



Comparação entre Eletrodos de Grafeno Induzido por Laser e Impressos em 3D com Óxido de Grafeno Reduzido, Carbon Black e Ácido Polilático para Detecção de Nimesulida.

Dianderson C. M. Ferreira^{1*} (PG), Raquel G. Rocha (PQ)¹, Iranaldo S. da Silva (PQ)², Luiza M. F. Dantas² (PQ), Eduardo M. Richter¹ (PQ), Rodrigo A. Munõz¹ (PQ).

¹ Federal University of Uberlândia – Institute of Chemistry – Uberlândia, Minas Gerais, Brazil.

² Federal University of Maranhão – Department of Chemical Technology – São Luis, Maranhão, Brazil.

*e-mail: dianderson.ferreira@ufu.br.

RESUMO

A Nimesulida (NMS), um anti-inflamatório não esteroide da classe das sulfonamidas com propriedades analgésicas e antipiréticas, é amplamente prescrita no Brasil devido à sua maior eficácia. Embora tenha vantagens como baixo custo e rápido início de ação, seu uso indiscriminado, especialmente em altas doses ou combinações, pode levar a graves efeitos adversos, incluindo danos gástricos, hepáticos, renais, insuficiência renal e hepatotoxicidade. O intuito deste trabalho foi comparar dois sensores eletroquímicos para a determinação de NMS: um baseado em grafeno induzido por laser (do inglês, “*laser induced graphene*”, LIG) e outro obtido por impressão 3D com filamento composto de óxido de grafeno reduzido (do inglês, *reduced graphene oxide*, rGO), negro de fumo (do inglês, *carbon black*, CB) e ácido polilático (PLA). Ambos operaram em pH 7,0 utilizando Voltametria de Onda Quadrada. O sensor LIG apresentou faixa linear de 15-74 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limite de detecção (LD) de 4,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e quantificação (LQ) de 12,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Por sua vez, a metodologia utilizando o sensor impresso em 3D exibiu uma faixa linear de 1,0-8,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, LD de 0,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de 1,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Embora ambos os métodos sejam promissores para a determinação de NMS, o sensor 3D demonstrou maior sensibilidade analítica, refletida nos menores LD e LQ.

Palavras-chave: *Fused deposition modeling, sensor eletroquímico, anti-inflamatório.*

Introdução

A Nimesulida (NMS) é um anti-inflamatório não esteroide (AINE) da classe das sulfonamidas, conhecida por suas propriedades analgésicas e antipiréticas [1]. É amplamente prescrita no Brasil devido à sua maior eficácia em comparação com outros AINEs comumente utilizados, como diclofenaco, ibuprofeno e piroxicam [2]. Apesar de suas vantagens, como baixo custo e rápido início de ação, seu uso indiscriminado, especialmente em altas doses ou em combinação com outros medicamentos, pode levar a efeitos adversos graves, incluindo danos gástricos, hepáticos e renais, bem como insuficiência renal e hepatotoxicidade [2], [3].

Diversas técnicas analíticas, como métodos espectrofotométricos e cromatográficos com detecção UV-vis ou espectrometria de massas [4], [5] têm sido empregadas para determinar NMS. Embora muitas dessas técnicas apresentem boas sensibilidade e ótimo limite de detecção, essas técnicas estão associadas a altos custos, etapas complexas de pré-tratamento de amostras e geração de resíduos tóxicos [3]. Nesse sentido, os métodos eletroanalíticos oferecem diversas vantagens sobre as abordagens convencionais, incluindo menor consumo de reagentes, menor tempo de análise, menores custos de instrumentação e reagentes menos tóxicos [6].

Para o uso de técnicas eletroanalíticas na detecção do analito de interesse, a escolha do eletrodo de trabalho é fundamental para o desenvolvimento de métodos de análise [6].

Nanomateriais de carbono, como o grafeno, têm atraído interesse significativo em diversos campos de pesquisa devido à sua estrutura única, uma folha planar de camada única de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal [7], [8]. As propriedades do grafeno incluem alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, flexibilidade inerente e uma grande área superficial, tornando-o adequado para aplicações em diversos campos [9]. O objetivo desse trabalho é apresentar dos sensores a base de grafeno, bem como suas rotas de produção, comparando seu desempenho na determinação da Nimesulida.

Experimental

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e usados como recebidos. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada de alta pureza com resistividade de pelo menos 18 M Ω cm, obtida de um sistema de purificação de água Millipore Direct 8 (Millipore®, Alemanha). A solução estoque de NMS 5,0 mmol L⁻¹ (Sigma Aldrich®, EUA) foi preparada em hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (ISOFAR®, Brasil) e, antes dos experimentos, foi diluída em um eletrólito suporte apropriado. A solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,12 mol L⁻¹ foi preparada a partir dos reagentes ácido acético, ácido bórico, ácido fosfórico e cloreto de potássio (ISOFAR®, Brasil). A solução tampão fosfato (PB) 0,1 mol L⁻¹ foi preparada usando fosfato monossódico e fosfato dissódico (ISOFAR®, Brasil).



Fabricação do LIG

A fabricação do LIG utilizou uma cortadora a laser de CO₂ (WorkSpecial WS4040, 10,6 μm , 40W) e software RDWorks 8.0. Aplicou-se 0,9W de potência, pulso de 14 μs e velocidade de 40mm s⁻¹, com o laser a 10mm do substrato de poli-imida. Um lote de quatro eletrodos foi produzido em 280 segundos. A área de trabalho foi delimitada com esmalte, e fita de cobre foi usada para o contato elétrico.

Fabricação do eletrodo rGO/CB-PLA

Para a construção dos filamentos condutores (rGO/CB-PLA e CB-PLA), utilizaram-se Carbon Black (CB), óxido de grafeno reduzido (rGO) e ácido polilático (PLA) de fornecedores especificados. A síntese usando 30g de materiais, o filamento rGO/CB-PLA final continha 5% p/p de rGO, 20% p/p de CB e 75% p/p de PLA. As cargas condutoras foram dispersas em acetona/clorofórmio sob refluxo (10 min), seguido da adição e dissolução do PLA (70°C, 3h). A mistura foi vertida em etanol para recristalização do compósito com os materiais de carbono. Este foi filtrado, lavado com etanol, seco em estufa (50°C, 12h), particionado e, por fim, extrudado a 180°C para formar os filamentos. Os eletrodos foram produzidos por uma impressora 3D do tipo Modelagem por Deposição Fundida (FDM), no qual foi empregado um bico extrusor de 0,6 mm, e a temperatura de extrusão foi configurada para 230 °C, com a temperatura da mesa aquecida a 90 °C. O eletrodo foi projetado como uma estrutura de quadrado (10,0 $\times$ 10,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura), onde uma placa de metal foi utilizada para conexão com o clipe jacaré ao potenciostato.

Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1, ambos os eletrodos, rGO/CB-PLA e LIG, operam em pH 7,0 e utilizam a técnica de Voltametria de Onda Quadrada (SWV), no entanto, o eletrodo impresso em 3D à base de rGO/CB/PLA demonstrou uma sensibilidade significativamente maior para a determinação de NMS (Figura 1). Isso é evidenciado pela sua faixa linear que se estende a concentrações mais baixas e, mais notavelmente, pelos seus limites de detecção e quantificação substancialmente inferiores (LD de 0,31 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de 1,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em relação ao eletrodo LIG (LD de 4,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de 12,68 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Tabela 1. Parâmetros utilizados para o eletrodo rGO/CB-PLA e para o LIG.

eletrodo	pH	Técnica	Faixa linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	LQ $\mu\text{mol L}^{-1}$
LIG	7,0	SWV	11 — 113	1,30	4,30
rGO/CB-PLA	7,0	SWV	1 — 8	0,31	1,20

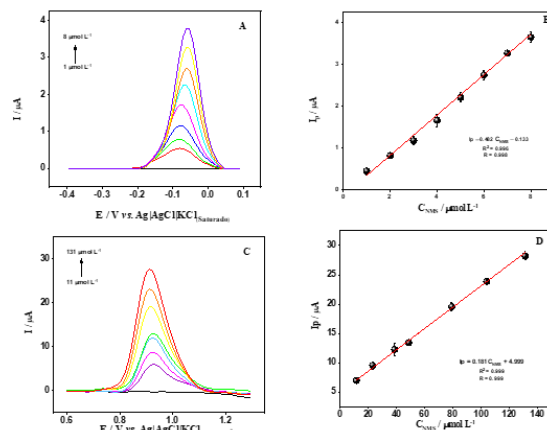


Figura 1. Voltamogramas e suas respectivas curvas analíticas para o eletrodo rGO/CB-PLA (A e B) e para o LIG (C e D).

Conclusões

Tanto o eletrodo de grafeno induzido por laser quanto o eletrodo impresso em 3D com rGO/CB/PLA mostraram-se plataformas viáveis para a determinação eletroquímica de nimesulida. O eletrodo LIG oferece um método direto e econômico de fabricação. Contudo, em termos de sensibilidade analítica, o eletrodo impresso em 3D demonstrou um desempenho superior, com limites de detecção e quantificação consideravelmente mais baixos. A escolha entre os dois sensores dependeria dos requisitos específicos da aplicação, como a faixa de concentração de interesse e a necessidade de limites de detecção ultrasensíveis. Ambos os estudos contribuem com avanços significativos no campo de sensores.

Agradecimentos

CAPES, FAPEMIG, CNPq, INCTBio, FAPEMA, UFU e UFMA.

Referências

- [1] W. B. V. de Oliveira, T. P. Lisboa, C. C. de Souza, M. A. C. Matos, and R. C. Matos, *Microchem. J.*, vol. 188, p. 108463, May 2023.
- [2] N. P. Shetti *et al.*, *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 396–400, Dec. 2019.
- [3] S. D. Bukkittar *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 778, pp. 103–109, Oct. 2016.
- [4] A. A. Waheb, A. S. Rasheed, and M. J. M. Hassan, *Curr. Pharm. Anal.*, vol. 18, no. 10, pp. 949–958, Dec. 2022.
- [5] M. N. Sheikholeslami, C. Gómez-Canela, L. P. Barron, C. Barata, M. Vosough, and R. Tauler, *Chemosphere*, vol. 260, p. 127479, Dec. 2020.
- [6] P. B. Deroco, R. C. Rocha-Filho, and O. Fatibello-Filho, *Talanta*, vol. 179, pp. 115–123, Mar. 2018.
- [7] S. J. E. D. Vieira and V. E. O., *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 11, no. 2, pp. 54–57, 2016.
- [8] A. Wong, A. M. Santos, and O. Fatibello-Filho, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 799, pp. 547–555, Aug. 2017.
- [9] Y. Sun, Q. Wu, and G. Shi, *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 1113, 2011.