



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIATIVO UFMA-IFMA(DQUIM)**



**DANILO BRAGA RIBEIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM  
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E HÍBRIDOS PARA DETECÇÃO DE  
FLOROGLUCINOL E L-CISTEÍNA**

**São Luís - MA**  
**2026**

**DANILO BRAGA RIBEIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM  
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E HÍBRIDOS PARA DETECÇÃO DE  
FLOROGLUCINOL E L-CISTEÍNA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Associativo da Universidade Federal do Maranhão e do Instituto Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientadora:** Prof. Dra. Rita de Cássia  
Silva Luz

**São Luís - MA  
2026**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ribeiro, Danilo Braga.

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em materiais nanoestruturados e híbridos para detecção de floroglucinol e L-cisteína / Danilo Braga Ribeiro. - 2026.

132 f.

Orientador(a): Rita de Cássia Silva Luz.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação Doutorado em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2026.

1. Floroglucinol. 2. L-cisteína. 3. Nanotubos de Carbono. 4. Cdte-cooh. 5. Compósitos de Óxidos Metálicos.

I. Luz, Rita de Cássia Silva. II. Título.

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

DANILO BRAGA RIBEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM  
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E HÍBRIDOS PARA DETECÇÃO DE  
FLOROGLUCINOL E L-CISTEÍNA**

**Aprovada em:** / / 2026.

BANCA EXAMINADORA:

---

**Prof. Dra. Rita de Cássia Silva Luz (Orientadora)**  
Curso de Química Bacharelado – UFMA

---

**Prof. Dra. Natilene Mesquita Brito**  
Departamento de Química – IFMA

---

**Prof. Dr. Marcelo Mozinho Oliveira**  
Departamento de Química – IFMA

---

**Prof. Dra. Jessica Santos Stefano**  
Curso de Química Industrial – UFMA

---

**Prof. Dr. Jomar Sales Vasconcelos**  
Departamento de Engenharia Elétrica – IFMA

A Deus, hoje e sempre, por guiar meus passos e me sustentar ao longo desta caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, princípio e sustentação de tudo, por iluminar meus caminhos, fortalecer minha fé e conceder-me perseverança ao longo de toda esta jornada.

À minha família, alicerce inabalável da minha trajetória. Aos meus pais, Domingas Alexandrina Braga e Danilo dos Santos Ribeiro, por serem exemplo de amor, dedicação e integridade, e por nunca medirem esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos. À minha irmã, Denise Braga Ribeiro, pelo carinho constante, incentivo e companheirismo ao longo dessa caminhada.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica, desde os primeiros anos até o ensino superior, expresso minha mais sincera gratidão. De maneira especial, ao professor Paulo Brasil, pela orientação e incentivo durante a iniciação científica; à professora Gilvanda Nunes, pela condução segura e valiosa contribuição durante o mestrado; e à professora Rita de Cássia Silva Luz, minha orientadora de doutorado, pela acolhida, pela orientação, pelo incentivo e suporte, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao professor Flavio Damos, pelas palavras de encorajamento e pelas valiosas contribuições ao longo desta pesquisa.

Aos meus amigos do Laboratório de Sensores, Dispositivos e Métodos Analíticos (LabS), bem como às minhas amigas Djanira e Vanessa, pelo apoio, amizade e pelos momentos que tornaram esta trajetória mais leve, enriquecida pelas trocas e conversas ao longo do doutorado.

À Central Analítica da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), à Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CEMATBIO/UFMA) e ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pelo suporte técnico e pelas análises indispensáveis à realização deste trabalho.

À professora Natilene Brito, pela generosa disponibilização das amostras de urina utilizadas neste estudo.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, expresso meu profundo e sincero agradecimento.

"O teu princípio, na verdade, terá sido pequeno, mas o teu fim será grandioso."

Jó 8:7

## RESUMO

O floroglucinol (FG) é um composto fenólico de relevância em aplicações farmacêuticas, ambientais e industriais, enquanto a L-cisteína (L-CIS) é um aminoácido biologicamente importante, associado a processos metabólicos e amplamente utilizado como marcador em análises clínicas. Nesse contexto, o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos para a determinação dessas espécies é de grande interesse. Neste trabalho, foram desenvolvidos sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de carbono vítreo modificados com materiais nanoestruturados e híbridos, visando à detecção sensível e seletiva de FG e L-CIS. Para a determinação de FG, foi proposto um sensor constituído por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), pontos quânticos de telureto de cádmio funcionalizados com grupos carboxílicos (CdTe-COOH) e quitosana (CTS). A combinação desses materiais promoveu efeito sinérgico, resultando em significativa amplificação da resposta eletroquímica em tampão fosfato (PBS, pH 7,5). O sensor apresentou, por voltametria de varredura linear (LSV), faixa linear de 1 a 2000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e limite de detecção de 0,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto por voltametria de pulso diferencial (DPV) foram obtidas duas faixas lineares, de 0,05 a 250 e de 250 a 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de 0,03  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Estudos de seletividade, repetibilidade e reprodutibilidade confirmaram a robustez do dispositivo, com DPR de 1,72% para repetibilidade e 2,56% para reprodutibilidade. A aplicabilidade foi demonstrada em amostras de água e urina artificial, com recuperações entre 104,6% e 107,7% e entre 97,7% e 101,6%, respectivamente. Para a determinação de L-CIS, foi desenvolvido um segundo sensor utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNTs, óxidos trimetálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-CuO}$ ) e Nafion. As análises morfológicas indicaram a formação de estruturas agregadas com características nanoestruturadas. Sob condições otimizadas (PBS, pH 7,5) e utilizando voltametria de varredura linear (LSV), o sensor apresentou melhora significativa na cinética de transferência de carga e no desempenho eletrocatalítico. A resposta analítica exibiu comportamento linear em função do logaritmo da concentração de L-CIS, com duas regiões lineares (0,5–100 e 100–1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e elevados coeficientes de correlação ( $R^2 \geq 0,990$ ). O limite de detecção foi de 0,004  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Os testes de repetibilidade e reprodutibilidade apresentaram DPR de 1,58% e 1,82%, respectivamente, enquanto os ensaios de

seletividade evidenciaram boa tolerância a interferentes. A aplicabilidade do sensor foi confirmada na determinação de L-CIS em amostras de plasma artificial e urina humana, com recuperações entre 106,00% e 108,82% e entre 96,43% e 103,08%, respectivamente, demonstrando elevada exatidão mesmo em matrizes complexas.

**Palavras-chave:** Floroglucinol; L-cisteína; nanotubos de carbono; CdTe-COOH; compósitos de óxidos metálicos.

## ABSTRACT

Phloroglucinol (FG) is a phenolic compound of relevance in pharmaceutical, environmental, and industrial applications, whereas L-cysteine (L-CIS) is a biologically important amino acid associated with metabolic processes and widely used as a biomarker in clinical analyses. In this context, the development of sensitive and selective analytical methods for the determination of these species is of great interest. In this work, electrochemical sensors based on glassy carbon electrodes modified with nanostructured and hybrid materials were developed for the sensitive and selective detection of FG and L-CIS. For FG determination, a sensor composed of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), carboxyl-functionalized cadmium telluride quantum dots (CdTe-COOH), and chitosan (CTS) was proposed. The combination of these materials promoted a synergistic effect, resulting in a significant enhancement of the electrochemical response in phosphate buffer solution (PBS, pH 7.5). The sensor exhibited, by linear sweep voltammetry (LSV), a linear range from 1 to 2000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and a limit of detection of 0.8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . By differential pulse voltammetry (DPV), two linear ranges were observed, from 0.05 to 250 and from 250 to 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , with a limit of detection of 0.03  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Selectivity, repeatability, and reproducibility studies confirmed the robustness of the device, with relative standard deviation (RSD) values of 1.72% for repeatability and 2.56% for reproducibility. The applicability was demonstrated in water and artificial urine samples, with recoveries ranging from 104.6% to 107.7% and from 97.7% to 101.6%, respectively. For L-CIS determination, a second sensor was developed using a glassy carbon electrode modified with MWCNTs, trimetallic oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-CuO}$ ), and Nafion. Morphological analyses indicated the formation of aggregated structures with nanostructured characteristics. Under optimized conditions (PBS, pH 7.5) and using linear sweep voltammetry (LSV), the sensor exhibited a significant improvement in charge transfer kinetics and electrocatalytic performance. The analytical response showed a linear dependence on the logarithm of L-CIS concentration, with two linear ranges (0.5–100 and 100–1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and high correlation coefficients ( $R^2 \geq 0.990$ ). The detection limit was 0.004  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Repeatability and reproducibility tests yielded RSD values of 1.58% and 1.82%, respectively, while selectivity studies demonstrated good tolerance toward potential interferents. The applicability of the sensor was confirmed for the determination of L-CIS in artificial plasma and human urine samples, with recoveries

ranging from 106.00% to 108.82% and from 96.43% to 103.08%, respectively, demonstrating high accuracy even in complex matrices.

**Keywords:** Phloroglucinol; L-cysteine; carbon nanotubes; CdTe-COOH; metal oxide composites.