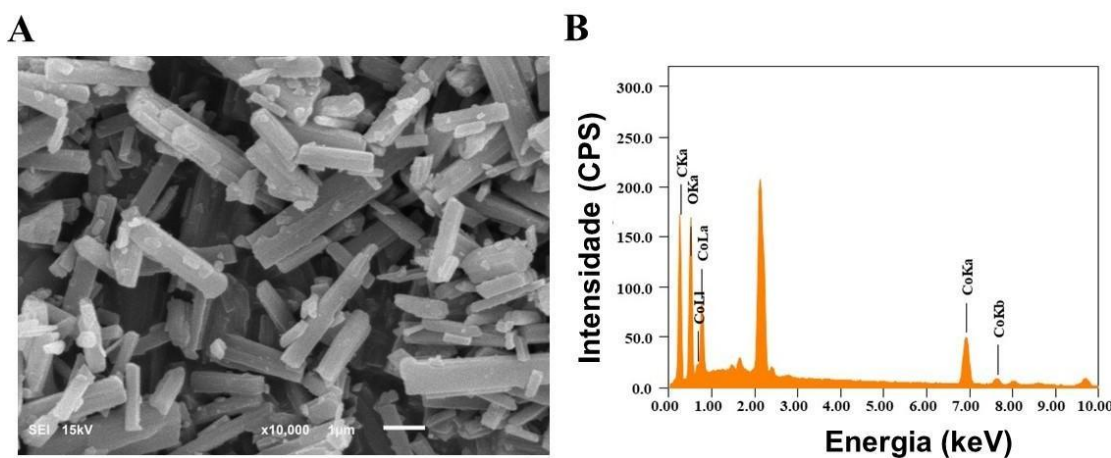
Figura 4 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$



As mudanças significativas observadas e as bandas de absorção na faixa de 500 cm^{-1} – 800 cm^{-1} provavelmente se originam dos modos de alongamento e flexão das ligações Co-O. Picos de absorção proeminentes detectados em 1376 , 1442 e 1647 cm^{-1} correspondem aos modos de alongamento de CO, C=C e C=O, respectivamente (Tripathy, Samantara e Behera, 2019). Além disso, o aparecimento de picos em 1104 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} está associado a vibrações de alongamento das ligações CO e CC, respectivamente. A banda larga observada em 3400 cm^{-1} pode ser atribuída à água absorvida pela superfície e aos grupos hidroxila presentes na estrutura $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ (Jesus, de *et al.*, 2023).

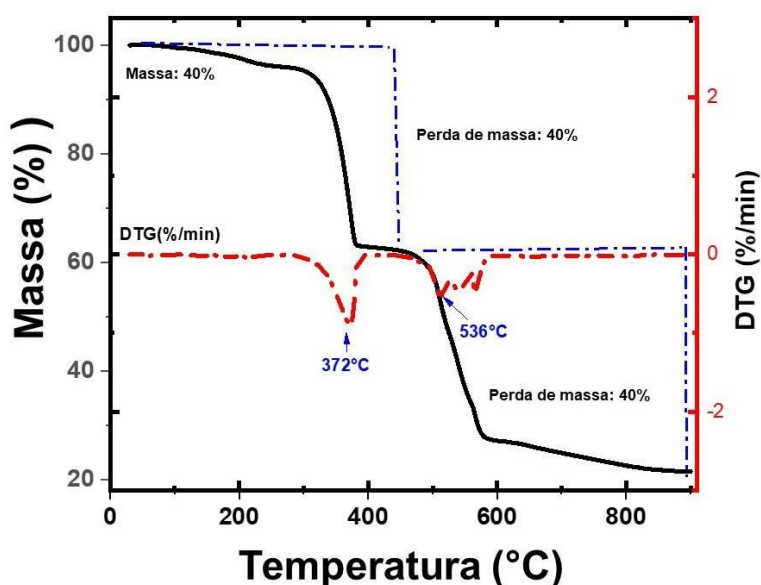
A análise da morfologia da superfície de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ foi conduzida via MEV. A **Figura 5-A** mostra a imagem micrográfica. A partir da análise MEV, observou-se que o material sintetizado exibiu uma morfologia de nanobastões com uma estrutura porosa. A análise elementar EDS, mostrada na **Figura 5-B**, confirmou a presença de elementos Co, O e C, indicando a formação de composto de coordenação. Esta descoberta está alinhada com os dados relatados por (Côrtes et al., 2023b).

Figura 5 – (A) Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); e (B) Espectro de Espectroscopia de Energia Dispersiva de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$



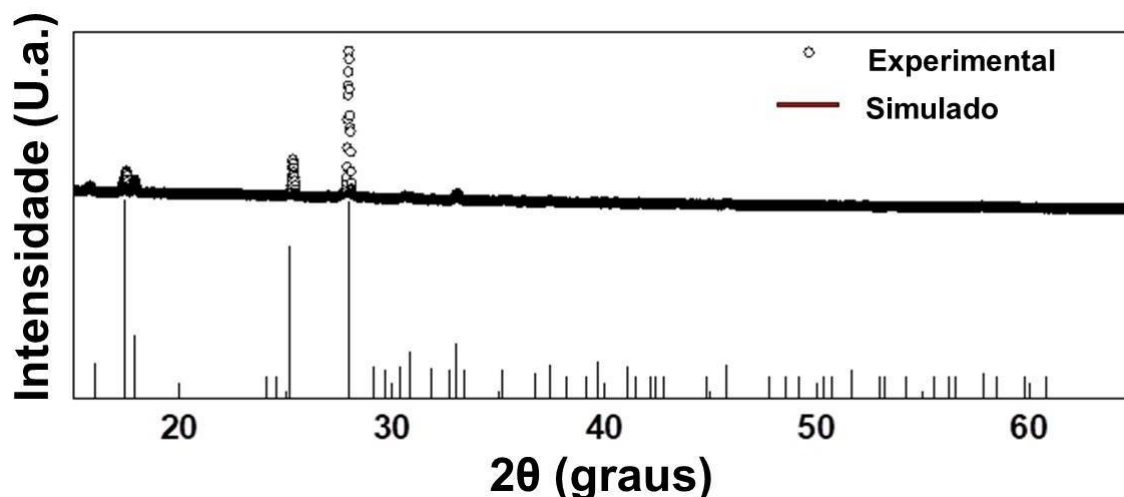
Além disso, a estabilidade térmica do composto foi avaliada por meio de análise termogravimétrica (**Figura 6**). A partir desta análise, observou-se que o material apresenta perda de massa contínua até 200 °C, atribuída à perda de moléculas de água e resíduos de solvente (~10 %). O material demonstrou estabilidade até aproximadamente 250 °C, quando começou a se desintegrar, com o primeiro evento térmico a 372 °C. A decomposição do material iniciou-se na faixa de temperatura de 255–390 °C, resultando na perda de aproximadamente 40 % do ligante (BDC). Posteriormente, na faixa de temperatura de 536 °C, ocorreu o segundo evento térmico com a desintegração total de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, correspondendo à decomposição dos resíduos de BDC. Neste ponto, foi observada uma perda de massa de 40 % do material. Ao atingir 900 °C, foi detectado o produto calcinado (COO).

Figura 6 - Análise termogravimétrica de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$



A técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar a fase e a estrutura cristalina do MOF sintetizado (**Figura 7**). A presença de picos distintos nos padrões indica a alta cristalinidade da amostra. Além disso, a grande similaridade entre o difratograma experimental e o simulado (teórico) indica a pureza do MOF, $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, sintetizado.

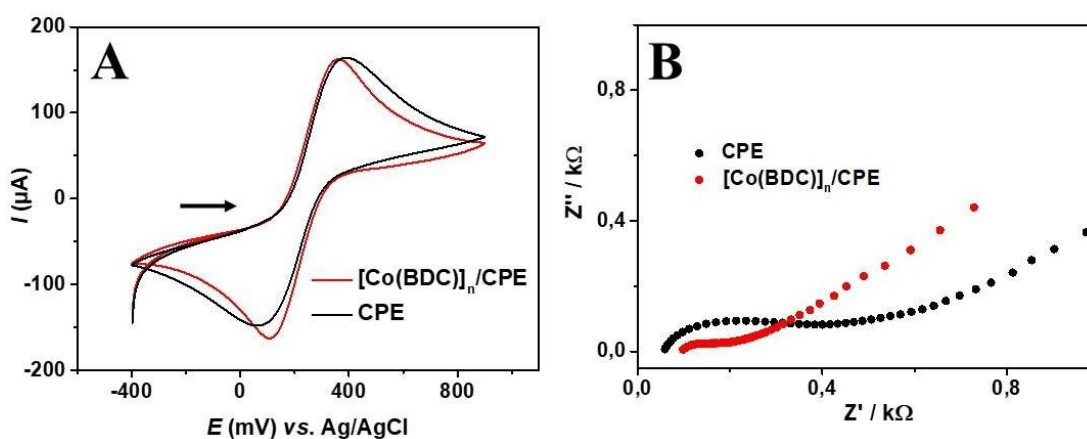
Figura 7 - Análise de difração de raio X para $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$



5.2. Caracterização Eletroquímica de CPE e $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$

Para caracterizar eletroquimicamente o CPE e o eletrodo modificado com $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, ensaios de CV e EIS foram conduzidos com a sonda redox. A **Figura 8-A** exibe os voltamogramas cíclicos obtidos usando ambos os eletrodos na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Figura 8 - (A) Voltamogramas cíclicos (taxa de varredura de 50 mV/s) e (B) diagramas de Nyquist registrados usando CPE puro e $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 5,0 mmol L⁻¹ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.



A partir dos voltamogramas exibidos na **Figura 8-A**, o diferencial de potencial pico a pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, onde E_{pa} e E_{pc} são potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente) foram registradas, obtendo os seguintes valores: 273,82 mV (CPE) e 236,51 mV ($[Co(BDC)]_n/CPE$). Assim, é observado que a partir da incorporação do material $[Co(BDC)]_n$ como modificador, a separação de potencial diminuiu em 37,31 mV, sugerindo uma cinética de transferência de elétrons mais rápida no eletrodo modificado.

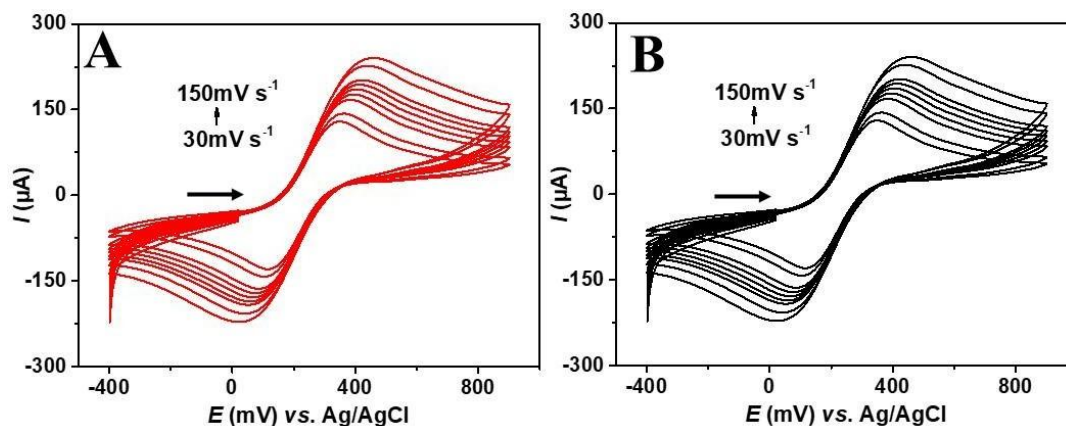
A **Figura 8-B** mostra os diagramas de Nyquist obtidos nas mesmas condições utilizando ambos os eletrodos. A partir do diâmetro dos semicírculos obtidos na região de baixa frequência, foram registrados os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}), sendo estes iguais a: 328,8 Ω (CPE) e 95,2 Ω ($[Co(BDC)]_n/CPE$). Dessa forma, o eletrodo modificado apresentou menor resistência à transferência de carga, corroborando os resultados de CV. Utilizando os valores de R_{ct} e a Equação 5 abaixo, foi possível determinar as constantes de taxa de transferência de elétrons heterogêneas (k^0).

$$k^0 = \frac{RT}{F^2 R_{ct} A C} \quad (5)$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J/K mol⁻¹), T é a temperatura termodinâmica (298,15 K), F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A é a área do eletrodo (cm²) e C é a concentração das espécies eletroativas ($5,0 \times 10^{-6}$ mol cm⁻³). Aplicando a equação 5, constantes k^0 iguais a 0,0022 e 0,0067 cm s⁻¹ foram obtidas para o CPE e o eletrodo modificado, ($[Co(BDC)]_n/CPE$, respectivamente, e, assim, uma constante k^0 aproximadamente três vezes aumentada foi verificada usando o eletrodo baseado em MOF modificado.

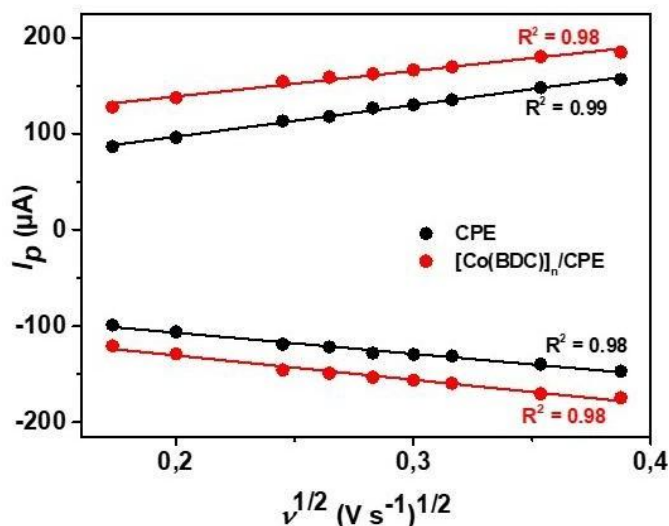
Outro parâmetro avaliado para os eletrodos estudados foi a área de superfície eletroativa. Para isso, voltamogramas cíclicos foram registrados para a mesma sonda redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ em diferentes taxas de varredura variando de 30 a 150 mV/s. **As Figuras 9-A e 9-B** exibem os voltamogramas cíclicos obtidos para CPE puro e o eletrodo modificado, $[Co(BDC)]_n/CPE$, respectivamente.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 5,0 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e K₄Fe(CN)₆ em diferentes taxas de varredura usando (A) [Co(BDC)]_n/CPE e (B) CPE.



Pelas imagens, é possível observar que as correntes de pico anódicas e catódicas aumentaram periodicamente com cada incremento na taxa de varredura, resultando nos gráficos lineares de I_p versus a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) mostrados na **Figura 10**.

Figura 10 - Gráficos de I_p vs. $v^{1/2}$ obtidos para CPE e [Co(BDC)]_n/CPE



A relação linear entre I_p e $v^{1/2}$ é esperada para processos redox controlados somente pelo transporte de massa por difusão, de acordo com a equação de Randles-Ševčík, Equação 6.

$$I_p = \pm (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (6)$$

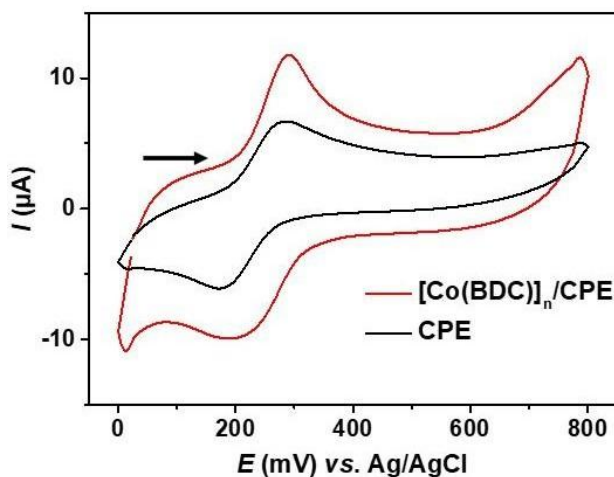
Nesta equação, I_p é a corrente de pico anódica ou catódica, n é o número de elétrons transferidos, A é a área de superfície eletroativa, D é o coeficiente de difusão e C é a

concentração das espécies eletroativas. Dado $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $D = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $n = 1$ e $C = 5,00 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, as áreas eletroativas calculadas foram 0,071 e 0,084 cm^2 para CPE e $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$, respectivamente (Allen J. Bard, 2022). Assim, verificou-se um aumento de aproximadamente 20% na área da superfície eletroativa com a inserção de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ como modificador de CPE, o que é notável por melhorar a sensibilidade do eletrodo.

5.3. Comportamento Eletroquímico da Dopamina no Eletrodo Modificado ($[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$)

Inicialmente, o comportamento eletroquímico do DA foi estudado por CV nas superfícies do eletrodo modificado ($[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$) e CPE não modificado. Para este experimento, o eletrodo CPE foi modificado usando 25% (m/m) de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$. A **Figura 11** mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com uma solução de DA (40 mmol L^{-1}) preparada em solução de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) como eletrólito suporte.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos de dopamina (40 mmol L^{-1}) em CPE puro e o eletrodo modificado $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$, usando uma solução de fosfato de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) e taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

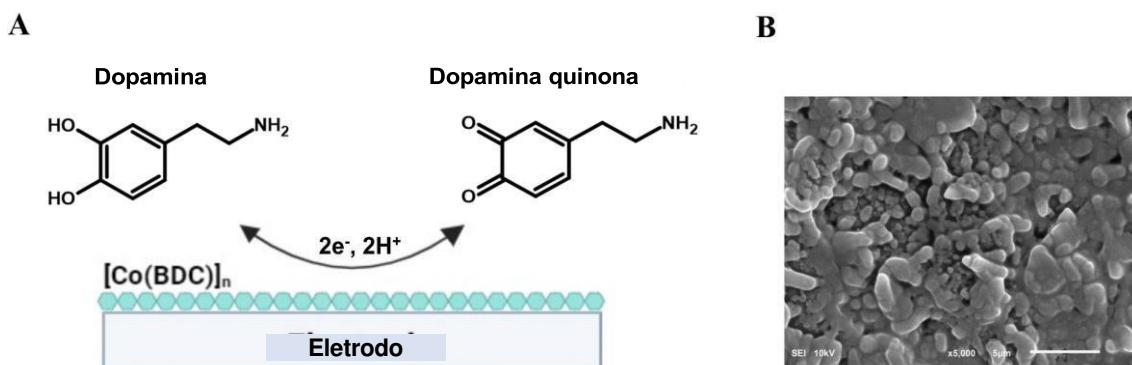


Com base na **Figura 11**, é possível observar que o DA exibiu picos voltamétricos distintos nas superfícies do eletrodo durante os processos de oxidação e redução, confirmando a natureza eletroativa inerente do DA (Zhang *et al.*, 2023a). Além disso, é essencial observar que a presença de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ na superfície do eletrodo levou a um aumento significativo nas correntes de oxidação e redução do DA em comparação com o CPE não modificado. As correntes de pico anódicas (I_{pa}) e catódicas (I_{pc}) aumentaram em 40% e 32%, respectivamente, após a incorporação de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ na composição do eletrodo. Esse aumento indicou maior

adsorção de DA na superfície modificada do eletrodo, resultando em um sinal analítico melhorado para detecção de DA (Lakard, Pavel e Lakard, 2021). Essas descobertas sugerem que a incorporação de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ aumentou a área de superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo, aumentando o número de sítios reativos disponíveis para a adsorção e subsequente oxidação/redução de DA (Li et al., 2021).

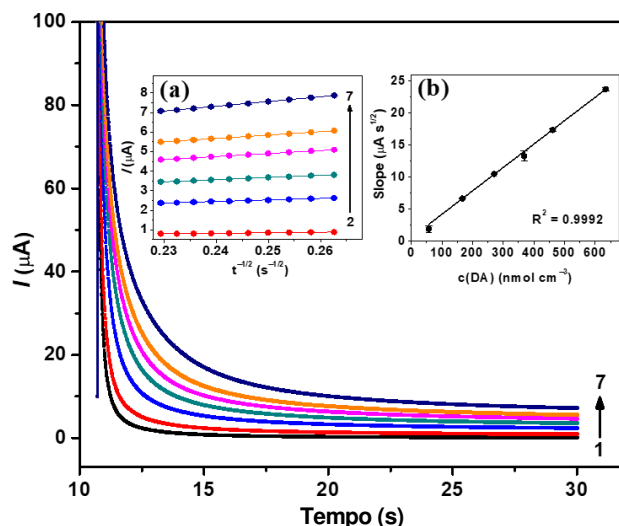
A **Figura 12-A** ilustra o mecanismo de oxidação/redução eletroquímica de DA e dopamina quinona (DAQ) na superfície $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$. Nesse mecanismo, dois elétrons e dois prótons estão envolvidos. Além disso, a **Figura 12-B** ilustra a imagem micrográfica do eletrodo modificado após seu uso como sensor, mostrando sua estabilidade durante o processo eletroquímico.

Figura 12 - (A) Mecanismo de reação da dopamina na superfície do eletrodo modificado; **(B)** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sensor eletroquímico após a aplicação



Utilizando o eletrodo modificado, $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$, ensaios de cronoamperometria foram realizados para determinar o coeficiente de difusão aparente (D_{app}) de DA no eletrólito de suporte usado. A **Figura 13** apresenta os cronoamperogramas registrados para diferentes concentrações de DA e usando um passo de potencial aplicado de 0,0 V (ausência do processo Faradaico) a + 0,3 V.

Figura 13 - Curvas cronoamperométricas registradas em solução de fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,0) contendo diferentes concentrações de DA usando [Co(BDC)]_n/CPE: (1) 0,00 (linha tracejada); (2) 57,1; (3) 166,7; (4) 270,3; (5) 368,4; (6) 461,5 e (7) 634,1 μmol L⁻¹.



A partir das correntes coletadas nos segundos finais da leitura em + 0,3 V, gráficos de corrente descontando a corrente do branco versus o inverso da raiz quadrada do tempo (curvas I vs. $t^{-1/2}$) foram construídos para cada concentração de DA, que são apresentados como inserção (a) da **Figura 13**. Assim, todas as curvas I vs. $t^{-1/2}$ foram lineares, conforme previsto pela equação de Cottrell (Equação 7) para o caso de reações redox controladas puramente por difusão.

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (7)$$

Onde t é o tempo de intervalo decorrido, e os outros termos têm os significados já definidos anteriormente. Tomando a inclinação de cada curva I vs. $t^{-1/2}$ apresentada na **Figura 13- a**, um novo gráfico foi construído relacionando as inclinações das curvas I vs. $t^{-1/2}$ e a concentração de dopamina (C_{DA}). Para simplificar, as inclinações das curvas I_p vs. $t^{-1/2}$ são denotadas por K ; assim, o gráfico K vs. C_{DA} resultante é esboçado na **Figura 13- b**. Como pode ser visto, uma relação linear foi verificada entre a concentração de K e DA, de acordo com a seguinte regressão linear, Equação 8:

$$K (\mu A s^{1/2}) = (0.6 \pm 0.1) \mu A s^{1/2} + (0.0365 \pm 0.0005) c(DA) (nmol cm^{-3}),$$

$$R^2 = 0.9992 \quad (8)$$

Comparando a inclinação da curva experimental K vs. c (DA) (Equação 7) com a inclinação teórica da equação de Cottrell ($nFAD^{1/2}/\pi^{1/2}$, Equação 6), o valor médio de $(1,65 \pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ foi estimado para o coeficiente de difusão aparente da dopamina em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0). Este resultado é próximo ao encontrado por outros autores para a DA em soluções tampão fosfato, que determinaram o valor de $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para DA em tampão fosfato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,4). (Ghoreishi, Behpour e Fard, 2012; Wang *et al.*, 2007)

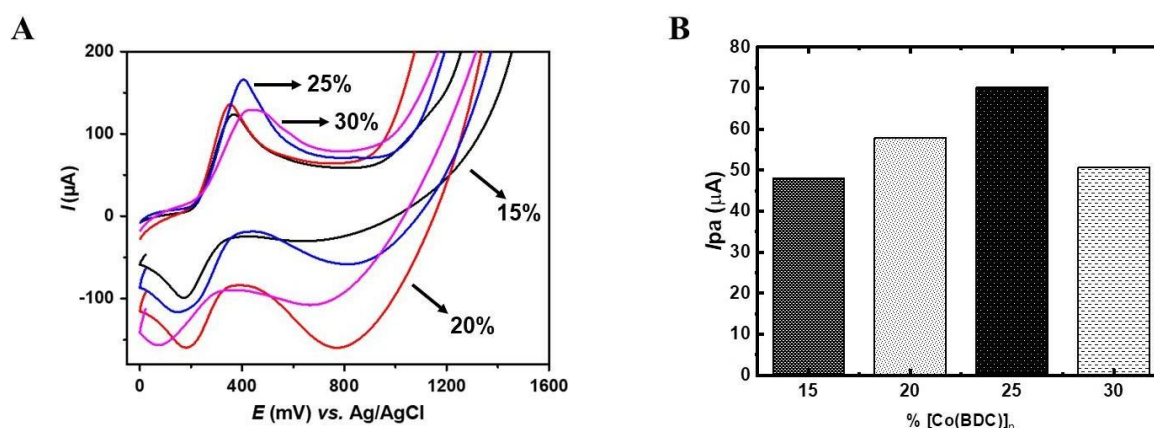
5.4. Otimização

Os elétrons liberados pela DA durante sua oxidação geram correntes que podem ser linearmente dependentes da concentração de biomoléculas eletroativas do DA, permitindo a quantificação desses compostos. No entanto, a detecção do DA usando métodos eletroquímicos depende de vários fatores, incluindo (i) a porcentagem do modificador; (ii) pH do eletrólito de suporte; e (iii) parâmetros da técnica voltamétrica escolhida. Nesse cenário, um processo de otimização se torna necessário. Abaixo, o processo de otimização para o eletrodo modificado usando $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ é descrito.

5.4.1. Porcentagem do Modificador

O efeito da porcentagem do modificador $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ na composição do eletrodo foi examinado variando-o de 15% a 30% (m/m). A **Figura 14-A** mostra os voltamogramas obtidos usando os vários eletrodos modificados. Correntes de pico anódicas foram registradas a partir desses experimentos, e o gráfico resultante é ilustrado na **Figura 14-B**.

Figura 14 - $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ com porcentagens variáveis de modificador (15–30%, m/m) em uma solução tampão de fosfato de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) a uma velocidade de varredura de 50 mV/s . contendo 40 mmol L^{-1} de dopamina. (B) Gráfico ilustrando a relação entre a corrente de pico anódica (I_{pa}) e a porcentagem de modificador.

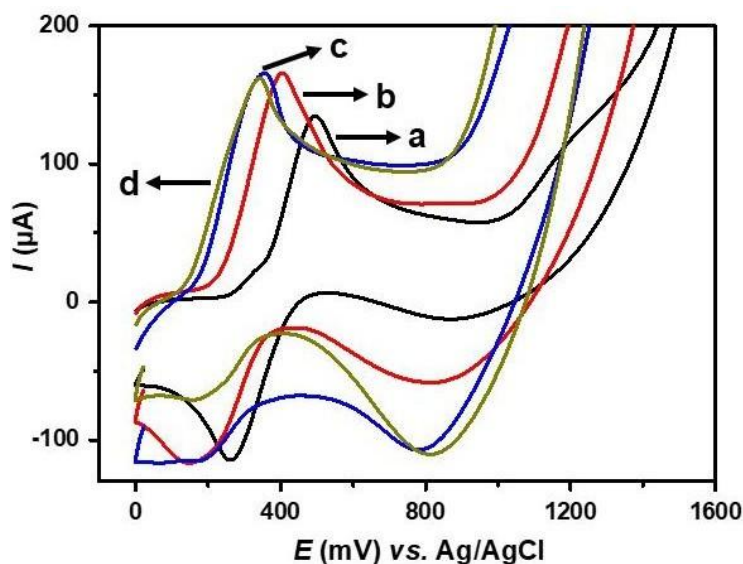


Com base na **Figura 14-A e 14-B**, observou-se que o sinal analítico aumentou até 25% (m/m) de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$. No entanto, quando a porcentagem de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ foi aumentada para 30% (m/m) ocorreu uma redução no sinal de corrente, indicando que uma maior quantidade do material pode ter comprometimento a condutividade ou a dispersão no eletrodo. Este fato pode ser justificado devido à perda visível da aparência pastosa do eletrodo com a redução da porcentagem de grafite, o que compromete a condutividade do eletrodo. Portanto, um teor de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ de 25% (m/m) foi escolhido para modificar o eletrodo para estudos subsequentes.

5.4.2. Efeito do pH

O pH do eletrólito de suporte pode afetar significativamente a resposta do DA na superfície $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$. O estudo dos processos de oxidação e redução do DA (40 mmol L^{-1}) no eletrodo modificado ($[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$) foi realizado em diferentes valores de pH (4,0, 6,0, 7,0 e 8,0) (**Figura 15**).

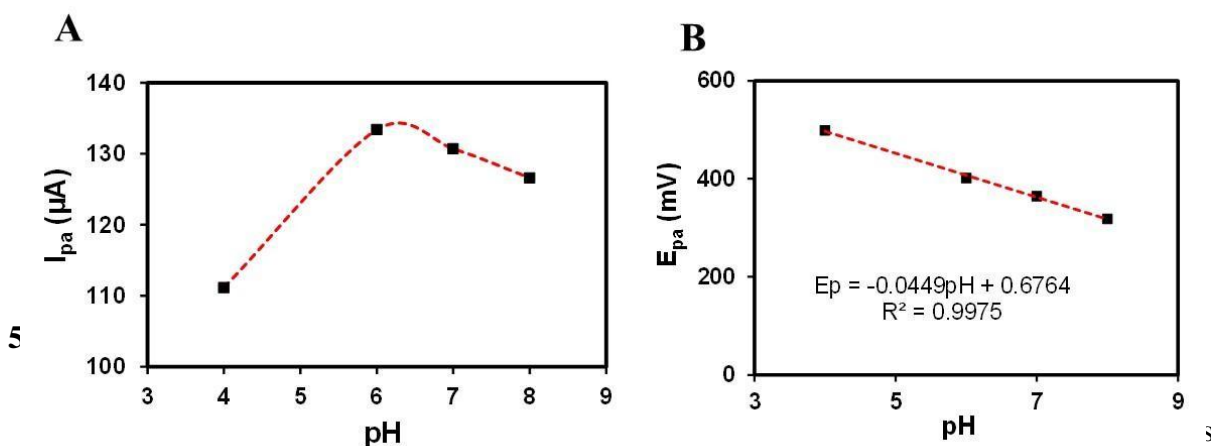
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos registrados usando a solução de 25%- $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ para 40 mmol/L de DA preparada em tampão de fosfato de 0,1 mol/L em diferentes pHs (onde, a = pH 4,0, b = pH 6,0, c = pH 7,0 e d = pH 8,0), $v = 50 \text{ mV/s}$.



Foi observado que, à medida que o pH aumentava, os picos de oxidação e redução apresentavam uma mudança sutil em direção negativa (Zhang *et al.*, 2023b). Conforme ilustrado na **Figura 16-A**, a corrente de pico anódica máxima atingida em pH 6,0. Portanto, pH 6,0 foi selecionado como um parâmetro para experimentos subsequentes. Além disso, os

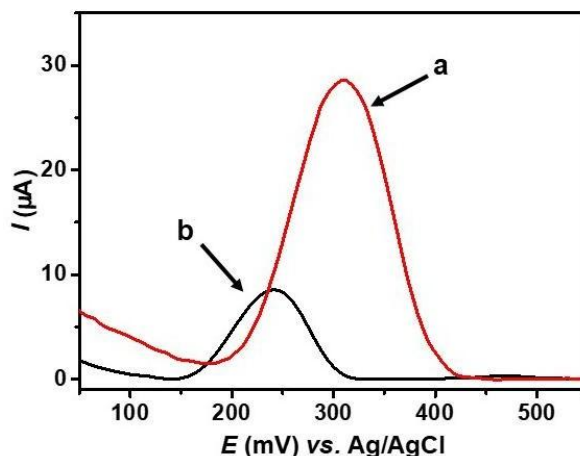
potenciais de pico exibiram uma correlação linear com os valores de pH, conforme expresso pela equação de regressão linear $E_{pa} (V) = 0,6764 - 0,0449 \text{ pH}$ ($R^2 = 0,9975$) (**Figura 16-B**). A proximidade do valor da inclinação experimental ($44,9 \text{ mV pH}^{-1}$) à inclinação teórica de Nernst ($59,2 \text{ mV pH}^{-1}$) indica a equivalência entre o número de prótons e elétrons no processo redox DA, de acordo com o mecanismo redox aceito para DA (Li *et al.*, 2021b).

Figura 16 - (A) Relação entre pH e corrente de pico anódico (I_{pa}) e (B) gráfico linear do potencial de pico anódico (E_{pa}) de DA versus pH obtido para DA.



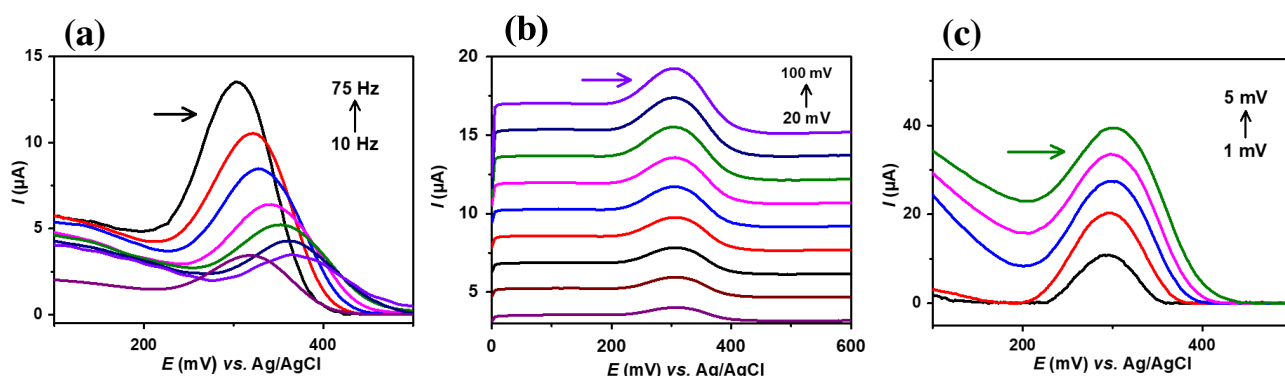
parâmetros experimentais da técnica voltamétrica escolhida desempenha um papel fundamental na busca por um método analítico mais sensível. Assim, foi realizada uma comparação entre o DPV e a SWV usando parâmetros padrões para cada técnica. Esta análise mostrou que a SWV se destacou como o mais adequado para detecção de DA, uma vez que a corrente de pico anódica registrada pelo SWV (**Figura 17-a**) foi consideravelmente maior que a do DPV (**Figura 17-b**). A técnica SWV tende a fornecer correntes de pico mais intensas para processos redox reversíveis, uma vez que a corrente resultante é devida à contribuição das correntes medidas durante pulsos diretos (corrente anódica) e reversos (corrente catódica). Assim, o SWV é conhecido por ser mais sensível a analitos com comportamento reversível, como DA (Orlando Fatibello-Filho, 2022).

Figura 17 - Voltamogramas de onda quadrada e de pulso diferencial registrados usando 25 %-[Co(BDC)]_n/CPE para solução de DA 40 mmol L⁻¹ preparada em tampão fosfato 0,1 mol/L (pH 6,0), onde (a) parâmetros SWV: $f = 75$ Hz; $a = 100$ mV; $\Delta E_p = 5$ mV, e (b) parâmetros DPV: $v = 25$ mV/s; $a = 100$ mV e $t_m = 0,1$ s).



A partir da seleção da SWV para determinar DA, os parâmetros desta técnica foram submetidos à otimização. A otimização dos parâmetros em SWV, incluindo (a) frequência de pulso, (b) amplitude de pulso (c) e incremento de potencial, desempenhou um papel fundamental na obtenção de resultados precisos na detecção de DA. Os parâmetros otimizados selecionados para estudos subsequentes foram uma frequência de 75 Hz (**Figura 18-a**), amplitude de 100 mV (**Figura 18-b**) e incremento de potencial de 5 mV (**Figura 18-c**).

Figura 18 - (a) Voltamogramas de onda quadrada registrados na otimização da frequência; (b) otimização da amplitude; (c) otimização do incremento de potencial.



5.5. Estudo de Interferência

Para avaliar a capacidade anti-interferência do eletrodo modificado, [Co(BDC)]_n/CPE, curvas SWV para DA foram registradas na ausência e presença de potências interferentes, incluindo ácido ascórbico, ácido úrico, ureia e glicose. Em fluidos biológicos, DA, geralmente, coexiste com ácido ascórbico e ácido úrico, cujas concentrações podem ser de 10 a 1000 vezes superior à da DA (Xie *et al.*, 2015). Dessa forma, a influência dessas substâncias na resposta eletroquímica do sensor foi investigada por meio da comparação dos sinais de DA com e sem a presença dos interferentes (Silva *et al.*, 2023). A **Tabela 2** apresenta os valores dos erros obtidos da comparação das correntes de pico registradas na ausência e presença de cada substância sob duas proporções de interferência de analito (1:1 e 1:10). Os erros variaram de -17,46% a +9,27%. Esses dados demonstram que o sensor [Co(BDC)]_n/CPE não sofreu interferência significativa dos concomitantes avaliados.

Tabela 2 - Efeito de diferentes espécies interferentes na detecção de DA em amostras de urina e saliva sintéticas.

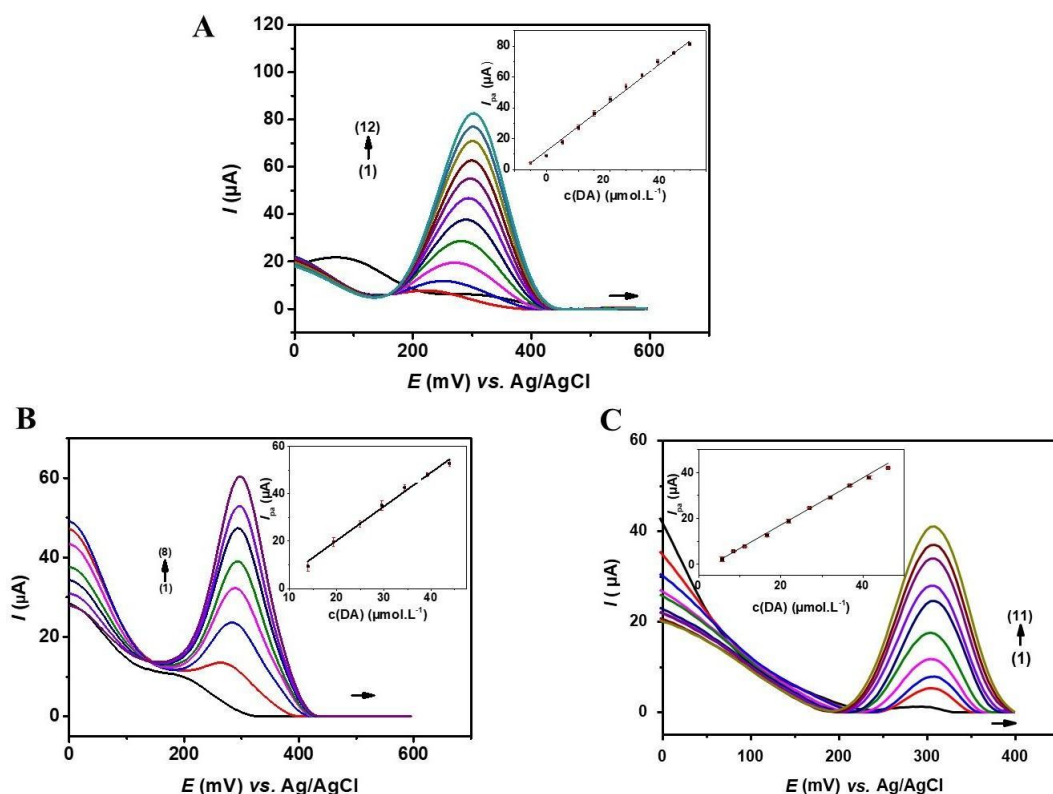
Interferentes	Razões	Erro da amostra de saliva (%)	Erro da amostra de urina (%)
Uréia	1:1	+2,50	+4,43
	1:10	-4,89	-1,07
Ácido ascórbico	1:1	+ 2,34	+9,27
	1:10	-3,43	+8,81
Ácido úrico	1:1	+ 4,58	-1,36
	1:10	-3,81	-17,46
Glicose	1:1	+4,73	+0,94
	1:10	+0,42	-14,29

Fonte: Autoria própria.

5.6. Desempenho Analítico

O desempenho analítico do eletrodo modificado preparado com 25% (m/m) de $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ foi avaliado na detecção de diferentes concentrações de DA usando a técnica SWV sob condições otimizadas. Conforme mostrado na **Figura 19-A**, a corrente de pico aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração de DA. A faixa linear identificada abrangeu de 2,88 a 50,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 19 - (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados usando 25 %-[$\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ para concentrações variáveis de DA ((1) 0,0 (branco); (2) 2,88 $\mu\text{mol/L}$ a (12) 50,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em solução de tampão de fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 6,0). Parâmetros SWV: $f = 75 \text{ Hz}$; $a = 100 \text{ mV}$; $\Delta E_p = 5 \text{ mV}$. Na inserção está a curva de tampão fosfato (19-A), a curva em urina sintética (19-B) e em saliva sintética (19-C) obtidas para DA (I_{pa} vs. $c(\text{DA})$)).



O desempenho do eletrodo modificado, 25%- $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$, foi avaliado ainda mais na detecção de DA por meio de SWV aplicado a amostras sintéticas de urina e saliva. Os resultados demonstraram intervalos lineares de 13,9 a 43,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para urina (**Figura 19-B**)

e 5,71 a 46,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para saliva (**Figura 19-C**), respectivamente. A **Tabela 3** resume o desempenho analítico do eletrodo modificado.

Tabela 3 - Dados de desempenho analítico do eletrodo modificado.

Amostra	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Dados de calibração		LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
		Equação linear	R ²		
Tampão de fosfato	2,9–50,6	$y = 1,6501x - 0,1231$	0,9986	0,1	0,6
Urina	13,9–43,9	$y = 0,6815x + 0,9923$ 0,000006	0,9923	1,7	5,7
Saliva	5,7–46,1	$y = 0,9963x - 0,9983$ 0,000003	0,9983	0,5	1,7

Fonte: Autoria própria.

A validação dos dados para o sensor eletroquímico baseado em $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ revelou baixas diferenças nas métricas de desempenho ao analisar amostras de urina e saliva em comparação ao tampão fosfato. Na urina, o LOD e LOQ foram 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 5,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Para amostras de saliva, o LOD e LOQ foram 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Notavelmente, o sensor mostrou menor sensibilidade ao analisar amostras biológicas em comparação ao tampão fosfato, que exibiu valores de LOD e LOQ de 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, é importante destacar que todos os casos demonstraram excelente linearidade, com valores de R² superiores a 0,9922, indicando uma relação linear robusta entre a concentração do analito e a resposta do sensor, independentemente do tipo de amostra testada (urina, saliva ou tampão fosfato).

Além disso, a **Tabela 4** apresenta os resultados de recuperação por meio da análise de amostras enriquecidas em dois níveis de concentração, sendo 13,9 e 34,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a urina e 5,71 e 27 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a amostra de saliva. As porcentagens de recuperação variaram de 84,9 a 97,1%, demonstrando a precisão satisfatória do eletrodo modificado na determinação de DA em amostras complexas.

Tabela 4 - Determinação de DA em amostras de urina e saliva sintéticas usando o método voltamétrico proposto.

Amostras	c(DA) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionado	Encontrado	
Urina	13,9	$14,5 \pm 1,2$	$96,7 \pm 8,0$
	34,4	$37,7 \pm 2,0$	$109,6 \pm 5,3$
Saliva	5,71	$4,9 \pm 0,2$	$86,7 \pm 4,0$
	27,0	$20,8 \pm 0,5$	$84,9 \pm 2,4$

Fonte: Autoria própria.

Ao analisar os resultados, ficou evidente que o sensor $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ possui características superiores em termos de sensibilidade, permitindo uma detecção mais precisa mesmo em concentrações baixas de DA. Sua eficácia ficou evidente ao comparar os resultados de detecção com outros sensores documentados na literatura, relatados na **Tabela 5**, demonstrando uma notável capacidade de analisar e quantificar esse composto neuroquímico na urina e na saliva. Portanto, este estudo destaca a potencialidade do sensor eletroquímico baseado em $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$, enfatizando sua eficiência e sensibilidade na detecção de DA em amostras biológicas.

Tabela 5 - Comparação com sensores eletroquímicos na detecção de dopamina.

Eletrodo modificado	Amostra	Faixa linear (μmol/L)	LOD (μmol/L)	Técnica	Referência
Pt/RGO-GCE	PBS	10,0–170	0,25	DPV	(Xu <i>et al.</i> , 2014)
ERGO-GCE	KCl - PBS	2,0–80	1,0	DPV	(Zhang <i>et al.</i> , 2023c)
ERGO/ ZrO ₂	Urina	9,0–237	-	LSV	(Ezhil Vilian, Rajkumar e Chen, 2014)
MOFCN	Água ambiental autêntica	0,5–100 μM	0,13	DPV	(Yuan, Z. <i>et al.</i> , 2025)
Y-Cu-MOFs	Injeção de dopamina e urina	0,1 a 400,0 μM	0,04	DPV	(Esmaealzadeh <i>et al.</i> , 2025)
[Co(BDC)] _n /CPE	Tampão fosfato, urina sintética e saliva	2,88–50,6	0,1	DPV	Este trabalho

ERGO/GCE (eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido); ERGO/ZrO₂ (nanopartículas de óxido de zircônio carregadas com óxido de grafeno); Pt/RGO-GCE (eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido/Pt); PBS – Solução salina tamponada com fosfato; MOFCN (MOF de cobre (Cu) com nanotubos de carbono); Y-Cu-MOFs (estruturas metálicas orgânicas de ítrio-cobre bimetalicas).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como conclusão deste trabalho, destaca-se que o principal objetivo foi alcançado, com o desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em $[\text{Co}(\text{BDC})]_n$ para a detecção de DA em saliva e urina. O MOF de cobalto foi sintetizado com sucesso e confirmado por meio de caracterização abrangente, incluindo análises de FT-IR, XRD, SEM-EDS e TGA. Posteriormente, o material foi usado para construir o sensor eletroquímico $[\text{Co}(\text{BDC})]_n/\text{CPE}$ para detectar DA. O desempenho analítico do sensor desenvolvido produziu resultados satisfatórios para amostras de urina, com LOD e LOQ de $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, e para amostras de saliva, o LOD e LOQ foram $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, o sensor apresentou menor sensibilidade em amostras biológicas em comparação ao tampão fosfato, que apresentou valores de LOD e LOQ de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Apesar disso, é importante ressaltar a boa linearidade observada em todos os casos, com valores de $R^2 > 0,9922$, indicando uma relação linear robusta entre a concentração do analito e a resposta do sensor em diferentes tipos de amostra. Adicionalmente, taxas de recuperação variando de 84,9% a 97,1% demonstram a precisão satisfatória do eletrodo modificado na determinação de DA, com $\text{RSD} < 8,0\%$ ($n = 3$) em amostras complexas. Apesar da sensibilidade ligeiramente reduzida em matrizes biológicas em comparação à solução tampão, o método permanece confiável e mostra potencial para aplicações práticas na análise de amostras reais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABED, H.; SABOUNI, R.; GHOMMEM, M. MOF-based spectrophotometric sensors for cholesterol detection: current trends and challenges. **RSC Advances**, v. 14, n. 53, p. 39472–39497, 2024.
- AIDLI, W. *et al.* From Dual-Mode to Multi-Modal Electrochemical based Sensors: A Path Toward Accurate Sensing. **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 101655, jan. 2025.
- ALAGUMALAI, K. *et al.* Development of AgVO₃/PPy/N@rGO composite sensor for efficient electrochemical monitoring of levofloxacin in human fluids and environmental samples. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 706, p. 135791, fev. 2025.
- ALAHMAD, W. *et al.* Design of the MIP-based electrochemical sensing strategy for highly sensitive and selective determination of selexipag. **Microchemical Journal**, v. 211, p. 113094, abr. 2025.
- ALIZADEH PAHLAVANI, H. Possible role of exercise therapy on depression: Effector neurotransmitters as key players. **Behavioural Brain Research**, v. 459, p. 114791, fev. 2024.
- ALLEN J. BARD, L. R. F. H. S. W. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 3rd Edition ed. [s.l.] Wiley, 2022.
- ANSARI, K. R. *et al.* Progress in metal-organic frameworks (MOFs) as multifunctional material: Design, synthesis and anticorrosion performance techniques. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 523, p. 216294, jan. 2025.
- AWLQADR, F. H. *et al.* Emerging trends in nano-sensors: A new frontier in food safety and quality assurance. **Heliyon**, v. 11, n. 1, p. e41181, jan. 2025.
- AYDOĞDU TIĞ, G. *et al.* Recent developments in electrochemical sensors and biosensors for food additives determination: Principle and application. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 183, p. 118127, fev. 2025.
- AZIZ, K. H. H. *et al.* Adsorptive removal of toxic heavy metals from aquatic environment by metal organic framework (MOF): A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 70, p. 106867, fev. 2025.
- BAI, X. *et al.* Dual-signal electrochemical sensor based on Cu-MOF and MnCO₃ for ultra-sensitive detection of mercury ions in water. **Electrochimica Acta**, v. 514, p. 145636, fev. 2025.
- BRUCKSCHLEGEL, C. *et al.* Non-enzymatic electrochemical sensors for point-of-care testing: Current status, challenges, and future prospects. **Talanta**, v. 291, p. 127850, ago. 2025.

- CAO, Y.-J. *et al.* One-step electrochemical synthesis of Zn-MOFs/NF composite electrodes for efficient electrosorption of organic dyes. **Separation and Purification Technology**, v. 360, p. 131020, jul. 2025.
- CHATTERJEE, T.; RAHAMAN, S. K.; ALAM, S. M. Sonochemical synthesis of metal–organic frameworks. *Em: **Synthesis of Metal-Organic Frameworks Via Water-based Routes***. [s.l.] Elsevier, 2024. p. 121–142.
- CHEEMA, E. K. *et al.* Use of p-methoxy cinnamaldehyde in label-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (LALDI-MS) for detection of different classes of primary amines, amino acids and neurotransmitters. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 505, p. 117307, nov. 2024.
- CHEN, J. *et al.* Metal-organic frameworks (MOFs): A review of volatile organic compounds (VOCs) detection. **Talanta**, v. 286, p. 127498, maio 2025.
- CHOO LAEI, M.; VOSTAKOLA, M. F.; HORRI, B. A. **Recent Advances and Challenges in Thin-Film Fabrication Techniques for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells**CrystalsMultidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 jul. 2023.
- CÔRTEZ, C. *et al.* A sensitive and selective platinum-based electrochemical sensor for detection of neurotransmitters: Design and proof of concept. **Microchemical Journal**, v. 193, p. 109017, out. 2023.
- DBIRA, S. *et al.* Treatment of synthetic urine by electrochemical oxidation using conductive-diamond anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 6176–6184, 18 abr. 2015.
- DENG, L. *et al.* Smartphone-based portable sensor with Bi-MOF nanocomposite for Cd (II) in vegetable samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 973, p. 118681, nov. 2024.
- DIAS DA SILVA, A. *et al.* One-pot hydrothermal biochar obtained from malt bagasse waste as an electrode-modifying material towards the stripping voltammetric sensing of lead. **Electroanalysis**, v. 36, n. 9, 21 set. 2024.
- DWITYA, S. S. *et al.* Thermo- and pH-responsive MOF-303 mediated P127 and Gelatin coating for combination drug release and liver cancer therapy. **Materials Today Chemistry**, v. 44, p. 102548, mar. 2025.
- ESMAEELZADEH, S. *et al.* Bimetallic yttrium-copper-metal-organic framework-based voltammetric sensor for detection of dopamine in the presence of uric acid. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 172, p. 113712, fev. 2025.
- EZHIL VILIAN, A. T.; RAJKUMAR, M.; CHEN, S.-M. In situ electrochemical synthesis of highly loaded zirconium nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the selective

determination of dopamine and paracetamol in presence of ascorbic acid. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 115, p. 295–301, mar. 2014.

FACURE, M. H. M. *et al.* All-MXene electronic tongue for neurotransmitters detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 262, p. 116526, out. 2024.

FERRETTI, A. C. *et al.* Adoption of Electrochemistry within the Pharmaceutical Industry: Insights from an Industry-Wide Survey. **Organic Process Research & Development**, 27 jan. 2025.

GALAJ, E.; NEWMAN, A. H.; XI, Z.-X. Dopamine D3 receptor-based medication development for the treatment of opioid use disorder: Rationale, progress, and challenges. **Neuroscience & Biobehavioral Reviews**, v. 114, p. 38–52, jul. 2020.

GENG, N. *et al.* Design a polymer-based composite electrolyte with high ionic conductivity for high-performance lithium-metal batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 19, n. 8, p. 100656, ago. 2024.

GHANAM, A. *et al.* Chemical Sensors: Voltammetric and Amperometric Electrochemical Sensors. *Em: Encyclopedia of Sensors and Biosensors*. [s.l.] Elsevier, 2023a. p. 161–177.

____. Chemical Sensors: Voltammetric and Amperometric Electrochemical Sensors. *Em: Encyclopedia of Sensors and Biosensors*. [s.l.] Elsevier, 2023b. p. 161–177.

GHOREISHI, S. M.; BEHPOUR, M.; FARD, M. H. M. Electrochemical methods for simultaneous determination of trace amounts of dopamine and uric acid using a carbon paste electrode incorporated with multi-wall carbon nanotubes and modified with α -cyclodextrine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 1, p. 179–189, 2 jan. 2012.

GUAN, H. *et al.* Electrochemical sensor based on Fe₃O₄@Au/MOF-P2W₁₇V composite modified glassy carbon electrode for food nitrite detection. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 136, p. 106792, dez. 2024.

HA, T. W. *et al.* Highly durability carbon fabric strain sensor: Monitoring environmental changes and tracking human motion. **Carbon Trends**, v. 19, p. 100457, abr. 2025.

HASANI, F. *et al.* High-performance electrochemical sensor based on Pt-Ag@Cu-BDC MOF composite modified glassy carbon electrode for detection of imidacloprid in citrus juice and water samples. **Heliyon**, p. e42438, fev. 2025.

HOU, Y. *et al.* In situ synthesis of copper metal-organic framework on paper-based device for dual-mode detection of volatile sulfur compounds in exhaled breath. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 352, p. 131008, fev. 2022.

HUANG, D. *et al.* Mof-mediated paper-based (bio)sensors for detecting of food and environmental pollutants: Preparation strategies and emerging applications. **Microchemical Journal**, v. 207, p. 111692, dez. 2024.

HUANG, Z. *et al.* Fe₃O₄/Ni nanoparticles anchored nitrogen-doped porous carbon derived from core-shell MOF for simultaneous electrochemical detection of dopamine and 5-hydroxytryptamine. **Talanta**, v. 286, p. 127522, maio 2025.

ISMAIL, K. M. *et al.* A facile sonochemical synthesis of the Zn-based metal–organic framework for electrochemical sensing of paracetamol. **Materials Advances**, v. 5, n. 14, p. 5870–5884, 2024.

JALALVAND, A. R.; KARAMI, M. M. Roles of nanotechnology in electrochemical sensors for medical diagnostic purposes: A review. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 47, p. 100733, fev. 2025.

JESUS, J. R. DE *et al.* Bipolar disorder: recent advances and future trends in bioanalytical developments for biomarker discovery. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 3, p. 661–667, 30 jan. 2015.

—. Evaluation of a novel metal–organic framework as an adsorbent for the extraction of multiclass pesticides from coconut palm (*Cocos nucifera* L.): An analytical approach using matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 16, p. 3327–3334, 17 ago. 2017.

—. Greener production of a starch-based nanohybrid material (core-shell) for the simultaneous extraction of persistent organic pollutants in shrimp samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1711, p. 464466, nov. 2023.

JESUS, J. R. DE; ARRUDA, M. Human disease biomarkers: challenges, advances, and trends in their validation. **Journal of Integrated OMICS**, v. 11, n. 2, p. 16–28, 29 dez. 2021.

JESUS, J. R. DE; SOUSA PEREIRA, M. V. DE; RIBEIRO, I. S. Advances in chemical analysis: Microporous metal–organic frameworks as eco-friendly solutions for selective separations of (bio)molecules. **Microchemical Journal**, v. 203, p. 110951, ago. 2024a.

—. Advances in chemical analysis: Microporous metal–organic frameworks as eco-friendly solutions for selective separations of (bio)molecules. **Microchemical Journal**, v. 203, p. 110951, ago. 2024b.

—. Advances in chemical analysis: Microporous metal–organic frameworks as eco-friendly solutions for selective separations of (bio)molecules. **Microchemical Journal**, v. 203, p. 110951, ago. 2024c.

- JONG, J. W. DE *et al.* A Neural Circuit Mechanism for Encoding Aversive Stimuli in the Mesolimbic Dopamine System. **Neuron**, v. 101, n. 1, p. 133- 151.e7, jan. 2019.
- KARADURMUS, L.; ERTURK, A. S. Recent emerging trends in dendrimer research: Electrochemical sensors and their multifaceted applications in biomedical fields or healthcare. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 273, p. 117172, abr. 2025.
- KARIM, A. *et al.* A review: Progress and trend advantage of dopamine electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 959, p. 118157, abr. 2024.
- KAUR, G. *et al.* Mechanochemical synthesis and theoretical investigations of Fe (II) based MOF containing 4,4'-bipyridine with ordained intercalated p-aminobenzoic acid: Application as fluoroprobe for detection of carbonyl group. **Inorganica Chimica Acta**, v. 545, p. 121248, jan. 2023.
- KIM, D. *et al.* **Multiple functional groups in metal–organic frameworks and their positional regioisomerism** *Coordination Chemistry Reviews* Elsevier B.V., , 1 jul. 2021.
- KRISHNA MITRA, A.; CHAKRABORTY, N. Advancing luminescent Sensing: Harnessing Metal-Organic frameworks for enhanced detection and analysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 578, p. 122520, abr. 2025.
- KUMARAVEL, A. Silver nanoparticle-modified electrodes for the electrochemical detection of neonicotinoid pesticide: clothianidin. **Analytical Methods**, v. 14, n. 45, p. 4643–4648, 2022.
- KUTLU, M. G. *et al.* Dopamine release in the nucleus accumbens core signals perceived saliency. **Current Biology**, v. 31, n. 21, p. 4748- 4761.e8, nov. 2021.
- KWAN, L. Y. *et al.* This is your teen brain on drugs: In search of biological factors unique to dependence toxicity in adolescence. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 81, p. 106916, set. 2020.
- LAKARD, S.; PAVEL, I.-A.; LAKARD, B. Electrochemical Biosensing of Dopamine Neurotransmitter: A Review. **Biosensors**, v. 11, n. 6, p. 179, 3 jun. 2021.
- LAN, F. *et al.* Enhancing oxygen reduction reaction in microbial fuel cell by Cu-metal organic framework@Fe-metal organic framework (Cu-MOF@Fe-MOF) as cathode catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115448, abr. 2025.
- LEFOLL, B.; GOLDBERG, S.; SOKOLOFF, P. The dopamine D receptor and drug dependence: Effects on reward or beyond? **Neuropharmacology**, v. 49, n. 4, p. 525–541, set. 2005.
- LI, F. *et al.* A simple and efficient voltammetric sensor for dopamine determination based on ZnO nanorods/electro-reduced graphene oxide composite. **Surfaces and Interfaces**, v. 26, p. 101375, out. 2021a.

—. A simple and efficient voltammetric sensor for dopamine determination based on ZnO nanorods/electro-reduced graphene oxide composite. **Surfaces and Interfaces**, v. 26, p. 101375, out. 2021b.

LI, X.; ZHANG, Z.-Y.; LI, F. Flexible electrochemical sensors based on nanomaterials: Constructions, applications and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 504, p. 158101, jan. 2025.

LIU, YOUXING *et al.* Electrochemical Synthesis of Large Area Two-Dimensional Metal–Organic Framework Films on Copper Anodes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 6, p. 2887–2891, 8 fev. 2021.

LOPEZ, G. C. *et al.* **Region-specific Nucleus Accumbens Dopamine Signals Encode Distinct Aspects of Avoidance Learning**, 29 ago. 2024.

LUO, H. *et al.* Comprehensive review of synthesis strategies and performance enhancement of metal-organic frameworks and their derivatives for photocatalytic applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 103, p. 408–439, abr. 2025.

MANI, A.; ANIRUDHAN, T. S. An interference-free electrochemical sensor for homocysteine detection using nanocellulose and titanium dioxide incorporated graphene oxide. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 43, p. e01209, abr. 2025.

MCKINSTRY, C. *et al.* Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 718–725, fev. 2016.

MCNEILAGE, A. G. *et al.* Experiences of misuse and symptoms of dependence among people who use gabapentinoids: A qualitative systematic review. **International Journal of Drug Policy**, v. 133, p. 104605, nov. 2024.

MISSAOUI, N. *et al.* Synergistic combination of experimental and theoretical studies on chlorinated volatile organic compound adsorption in highly microporous n-MOF-5 and amino-substituted n-MOF-5-NH₂ nanocrystals synthesized via PEG soft-templating. **Journal of Molecular Liquids**, v. 418, p. 126716, jan. 2025.

NEGUS, S. S. *et al.* Monoamine Releasers with Varying Selectivity for Dopamine/Norepinephrine versus Serotonin Release as Candidate “Agonist” Medications for Cocaine Dependence: Studies in Assays of Cocaine Discrimination and Cocaine Self-Administration in Rhesus Monkeys. **The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 320, n. 2, p. 627–636, fev. 2007.

OLSEN, B. G.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical sensor based on nanostructured surface of reduced graphene oxide and gold nanoparticles containing electropolymerized poly-pyrrole

for selective determination of limonene enantiomers in orange and pine essential oils. **Microchemical Journal**, v. 209, p. 112781, fev. 2025.

ORLANDO FATIBELLO-FILHO, T. A. S. F. C. DE M. E. S. **Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos**. [s.l: s.n.].

ÖZTÜRK DOĞAN, H.; ALBAYRAK, Ö. F. Ag nanoparticles-decorated CuBi₂O₄-rGO electrodes as an amperometric sensor for electrochemical determination of nitrite. **Synthetic Metals**, v. 298, p. 117445, set. 2023.

QIU, X. *et al.* From “Medication shortcut” to “Dependence”: A qualitative study of self-management paradox in Chinese patients with type 2 diabetes. **Patient Education and Counseling**, v. 130, p. 108491, jan. 2025.

RAJE, P. G. *et al.* The review of different dimensionalities based pristine metal organic frameworks for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, v. 56, p. 105700, dez. 2022.

RANTATARO, S.; PASCUAL, L. F.; LAURILA, T. Electrochemical detection of amine neurotransmitters is drastically different in buffer solutions, in vivo, and cell culture systems. **Electrochemistry Communications**, v. 169, p. 107732, dez. 2024.

RAZA, S. *et al.* Electrochemistry of 2D-materials for the remediation of environmental pollutants and alternative energy storage/conversion materials and devices, a comprehensive review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 40, p. e00963, jul. 2024.

SILVA, R. M. *et al.* Electrochemically reduced graphene oxide films from Zn-C battery waste for the electrochemical determination of paracetamol and hydroquinone. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 7, p. 273, 23 jul. 2023.

SOARES RIBEIRO, I. *et al.* Electrochemical sensor based on coordination compound [Co(BDC)]_n allows detection of catecholamine neurotransmitter associated with neurological disorder from biological samples. **Microchemical Journal**, v. 206, p. 111571, nov. 2024.

SOUZA PESSÔA, G. DE *et al.* Metallomics-based platforms for comparing the human blood serum profiles between bipolar disorder and schizophrenia patients. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, n. S3, 18 set. 2020.

SZYMANSKI, N. J. *et al.* Autonomous and dynamic precursor selection for solid-state materials synthesis. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, 1 dez. 2023.

TAGHIPOUR, A. *et al.* **Ultrasonically synthesized MOFs for modification of polymeric membranes: A critical review** *Ultrasonics Sonochemistry* Elsevier B.V., , 1 nov. 2022.

TELEANU, R. I. *et al.* Neurotransmitters—Key Factors in Neurological and Neurodegenerative Disorders of the Central Nervous System. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 11, p. 5954, 25 maio 2022.

THOMAS-HILLMAN, I. *et al.* **Realising the environmental benefits of metal-organic frameworks: Recent advances in microwave synthesis** *Journal of Materials Chemistry A* Royal Society of Chemistry, , 2018.

TRIPATHY, R. K.; SAMANTARA, A. K.; BEHERA, J. N. A cobalt metal–organic framework (Co-MOF): a bi-functional electro active material for the oxygen evolution and reduction reaction. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 28, p. 10557–10564, 2019.

UMA, S.; SHOBANA, M. K. Metal oxide semiconductor gas sensors in clinical diagnosis and environmental monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 349, p. 114044, jan. 2023.

VEERAPANDI, G. *et al.* Non-enzymatic electrochemical sensors based on nanostructured metal oxides for food quality assessment: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 156, p. 104881, fev. 2025.

VILASÓ-CADRE, J. E. *et al.* Recent advances in electrochemical sensors applied to samples of industrial interest. **Microchemical Journal**, p. 112931, jan. 2025.

WANG, H. *et al.* One-pot solvothermal synthesis of Cu–Fe-MOF for efficiently activating peroxymonosulfate to degrade organic pollutants in water: Effect of electron shuttle. **Chemosphere**, v. 352, p. 141333, mar. 2024.

WANG, H. S.; WANG, Y. H.; DING, Y. **Development of biological metal-organic frameworks designed for biomedical applications: From bio-sensing/bio-imaging to disease treatment** *Nanoscale Advances* Royal Society of Chemistry, , 1 set. 2020.

WANG, XIAOXIA *et al.* Catalytic capability of poly(malachite green) films based electrochemical sensor for oxidation of dopamine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 128, n. 1, p. 83–90, dez. 2007.

WEN, M.; YANG, W.-Y.; ZHAO, Z.-P. Advancements in nanoscale MOFs-based catalytic materials: Synthesis strategies and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115613, abr. 2025.

WROBEL VON ZUBEN, T. *et al.* 3D-printed amperometric sensor for the detection of ethanol in saliva. **Electroanalysis**, v. 35, n. 11, 29 nov. 2023.

WU, W. *et al.* A critical review on metal organic frameworks (MOFs)-based sensors for foodborne pathogenic bacteria detection. **Talanta**, v. 281, p. 126918, jan. 2025.

- XIE, Y. *et al.* A novel electrochemical sensor based on La-MOF@C60- β -cyclodextrin composite for sensitive detection of dichlorophen in lake and tap water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 1, p. 115388, fev. 2025.
- XIE, Y.-L. *et al.* Facile ultrasonic synthesis of graphene/SnO₂ nanocomposite and its application to the simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 749, p. 26–30, jul. 2015.
- XIONG, Q. *et al.* High-selective dopamine electrochemical sensor based on yolk-shell structural composites derived from Ni-MOF@COFTAPB-DVA. **Microchemical Journal**, p. 112987, fev. 2025.
- XU, T.-Q. *et al.* Simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid using Pt nanoparticles supported on reduced graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 109–115, jan. 2014.
- YAN, Z. *et al.* Ratiometric fluorescence temperature sensing of dual-lanthanide MOFs (Eu_{1-x}Tb_x-BTC) prepared by solvothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 319, p. 129379, jun. 2024.
- YANG, B. *et al.* A novel electrochemical immunosensor based on SnS₂/NiCo metal-organic frameworks loaded with gold nanoparticles for cortisol detection. **Analytical Biochemistry**, v. 669, 15 maio 2023.
- YANG, X. *et al.* Novel AuNPs/Fe-MOF based molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of hydroxy- α -sanshool and hydroxy-(α + β)-sanshool in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. and its processed products. **Microchemical Journal**, v. 209, p. 112873, fev. 2025.
- YI, M. *et al.* Ionic liquid-assisted synthesis of nickel cobalt phosphide embedded in N, P codoped-carbon with hollow and folded structures for efficient hydrogen evolution reaction and supercapacitor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 283, p. 119635, abr. 2021.
- YUAN, F. *et al.* Removal of heavy metals from water by adsorption on metal organic frameworks: Research progress and mechanistic analysis in the last decade. **Chemical Engineering Journal**, p. 160063, jan. 2025.
- YUAN, Z. *et al.* Metal organic framework modified with carbon nanotube as an electrochemical sensor: Fabrication, excellent stability and sensitive detection of dopamine. **Microchemical Journal**, v. 208, p. 112327, jan. 2025.
- ZAIMBASHI, R.; SALARIZADEH, N.; ASKARI, M. B. Electrochemical sensor based on Ni-Co-MOF/MWCNTs nanocomposite and benzoyl ferrocene for determination of l-cysteine in the presence of tryptophan. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 171, p. 113403, jan. 2025.

ZHANG, D. *et al.* An electrochemical reductive approach for selective determination of dopamine based on its reverse voltammetric preoxidation and intramolecular cyclization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 946, p. 117752, out. 2023a.

_____. An electrochemical reductive approach for selective determination of dopamine based on its reverse voltammetric preoxidation and intramolecular cyclization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 946, p. 117752, out. 2023b.

_____. An electrochemical reductive approach for selective determination of dopamine based on its reverse voltammetric preoxidation and intramolecular cyclization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 946, p. 117752, out. 2023c.

ZHANG, Q. *et al.* Facile general strategy toward hierarchical mesoporous transition metal oxides arrays on three-dimensional macroporous foam with superior lithium storage properties. **Nano Energy**, v. 13, p. 77–91, abr. 2015.

ZHANG, W. *et al.* Boosting electrochemical fenton process Via Cu, S-doped FeOOH sheet for hydrogen peroxide detection. **Electrochimica Acta**, v. 486, p. 144122, maio 2024.

ZHAO, H. *et al.* Recent advances in conductive MOF-based electrochemical sensors. **Chinese Chemical Letters**, p. 110571, out. 2024.

ZHONG, B. *et al.* Metal species confined in metal-organic frameworks for CO₂ hydrogenation: Synthesis, catalytic mechanisms, and future perspectives. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 68, p. 177–203, jan. 2025.

ZOUAOUI, F. *et al.* Electrochemical sensors based on amorphous carbon electrode: A review. **Microchemical Journal**, v. 209, p. 112650, fev. 2025.