



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**MICRODISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS CONFECCIONADOS COM
CANETA 3D E OUTROS INSTRUMENTOS PORTÁTEIS E ACESSÍVEIS
PARA A ANÁLISE DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

Fabiano Mendonça de Oliveira

Tese de Doutorado

UBERLÂNDIA

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**MICRODISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS CONFECCIONADOS COM
CANETA 3D E OUTROS INSTRUMENTOS PORTÁTEIS E ACESSÍVEIS
PARA A ANÁLISE DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

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

Doutorando: Fabiano Mendonça de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo

Área de Concentração: Química Analítica

Linha de Pesquisa: Eletroquímica Aplicada

UBERLÂNDIA

2023

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

O48
2023

Oliveira, Fabiano Mendonça de, 1986-
Microdispositivos eletroquímicos confeccionados com
caneta 3D e outros instrumentos portáteis e acessíveis
para a análise de contaminantes ambientais [recurso
eletrônico] / Fabiano Mendonça de Oliveira. - 2023.

Orientador: Rodrigo Amorim Bezerra da Silva.

Coorientador: Edmar Isaias de Melo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.665>

Inclui bibliografia.

1. Química. I. Silva, Rodrigo Amorim Bezerra da, 1983-
, (Orient.). II. Melo, Edmar Isaias de, 1970-
, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 150, PPGQUI				
Data:	Vinte e quatro de novembro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13h30min	Hora de encerramento:	19h30min
Matrícula do Discente:	11913QMI002				
Nome do Discente:	Fabiano Mendonça de Oliveira				
Título do Trabalho:	"Microdispositivos eletroquímicos confeccionados com caneta 3D e outros instrumentos portáteis e acessíveis para a análise de contaminantes ambientais"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Desenvolvimento de dispositivos impressos em 3D para eletroanálise de contaminantes em amostras ambientais"				

Reuniu-se, no *Campus* Monte Carmelo, sala 1B 406 e por webconferência, *link* <https://meet.google.com/qqo-tphg-vnh>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **André Luiz dos Santos**, ICENP, da Universidade Federal de Uberlândia; **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Bruno Gabriel Lucca**, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul; **Bruna Cláudia Lourenção**, Universidade Estadual de Minas Gerais, e **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva**, orientador do candidato.

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

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

Aprovado.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Gabriel Lucca, Usuário Externo**, em 27/11/2023, às 15:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Cláudia Lourenção, Usuário Externo**, em 27/11/2023, às 15:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/11/2023, às 08:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/11/2023, às 08:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/11/2023, às 08:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4998359** e o código CRC **616C6358**.

DEDICATÓRIA

**Aos meus queridos pais que, com muito carinho, sempre me apoiaram e
incentivaram em toda minha caminhada.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Por tudo que tem proporcionado na minha vida, pessoal e profissional, e por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente e chegar até esse momento.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva e ao Prof. Dr. Edmar Isaías de Melo a oportunidade de tê-los como orientadores. Agradeço pela confiança, pela amizade, conselhos e paciência ao longo destes anos contribuindo com seus conhecimentos e experiências para auxiliar na minha formação, não só profissional, mas também pessoal. Vocês são exemplos de simplicidade, compreensão e competência. Sempre preocupados não só com a realização do trabalho, mas principalmente com o ser humano. Muitíssimo obrigado!

Aos membros da banca de qualificação e defesa, Prof. Dr. André Luiz dos Santos, Prof^a. Dra. Bruna Cláudia Lourenção, Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz, Prof. Dr. Bruno Gabriel Lucca e Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, pela aceitação do convite e contribuições para a conclusão da tese.

Aos meus pais, Divino e Aparecida, que muitas vezes se doaram e renunciaram aos seus sonhos, para que eu pudesse realizar os meus. Essa conquista não é só minha, mas nossa. Tudo que consegui só foi possível graças ao amor, apoio e dedicação incondicional que vocês sempre tiveram por mim. Sem o apoio de vocês, eu jamais conseguiria conquistar tudo o que conquistei. Sempre me ensinaram a agir com respeito, simplicidade, dignidade, honestidade e amor ao próximo. E graças à união de todos, os obstáculos foram ultrapassados, vitórias foram conquistadas e alegrias divididas. Agradeço a paciência e compreensão com minha ausência durante essa longa jornada. Muito obrigado!

Aos meus amigos Márcia Regina, Josicléia Tarocco, Kaio Samuel, Ana Paula, Milene Mendes, Evaldo José, Cátia Nascimento, Sandra Cristina, Maria Célia D'Alessandro e Maria de Lurdes, pela amizade, carinho, conselhos e companheirismo de sempre; por estar sempre torcendo pelas minhas conquistas. Pelo apoio e incentivo. Obrigado!

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa RENAGRI pela colaboração, amizade, companheirismo e conhecimentos compartilhados.

A todos aqueles que foram meus professores ao longo da vida e contribuíram de alguma forma com a minha formação.

Aos meus alunos com quem tive contato, meu afeto e minha sincera gratidão.

Às demais pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho ou participaram da minha vida, e que, porventura, eu tenha me esquecido de agradecer. Meu muito obrigado!!

RESUMO

O desenvolvimento de novas células e sensores eletroquímicos de baixo custo e associados aos princípios da Química Analítica Verde vem sendo o objetivo de vários grupos de pesquisa. Nesta tese foram descritos dispositivos eletroanalíticos miniaturizados, práticos e versáteis para a determinação de contaminantes em amostras ambientais, empregando apenas instrumentos portáteis e de baixo custo (p.ex. caneta 3D, microrretífica, tesoura, ponteiros, etc). No primeiro capítulo a caneta 3D é proposta como um instrumento alternativo às impressoras 3D para a fabricação de sensores, sendo utilizada para extrudar um filamento condutivo de negro de fumo e ácido polilático (CB/PLA) comercial em substratos de fenolite (placa de circuito impresso). Embora fabricados artesanalmente, os eletrodos fabricados com caneta 3D apresentaram desempenho eletroquímico e reprodutibilidade de fabricação comparável com uma impressora 3D ($DPR < 20\%$ vs 8% n = 10). Como prova de conceito, curvas de calibração para analitos modelo em diferentes sistemas eletroquímicos foram construídas, como Cd^{2+} e Pb^{2+} por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV), paracetamol por análise de injeção em batelada com detecção amperométrica e ácido ascórbico por voltametria de onda quadrada (SWV). No segundo capítulo é proposta uma célula eletroquímica que contém os três eletrodos integrados (trabalho, auxiliar e referência) impressos com caneta 3D na menor ponteira de micropipeta (volume: 1 – 10 μ L). A célula necessitou de um reduzido volume de amostra (mínimo de 10 μ L) e mostrou-se muito versátil, uma vez que pode ser facilmente acoplada com diferentes ponteiros de micropipetas comerciais (manuais e eletrônicas) e ser utilizada para medidas voltamétricas estacionárias (medida após a aspiração) e hidrodinâmicas (medida concomitante à aspiração). Estas características foram demonstradas para a detecção voltamétrica de catecol, determinação de catecol por SWV estacionário e determinação de Pb^{2+} por SWASV (etapa de pré-concentração realizada durante a aspiração controlada da solução) em água de torneira e de poço artesiano, sendo obtidas recuperações próximas a 100 %. O custo de fabricação dos dispositivos desenvolvidos é muito baixo (< R\$ 0,50), uma vez que utiliza instrumentos de baixo custo e requer mínimas quantidades de filamentos condutivos. A caneta 3D mostrou-se uma ferramenta promissora para fabricar dispositivos eletroquímicos, uma vez que apresenta custo reduzido em relação às impressoras mediante modelagem por deposição fundida (R\$ 50 vs 1200), além de ser mais simples e portátil, permitindo ainda mais a produção descentralizada e por qualquer pessoa.

Palavras-chave: Modelagem por deposição fundida, Manufatura aditiva, Sensor 3D, Carbono.

ABSTRACT

The development of new low-cost electrochemical cells and sensors associated with the principles of Green Analytical Chemistry has been the objective of several research groups. In this thesis, miniaturized, practical and versatile electroanalytical devices were described for the determination of contaminants in environmental samples, using only portable and low-cost instruments (e.g., 3D pen, micro-grinder, scissors, tips, etc.). In the first chapter, the 3D pen is proposed as an alternative instrument to 3D printers for the manufacture of sensors, being used to extrude a commercial carbon black and polylactic acid (CB/PLA) conductive filament on phenolite substrates (copper board). Although manufactured by hand, the electrodes manufactured with a 3D pen showed electrochemical performance and manufacturing reproducibility comparable to a 3D printer (DPR < 20% vs 8% n = 10). As a proof of concept, calibration curves for model analytes in different electrochemical systems were constructed, such as Cd²⁺ and Pb²⁺ by square wave anodic redissolution voltammetry (SWASV), paracetamol by batch injection analysis with amperometric detection, and ascorbic acid by electrochemical voltammetry. square wave (SWV). In the second chapter, an electrochemical cell is proposed that contains three integrated electrodes (work, counter and pseudo-reference) printed with a 3D pen on the smallest micropipette tip (volume: 1 – 10 µL). The cell required a reduced sample volume (minimum of 10 µL) and proved to be very versatile, as it can be easily coupled with different commercial micropipette tips (manual and electronic) and used for stationary voltammetric measurements (measured after aspiration) and hydrodynamic (measured concomitantly with aspiration). These characteristics were demonstrated for the voltammetric detection of catechol, determination of catechol by stationary SWV and determination of Pb²⁺ by SWASV (pre-concentration step carried out during controlled aspiration of the solution) in tap water and artesian well water, with recoveries close to 100%. The manufacturing cost of the developed devices is very low (< R\$ 0.50), as it uses low-cost instruments and requires minimal quantities of conductive filaments. The 3D pen proved to be a promising tool for manufacturing electrochemical devices, as it has a reduced cost compared to printers using fused deposition modeling (R\$ 50 vs 1200), in addition to being simpler and more portable, allowing even more production decentralized and by anyone.

Keywords: Fused deposition modeling, Additive manufacturing, 3D sensor, Carbon.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de funcionamento de uma impressora 3D FDM. (I) Imagem gerada em software de modelagem e convertida em formato STL; (F) filamento utilizado para a impressão; (E) bico extrusor que promove o aquecimento do filamento; (M) mesa sobre a qual ocorre a deposição camada por camada do filamento, até a construção do objeto final (O).....24
- Figura 2.** Representação de uma caneta 3D FDM (Myriwell 3D Pen).....26
- Figura 3.** Representação esquemática dos processos de construção do sensor 3D-3EI (**Painel A**) e do eletrodo 3D-WE (**Painel B**) e respectivas imagens reais (tamanho comparado a uma moeda de US\$ 0,10). (1) placa revestida de cobre após o corte (substrato); (2) fixação da máscara adesiva; (3) corrosão da camada de cobre (não coberta com adesivo); (4) remoção do adesivo; (5) perfurações do substrato (moldes do sensor e eletrodo de trabalho); (6) extrusão do filamento condutivo de CB/PLA com caneta 3D nos moldes; (7) Polimento mecânico (frente) e ativação química/eletroquímica; (8) contato elétrico e entre as duas placas.....41
- Figura 4.** (A) Cubo oco impresso em impressora 3D e (B) Eletrodo de trabalho obtido após o corte do cubo oco impresso em 3D em pedaços de 1,5 cm x 1,5 cm e 1,5 cm de espessura.....43
- Figura 5.** Imagem do sensor 3D-3EI para detecção voltamétrica em uma gota de solução ($v = 50 \mu\text{L}$) e conector de cabo USB para contato elétrico com o potenciostato.....44
- Figura 6.** Imagem do eletrodo 3D-WE inserido na célula eletroquímica para análise por (A) BIA-Amperometria e (B) voltametria cíclica (CV) e voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV).....45
- Figura 7.** Partes da célula impressa em 3D. Os números indicam: (1) reservatório principal; (2) tampa inferior; (3) parafusos; (4) tampa superior; (5) tubo de inserção de micropipetas; (6) o ring de borracha.....46
- Figura 8.** (A) Gráficos de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e modelagem de circuitos equivalentes (inserções) com elementos do circuito (C: capacitor, R: resistores, W: impedância de Warburg) e (B) voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 1:1 mmol L⁻¹ do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ no eletrodo de carbono vítreo (linha

preta), eletrodo 3D-WE antes (linha verde) e após ativação química/eletroquímica (linha azul). Condições: **(A)** Frequência: 1 Hz a 50000 Hz, $E_{1/2} = +0,27$ V, Amplitude: 10 mV, frequência por década: 10; **(B)** v : 50 mV s^{-1}48

Figura 9. Imagens de SEM da superfície do eletrodo 3D-WE polido **(A)** e **(B)** após ativação química/eletroquímica (+1,4 V / 160 s e -1,0 / 160 s) em solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 50

Figura 10. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s^{-1}) **(A)** e respectivos gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$ **(B)** para 3D-3EI e 3D-WE.....52

Figura 11. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ usando dez diferentes eletrodos: **(A)** 3D-WE, **(B)** 3D-3EI e **(C)** 3D-EF. v : 50 mV s^{-1} 53

Figura 12. Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados no 3D-WE na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, **(B)** HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e **(C)** NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. v : 100 mV s^{-1} , $n=200$55

Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados no sensor 3D-3EI (vermelho), eletrodo de trabalho 3D-WE (azul) e eletrodo de carbono vítreo GCE (preto) na ausência (----) e presença (—) de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Eletrólito suporte: KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. v : 50 mV s^{-1}56

Figura 14. Voltamogramas cíclicos registrados no sensor 3D-3EI (vermelho), eletrodo de trabalho 3D-WE (azul) e eletrodo de carbono vítreo GCE (preto) na ausência (----) e presença (—) de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de paracetamol. Eletrólito suporte: Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7). v : 50 mV s^{-1} 57

Figura 15. Reação de oxidação do paracetamol a N-acetil-p-benzoquinona-imina.....58

Figura 16. Voltamogramas cíclicos registrados no sensor 3D-3EI (vermelho), eletrodo de trabalho 3D-WE (azul) e eletrodo de carbono vítreo GCE (preto) na ausência (----) e presença (—) de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido ascórbico. Eletrólito suporte: Tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0). v : 50 mV s^{-1} 58

Figura 17. Reação de oxidação do ácido ascórbico L-ascórbico a ácido ascórbico L-dehidroascórbico.....59

Figura 18. Voltamogramas obtidos por SWV para diferentes concentrações de ácido ascórbico (5,0 a 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Condições: Frequência: 10 Hz, Amplitude: 60 mV, Step: 5 mV. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol L^{-1} , pH = 7,2. Inserção: respectivas curvas de calibração usando a corrente de pico média \pm desvio padrão (n = 3).....60

Figura 19. Voltamogramas obtidos por SWASV para diferentes concentrações de Cd^{2+} (0,18 a 2,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e Pb^{2+} (0,10 a 1,57 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Condições: Potencial de deposição: -1,3 V (*vs* Ag/AgCl), Tempo de deposição: 150 s, Step: 1 mV, Amplitude: 40 mV, Frequência: 10 Hz. Velocidade de agitação: 700 rpm. Eletrólito suporte: Tampão Acetato 0,1 mol L^{-1} . Inserção: respectivas curvas de calibração usando a corrente de pico média \pm desvio padrão (n = 3).....61

Figura 20. Registros obtidos usando o sistema BIA com detecção amperométrica após injeções em triplicata de soluções de paracetamol (1,0 a 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em ordem crescente e decrescente de concentração. Condições: E = + 1,2 V (*vs* Ag / AgCl), Volume de injeção: 100 μL , Taxa de dispensação: 100 $\mu\text{L s}^{-1}$. Eletrólitos suporte: Tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,2. Velocidade de agitação: 700 rpm. Inserção: respectivas curvas de calibração usando a corrente de pico média \pm desvio padrão (n = 3).....62

Figura 21. Registros obtidos no 3D-WE usando o sistema BIA com detecção amperométricas para sucessivas injeções alternadas de soluções de paracetamol nas concentrações de 5,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Eletrólito suporte: tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} ; E = + 1,2 V; Volume de injeção: 100 μL ; Taxa de dispensação: 100 $\mu\text{L s}^{-1}$; Taxa de agitação: 700 rpm, (n = 5).....63

Figura 22. Curvas de calibração de dezoito experimentos sequenciais por BIA com detecção amperométrica após injeções em triplicata de soluções de paracetamol (1, 0 a 150,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) usando o mesmo 3D-WE. Condições experimentais: Volume de injeção: 100 μL , Taxa de dispensação: 175 $\mu\text{L s}^{-1}$. Eletrólito suporte: tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,7). E = +1,3 V. Taxa de agitação: 700 rpm. Equações lineares: 1ª curva: i (μA) = 0,09123 [PA] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) + 0,1316 ($R^2 = 0,9989$); 18ª curva: i_p (μA) = 0,05498 [PA] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) - 0,02977 ($R^2 = 0,9989$).....64

Figura 23. (A) Representação esquemática das etapas envolvidas na fabricação da 3PE-MT: (a) Ponteira de micropipeta transparente descartável (corpo da célula); (b) Perfuração dos moldes dos três eletrodos; (c) Fixação interna da ponteira amarela; (d) Extrusão do filamento condutivo pela caneta 3D dentro dos moldes e vedação mecânica; (d) Posicionamento de três fios de cobre com as três partes externas do CB/PLA moldado; (e) fixação de fios de cobre com filamento condutivo fundido; (f) Remoção da ponteira amarela; (g) Adição de adesivo epóxi sobre a parte externa da ponteira; (h) Corte de pequeno pedaço da extremidade mais fina da ponteira e disposição final da 3PE-MT proposta. (B) Imagem real da 3PE-MT.....71

Figura 24. Imagens dos esquemas de montagem dos eletrodos da célula (WE, CE, RE ou PRE) usados em: (A) tratamento químico/eletroquímico dos três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT e medidas eletroquímicas usando (B) três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT ou (C) eletrodo de trabalho WE de CB/PLA da 3PE-MT e eletrodos de RE e CE comerciais (Ag/AgCl/KCl_{sat} e Pt, respectivamente).....72

Figura 25. Esquema das etapas operacionais envolvidas nos três sistemas eletroquímicos de análise avaliados com a 3PE-MT: (A) Voltametria estacionária, (B) Voltametria cíclica hidrodinâmica e (C) Voltametria de redissolução anódica. Nota: as soluções estão na cor azul apenas para melhor visualização.....73

Figura 26. Imagens de diferentes micropipetas acopladas na 3PE-MT nos sistemas eletroquímicos avaliados (voltametria estacionária, voltametria hidrodinâmica e voltametria de redissolução anódica). Nota: As soluções em azul foram usadas apenas para facilitar a visualização do líquido dentro de cada componente.....74

Figura 27. Imagens das etapas de fabricação dos eletrodos de trabalho plano de CB/PLA impressos com caneta 3D: (A) Perfuração do policarbonato (moldes padronizados); (B) extrusão do filamento condutivo com a caneta 3D nos moldes; (C) CB/PLA depositado; (D) CB/PLA após polimento superficial manual com lixa; (E) Tarugos removidos prontos para serem inseridos no sistema eletroquímico tradicional de análise por SWASV.....75

Figura 28. Imagem do sistema tradicional de análise por SWASV, composto por uma célula eletroquímica impressa em 3D, um agitador mecânico feito em laboratório (alimentado por bateria), um eletrodo de trabalho plano de CB/PLA (P3DPP) impresso com caneta 3D, eletrodos comerciais de Ag/AgCl/KCl_{sat} (RE) e um fio Pt (CE).....76

- Figura 29.** Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ antes e após polimento (P) e tratamento químico/eletroquímico (EQ) em 0,5 mol L⁻¹ de NaOH (+ 1,4 V e - 1,0 V por 200 s) obtidos na 3PE-MT.....78
- Figura 30.** Voltamogramas cíclicos registrados na ausência (----) e presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em KCl 0,5 mol L⁻¹ e 200 μmol L⁻¹ de catecol em Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 7,2 (—) usando eletrodos de CB/PLA como eletrodo de WE, CE comercial (Pt) e RE (Ag/AgCl/KCL_{sat}) e eletrodos CB/PLA como WE, CE e PRE (três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT). v: 50 mV s⁻¹.....79
- Figura 31.** Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ para (A) dez varreduras sucessivas no mesmo eletrodo de CB/PLA (WE) com dois eletrodos de CB/PLA da ponteira (PRE/CE) ou dois eletrodos externos (Ag/AgCl/KCl_{sat} como RE e Pt como CE) e (B) dez 3PE-MT diferentes. v: 50 mV s⁻¹.....81
- Figura 32.** Voltamogramas registrados por SWV para concentrações crescentes de catecol de 5 a 300 μmol L⁻¹ e respectivas curvas analíticas obtidas na 3PE-MT (A) e C-SPE comercial (B). Condições SWV: a: 60 mV, f: 10 Hz, t: 5 mV; Eletrólito de suporte: Tampão fosfatoF 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2).....83
- Figura 33.** Voltamogramas obtidos por SWV para dez medidas sucessivas na presença de catecol 10, 75 e 200 μmol L⁻¹ (linhas preta, vermelha e azul, respectivamente) usando a 3PE-MT (A) e C-SPE comercial (B). Condições: v: 60 mV, f: 10 Hz, t: 5 mV; Eletrólito de suporte: Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2).....84
- Figura 34.** Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s⁻¹) (A) e respectivos gráficos de i_{pa} vs. $v^{1/2}$ (B) para 3PE -MT e C-SPE.....86
- Figura 35.** Representação esquemáticas das reações de oxidação para catecol, hidroquinona e resorcinol.....87
- Figura 36.** Respostas obtidas por SWV (correção de linha de base) na 3PE-MT em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2) na ausência (linhas tracejadas) e presença (linhas sólidas) de soluções de hidroquinona, catecol ou resorcinol (200 mmol L⁻¹). Condições: a: 60 mV, f: 10 Hz, t: 5 mV.....88

Figura 37. Voltamogramas obtidos por SWV (linha base corrigida) e respectivas parcelas de adição padrão para determinação de catecol em água de torneira (**A e B**) e água de poço artesiano (**C e D**). Amostras (linhas pretas), amostras enriquecidas com catecol (**A e C**: 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$; **B e D**: 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$; linhas vermelhas), amostras enriquecidas + 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ catecol (linhas verdes), amostras enriquecidas + 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ catecol (linhas azuis) e amostras enriquecidas + 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ catecol (linhas ciano). Condições SWV: a: 60 mV, f: 10 Hz, t: 5 mV; Eletrólito de suporte: Tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,2).....90

Figura 38. Voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos na presença de solução mista de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (5 mmol L^{-1} de cada) usando (**A**) diferentes velocidades de varredura (inserção: obtido i_L) e (**B**) diferentes vazões da micropipeta eletrônica e bomba peristáltica (inserção na cor vinho) com i_L obtido (2ª inserção). Eletrólito: KCl 0,5 mol L^{-1} . (**A**) Vazão: 555 $\mu\text{L s}^{-1}$; (**B**) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$92

Figura 39. Voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5,0 mmol L^{-1} (linha vermelha), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 5,0 mmol L^{-1} (linha azul) e mistura de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 5,0 mmol L^{-1} (linha preta). Eletrólito: KCl 0,5 mol L^{-1} . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Vazão: 555 $\mu\text{L s}^{-1}$94

Figura 40. (**A**) Voltamogramas cíclicos obtidos na 3PE-MT sob condição hidrodinâmica (preto) e estacionária (inserção, azul) para concentrações crescentes de catecol (100 – 1200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e (**B**) respectivas curvas de calibração. Condições: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; Eletrólito suporte: Tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,2); Vazão (hidrodinâmica): 555 $\mu\text{L s}^{-1}$95

Figura 41. Voltamogramas obtidos por SWASV para concentrações crescentes de Pb^{2+} (20,0 – 180,0 ppb) nos dois sistemas hidrodinâmicos avaliados: (**A**) 3PE-MT acoplada em uma micropipeta eletrônica (inserção: sistema estacionário) e (**B**) Eletrodo plano de trabalho impresso com caneta 3D (P3DPP) sob agitação mecânica. (**C**) Curvas de calibração. Condições (**A e B**): $E_{\text{limpeza}}: 0,0 \text{ V}$ (15 s), $E_{\text{dep}}: -1,3 \text{ V}$ (75 s); a: 60 mV, f: 20 Hz, Es: 1 mV. (**A**) Velocidade de aspiração: 555 mL s^{-1} ; (**B**) Velocidade de agitação: 700 rpm.....98

Figura 42. Voltamogramas obtidos por SWASV (linha base corrigida) e respectivos gráficos de adição padrão para determinação de íons de chumbo em amostras de água de torneira (**A**) e amostras de água de poço artesiano (**B**). Amostra (linha preta) e amostra enriquecida com diferentes concentrações de Pb^{2+} : 20 (linha vermelha), 30 (linha verde), 40 (linha azul), 50 (linha

ciano) e $60 \mu\text{g L}^{-1}$ (linha rosa). Condições: E_{limpeza} : 0,0 V (15 s), E_{dep} : - 1,3 V (75 s); a: 60 mV, f: 20 Hz, Es: 1 mV. Velocidade de aspiração: 555 mL s^{-1}100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dispositivos eletroquímicos impressos em 3D para aplicações ambientais.....	35
Tabela 2. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho e respectivas especificações.....	39
Tabela 3. Características analíticas dos sensores impressos com caneta 3D em diferentes sistemas eletroquímicos avaliados para determinação de ácido ascórbico, paracetamol e íons metálicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}).....	65
Tabela 4. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho e respectivas especificações.....	68
Tabela 5. Parâmetros obtidos por voltametria cíclica ($n=3$) em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ antes e após polimento (P) e tratamento químico/eletroquímico (QE) dos eletrodos CB/PLA.....	77
Tabela 6. Parâmetros analíticos obtidos para catecol por voltametria de onda quadrada na 3PE-MT e eletrodo impresso de carbono comercial (Dropsens [®]).....	85
Tabela 7. Valores de recuperação encontrados por SWV em amostras de água fortificada com solução padrão de catecol (média \pm SD; $n = 3$).....	91
Tabela 8. Parâmetros analíticos obtidos nos sistemas eletroquímicos avaliados por SWASV para determinação de íons de chumbo.....	99
Tabela 9. Valores de recuperação encontrados por SWASV em amostras de água enriquecidas com padrão Pb^{2+} (média \pm DP; $n = 3$).....	101

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ABS** – Acrilonitrila Butadieno Estireno (do inglês “Acrylonitrile Butadiene Styrene”)
- EA** – Ativação química e eletroquímica (do inglês “Electrochemical Activation”)
- BR** – Britton-Robinson
- CB/PLA** - Negro de Fumo / Ácido Polilático (do inglês “carbon black/polilactic acid”)
- CE** – Contra Eletrodo (do inglês “counter electrode”)
- CV** – Voltametria Cíclica (do inglês “cyclic voltammetry”)
- RSD** – Desvio Padrão Relativo (do inglês “relative standard deviation”)
- ECSA** – Área superficial Eletroquimicamente Ativa (do inglês “Electrochemical active surface area”)
- EIS** - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês “electrochemical impedance spectroscopy”)
- FDM** – Modelagem por Deposição Fundida (do inglês “Fused Deposition Modeling”)
- GCE** – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês “Glassy Carbon Electrode”)
- ICP/MS** – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês “inductively coupled plasma mass spectrometry”)
- ICP/OES** – espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (do inglês “inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy”)
- AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês “Atomic Absorption Spectroscopy”)
- SEM** – Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês “Scanning Electron Microscopy”)
- PRE** – Eletrodo de pseudo referência (do inglês “pseudo-reference electrode”)
- RE** – Eletrodo de referência (do inglês “reference electrode”)
- CE** – Eletrodo Auxiliar (do inglês “counter electrode”)
- WE** – Eletrodo de Trabalho (do inglês “working electrode”)
- S** – Inclinação da Curva de Calibração (do inglês “slope ou sensitivity”)
- SWASV** – Voltametria de Redissolução anódica por onda quadrada (do inglês “Square Wave Anodic Stripping Voltammetry”)
- SWV** – Voltametria de onda quadrada (do inglês “Square Wave Voltammetry”)
- v** – velocidade de varredura
- 3D-3EI** – sensor três em um integrado manufaturado com caneta 3D
- 3D-WE** – eletrodo de trabalho manufaturado com caneta 3D
- 3PE-MT** – Célula Eletroquímica contendo três eletrodos impressos com caneta 3D em uma ponteira de micropipeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Considerações Gerais	18
1.2 Impressão 3D: breve histórico e tipos de tecnologias de impressão 3D	19
1.3 Aplicação da tecnologia 3D FDM na eletroanalítica no desenvolvimento de eletrodos, células e sensores eletroquímicos	27
1.4 Técnicas analíticas e eletroanalíticas para determinação de contaminantes ambientais	29
1.5 Impressão 3D na Química Eletroanalítica Ambiental.....	34
CAPÍTULO 1	38
2 OBJETIVOS	38
2.1 Objetivo Geral.....	38
2.2 Objetivos Específicos.....	38
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 Reagentes e soluções.....	39
3.2 Instrumentação.....	40
3.3 Fabricação dos sensores impressos usando caneta 3D e placa de fenolite: Eletrodo de trabalho (3D-WE) e sensor contendo três eletrodos integrados (3D-3EI)	40
3.4 Fabricação do eletrodo de trabalho impresso utilizando a impressora 3D (3D-EF).....	42
3.5 Tratamento químico e eletroquímico utilizado nos sensores impressos em 3D	43
3.6 Medidas eletroquímicas e eletrodos utilizados	44
3.7 Medidas eletroquímicas com gota de solução	44
3.8 Célula eletroquímica para medidas estacionárias e para injeção em batelada	44
3.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	46
3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	48
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	49
4.3 Estudo comparativo da área eletroativa.....	51
4.4 Estudo da reprodutibilidade.....	53
4.5 Estudo da estabilidade e repetibilidade	54
4.6 Avaliação do desempenho dos sensores impressos em 3D	56
4.7 Desempenho analítico dos sensores impressos com caneta 3D.....	59
5. CONCLUSÕES PARCIAIS	66

CAPÍTULO 2.....	67
6 OBJETIVOS	67
6.1 Objetivo Geral.....	67
6.2 Objetivos Específicos.....	67
7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
7.1 Reagentes e soluções.....	68
7.2 Instrumentação.....	69
7.3 Fabricação da célula eletroquímica contendo os três eletrodos impressos com caneta 3D em uma ponteira de micropipeta (3PE-MT).....	69
7.4 Sistemas eletroquímicos avaliados com a 3PE-MT.....	72
7.5 Fabricação do eletrodo de trabalho planar impresso com caneta 3D e tratamento químico/eletroquímico	74
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
8.1 Voltametria estacionária.....	77
8.1.1 Caracterização da 3PE-MT por voltametria cíclica	77
8.1.2 Desempenho da célula 3PE-MT vs eletrodo impresso comercial.....	82
8.1.3 Estudo comparativo da área eletroativa.....	85
8.1.4 Características analíticas da 3PE-MT para a determinação de catecol vs literatura	87
8.2 Voltametria cíclica hidrodinâmica (VCH)	92
8.3 Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV).....	96
9. CONCLUSÕES PARCIAIS	101
10. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	102
REFERÊNCIAS.....	104
ATIVIDADES E PRODUÇÃO CIENTÍFICA DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Nos últimos anos, a contaminação ambiental por poluentes orgânicos e inorgânicos tem gerado preocupação em toda comunidade científica e na sociedade em geral, pois tais substâncias são potencialmente tóxicas, mutagênicas, cancerígenas, bioacumulativas e persistentes no ambiente podendo causar sérios danos à saúde dos seres vivos e ao meio ambiente. Portanto, seu monitoramento é de grande importância, pois pode ser útil na identificação de fontes poluidoras, no entendimento da propagação dos poluentes, dentre outros (MUÑOZ; PUMERA, 2020b).

O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de poluentes em amostras ambientais é extremamente importante para avaliar possíveis tratamentos de remediação ambiental, de saúde pública e possíveis contaminações de todo ecossistema. A determinação de poluentes orgânicos e inorgânicos geralmente é realizada por técnicas analíticas que apresentam elevado custo, uso de equipamentos de grande porte, elevado tempo de análise etc.

Nesse sentido, as técnicas eletroanalíticas são alternativas interessantes em relação aos métodos oficiais na determinação de vários poluentes, devido ao baixo custo, portabilidade e fácil operação instrumental, além de menores tempos de análises. Além disso, essas técnicas apresentam elevada sensibilidade e seletividade (dependendo do material do eletrodo), fatores importantes para monitorar baixos níveis de poluentes em matrizes ambientais.

As tecnologias de impressão 3D têm atraído a atenção da comunidade científica, devido à características atrativas como, os valores acessíveis de muitas impressoras, baixo custo de produção, descentralização da produção (compartilhamento de arquivos) e produção em larga escala. Nesta tendência, a eletroquímica e eletroanalítica vem sendo beneficiadas pela impressão 3D para a produção de eletrodos, sensores, células eletroquímicas e acessórios. Nesta perspectiva, diferentes tecnologias como por exemplo, a modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês “*fused deposition modeling*”), a estereolitografia (SLA, do inglês “*stereolithography*”) e o processamento de luz digital (DLP, do inglês “*digital light processing*”) vêm sendo muito utilizadas. Além disso, diferentes instrumentos de impressão 3D FDM como a impressora 3D e a caneta 3D vem sendo exploradas.

Nesta tese almejou-se a fabricação de dispositivos eletroquímicos miniaturizados empregando caneta 3D e outros instrumentos portáteis e de baixo custo para a análise de poluentes ambientais (orgânicos e inorgânicos). Deste modo, objetivou-se produzir dispositivos

acessíveis, alinhados com os princípios da Química Verde (redução e reaproveitamento de resíduos) e que possam ser fabricados em qualquer local e por qualquer pessoa (dispensando a aquisição de uma impressora 3D). Nas próximas seções esses assuntos são descritos mais detalhadamente.

1.2 Impressão 3D: breve histórico e tipos de tecnologias de impressão 3D

A impressão 3D, manufatura aditiva ou prototipagem rápida é uma tecnologia emergente e inovadora considerada a nova revolução industrial. É uma tecnologia recentemente explorada em diversas áreas como, indústria automobilística, aeroespacial e eletrônica, medicina, ciência, etc. (CARDOSO et al., 2020b) (HOSSAIN et al., 2021) (GARZON-HERNANDEZ; ARIAS; GARCIA-GONZALEZ, 2020) (SILVA et al., 2021).

Essa tecnologia permite projetar e fabricar objetos personalizados com rapidez e custo reduzido (HOSSAIN et al., 2021) (WIRTH et al., 2019) (WANG et al., 2017). Além disso, a manufatura aditiva possui outras vantagens como precisão, versatilidade, reprodutibilidade, durabilidade, compatibilidade com uma ampla gama de filamentos poliméricos, fabricação em uma única etapa e customização (KUMAR; PUMERA, 2021a) (RICHTER et al., 2019). A impressão 3D é uma técnica que permite a construção dos objetos 3D por meio de adições sucessivas camada por camada do filamento polimérico até se obter o resultado desejado (PARANDOUSH; LIN, 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (KALSOOM; NESTERENKO; PAULL, 2018), sendo que todo esse processo é controlado digitalmente por softwares (AMBROSI; PUMERA, 2016).

Para imprimir um objeto utilizando a manufatura aditiva é necessário criar o modelo digital em um software de desenho assistido por um computador (CAD), scanner 3D ou fotogrametria (WANG et al., 2017) (KUMAR; PUMERA, 2021a) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017). Em seguida, o modelo tridimensional do desenho é convertido para a extensão .STL (KUMAR; PUMERA, 2021a) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (REMAGGI; ZACCARELLI; ELVIRI, 2022), onde as informações do desenho serão transformadas em triângulos que descrevem a geometria superficial do objeto (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). A extensão .STL é compatível com o software de qualquer impressora 3D (CARDOSO et al., 2020b) (AMBROSI; PUMERA, 2016). Em seguida, o software da impressora vai realizar o fatiamento da imagem 3D do objeto em sucessivas camadas por um arquivo denominado G-CODE, que nada mais é

que um mapa de posições dos eixos x, y, z e extrusor que será executado pela impressora. Dessa forma, o objeto 3D é gerado a partir da deposição de uma sequência de camadas bidimensionais até a obtenção da estrutura final do objeto (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (CARDOSO et al., 2020b) (KUMAR; PUMERA, 2021a) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017).

Existem uma variedade de processos e tecnologia de impressão tridimensional que surgiram nas últimas décadas, cada uma tem um método diferente para depositar as camadas do material (AMBROSI; PUMERA, 2016) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017) (REMAGGI; ZACCARELLI; ELVIRI, 2022). Esses métodos podem ser divididos em categorias com base em suas semelhanças e as técnicas subdivididas de acordo com os métodos que causam o amolecimento ou a fusão do material tais como sinterização a laser seletiva (SLS, do inglês “selective laser sintering”), fusão seletiva a laser (SLM, do inglês “selective laser melting”) e modelagem por deposição fundida e métodos que fazem a cura de materiais líquidos como, por exemplo, a estereolitografia e a manufatura de objetos laminados (LOM, do inglês “laminated object manufacturing”) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017) (HARTINGS; AHMED, 2019).

O primeiro relato da utilização da tecnologia de impressão tridimensional surgiu em 1977 e foi descrito na patente do pesquisador W. K. Swainson (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021). Em 1981 Hideo Kodama do Instituto de Pesquisa Municipal de Nagoya, também desenvolveu um método para fabricar objetos 3D usando o método que posteriormente foi nomeado como Estereolitografia (SLA). Nesse método os objetos 3D foram criados por cura controlada de camadas sucessivas de um polímero foto-endurecedor durante a exposição à luz ultravioleta (UV) (CARDOSO et al., 2020b) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (HARTINGS; AHMED, 2019) (SU; AL’AREF, 2018) (CARDOSO et al., 2018). Somente em 1984, Charles Hull criou a primeira impressora 3D comercial e em 1986 registrou a patente para o método da estereolitografia (AMBROSI; PUMERA, 2016) (REMAGGI; ZACCARELLI; ELVIRI, 2022) (SU; AL’AREF, 2018) (CARDOSO et al., 2018). Além disso, Hull fundou a empresa 3D Systems (AMBROSI; PUMERA, 2016) (SU; AL’AREF, 2018) e também criou o formato .STL para vincular o modelo digital com a impressora 3D (AMBROSI; PUMERA, 2016) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017).

A SLA é uma técnica que fabrica objetos em 3D com uma precisão dimensional muito alta e complexas, mesmo em escalas muito pequenas. Os objetos podem ser criados com uma qualidade extremamente alta, com recursos detalhados e formas geométricas complexas. Os

materiais utilizados nessa técnica são resinas ou epóxi. Existem variadas formas de se combinar diferentes tipos de resina, o que aumenta a gama de resultados possíveis nas propriedades impressas, como por exemplo, modificar a flexibilidade, a resistência, alterar propriedades mecânicas e térmicas de acordo com suas necessidades e preferências (WANG et al., 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018).

As impressoras SLA, na sua grande maioria, consistem em uma cuba preenchida com resina fotocurável, uma plataforma móvel e uma fonte de luz UV em laser. O processo de impressão ocorre da seguinte forma: a plataforma de construção é posicionada no tanque de fotopolímero líquido, a uma distância da altura de uma camada para a superfície do líquido. Em seguida, um laser UV cria a próxima camada, curando e solidificando seletivamente a resina fotopolimérica. O feixe de laser é focado no caminho predeterminado usando um conjunto de espelhos. Toda a área de seção transversal do modelo é digitalizada, para que a peça produzida seja totalmente sólida. O processo então se repete até a formação da estrutura tridimensional desejada. Após a impressão, o objeto fica em um estado verde, sem cura total e requer um processamento adicional sob luz UV, se forem necessárias propriedades mecânicas e térmicas muito altas. A resina líquida é solidificada por meio de um processo chamado fotopolimerização. Durante a solidificação, as cadeias monoméricas de carbono que compõem a resina líquida são ativadas pela luz do laser UV e tornam-se sólidas, criando fortes ligações entre si (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (WANG et al., 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021).

Após o processo de impressão SLA, geralmente, os objetos necessitam de procedimento de pós-processamento para limpar a resina não curada de sua superfície (WANG et al., 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). Uma limitação é a resolução que é influenciada pelas propriedades da fonte de luz e características da resina. A vantagem da SLA é que ela não possui bico extrusor e conseqüentemente não apresenta problemas de entupimento (WANG et al., 2017). Entretanto, as dimensões do objeto são limitadas pelo volume da cuba (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018).

A impressão 3D pelo método de SLS foi desenvolvida e patenteada em meados da década de 1980 por Carl Deckard acadêmico da Universidade do Texas, e Dr. Joe Beaman (SU; AL'AREF, 2018). A SLS é uma técnica de manufatura aditiva pela qual a energia térmica de um laser de alta energia é utilizada para amolecer, fundir e solidificar um pó em regiões predeterminadas para formar uma estrutura 3D (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017) (HARTINGS; AHMED,

2019) (SU; AL'AREF, 2018). Esse feixe de laser segue um modelo programado (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017).

Como citado anteriormente, as impressoras 3D SLS usam um laser de alta potência para fundir pequenas partículas em pó do polímero utilizado como matéria-prima. O pó que será sinterizado e então disperso uniformemente em uma camada fina no topo da plataforma dentro da câmara de construção. Em seguida o feixe do laser faz a varredura de uma seção transversal do modelo 3D, de acordo com as informações do projeto, aquecendo o pó logo abaixo ou exatamente no ponto de fusão do material. Isso funde as partículas e cria uma camada sólida. Para padronizar a energia do feixe de laser são empregados lentes e espelhos para este propósito. Quando a camada é finalizada a plataforma de construção desce na altura da espessura de uma camada e o leito de alimentação sobe para fornecer pó para a próxima camada. Então, essa nova camada de pó é uniformizada pelo rolo antes do laser sinterizar a próxima camada da estrutura tridimensional. Esse processo se repete para cada camada até que as peças sejam concluídas. (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017).

Como o feixe de laser sinteriza apenas pontos específicos do pó para formar o objeto 3D, o pó não sinterizado pode atuar como material de suporte (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). Portanto, na impressão SLS não é necessário utilizar suportes para produzir as peças. Essa característica permite a construção de peças com geometrias complexas (KUMAR; PUMERA, 2021a) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). Esse pó é removido após o término da impressão usando uma escova de cerdas macias (WANG et al., 2017) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) e pode ser reutilizado após o estágio de recuperação evitando o desperdício de material (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). Entretanto, o alto custo de uma impressora SLS é uma desvantagem (AMBROSI; PUMERA, 2016) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018).

As impressoras 3D SLS são comumente conhecidas por produzirem peças com superfície áspera e rugosa (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) então, costuma-se empregar um tratamento após a impressão (polimento mecânico ou um tratamento químico) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). A resolução e a rugosidade do objeto 3D fabricado com a SLS depende do tamanho das partículas, quanto maior a partícula menor a resolução e maior a rugosidade (WANG et al., 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018). Outros fatores também podem influenciar na resolução da SLS tais como, a potência do feixe de laser e dos parâmetros da impressora (velocidade do rolo, potência e ótica

do laser, espaçamento e a velocidade de varredura) (WANG et al., 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018).

Nas impressoras SLS diferentes materiais podem ser utilizados como, por exemplo, plástico, madeira, metal (alumínio, bronze, titânio, etc.), cerâmica, polietileno, acrílico, proteína, liga de aço, policaprolactona, poliamida (náilon), entre outros (WANG et al., 2017) (PARANDOUSH; LIN, 2017) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AMBROSI; PUMERA, 2016). Em 1992, Carl Deckard criou a sua primeira empresa Desktop Manufacturing Corporation (DTM) para produzir e comercializar impressoras 3D baseada em SLS. Apesar disso, a concorrente 3D Systems acabou adquirindo a empresa DTM (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017) (SU; AL'AREF, 2018). Carl Deckard conseguiu fundar outra empresa Sinterstation em 2000 para comercializar a tecnologia 3D no mercado (SU; AL'AREF, 2018).

No final dos anos 80, S. Scott e Lisa Crump patentearam um novo método de impressão tridimensional chamado de Modelagem por deposição fundida (AMBROSI; PUMERA, 2016) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017) (SU; AL'AREF, 2018). No ano seguinte, ambos criaram a empresa Stratasys para comercializar o produto (SU; AL'AREF, 2018). Com a expiração da patente da Stratasys em 2009 (WIRTH et al., 2019) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017) o uso da FDM ganhou grandes proporções em várias áreas devido a maior disponibilidade, simplicidade, alta velocidade, impressão multimaterial, ampla gama de filamentos, compactação das impressoras 3D e preços acessíveis (WANG et al., 2017) (KUMAR; PUMERA, 2021a) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (CARDOSO et al., 2018). Todos esses fatores contribuíram para a FDM ser a técnica de manufatura aditiva mais utilizada em impressões 3D atualmente (PARANDOUSH; LIN, 2017) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (CARDOSO et al., 2018).

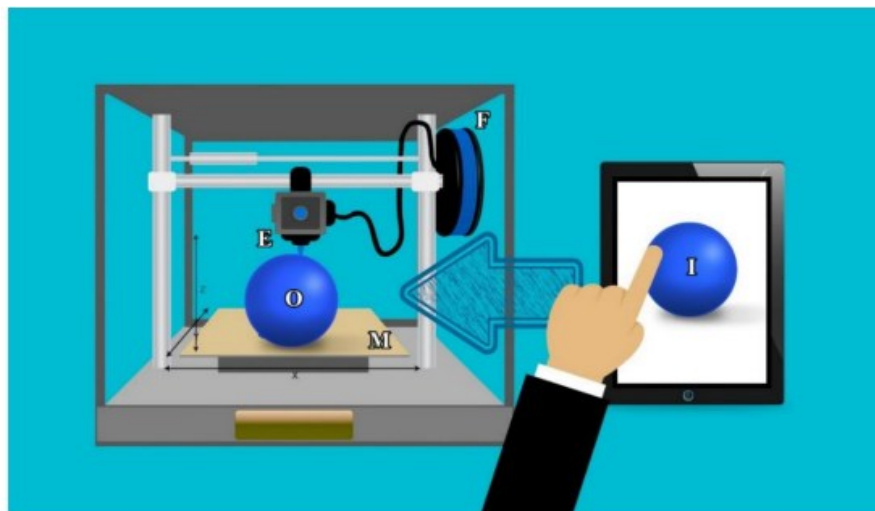
São inúmeras as vantagens obtidas através da utilização dessa nova tecnologia, especialmente no desenvolvimento de novos materiais, uma vez que fornece a possibilidade de obtenção de novos dispositivos e tecnologias com baixo custo em relação a outros métodos, boa performance, versatilidade na obtenção com diferentes formatos e desenhos com elevada precisão e prototipagem rápida com inúmeras possibilidades (AMBROSI; PUMERA, 2016) (CARDOSO et al., 2020b).

As impressoras 3D FDM são muito versáteis, pois permitem a criação de objetos tridimensionais em diferentes formatos e o uso de uma grande variedade de filamentos poliméricos. Essa técnica consiste na extrusão de um polímero termoplástico (filamento) onde ele é aquecido até o estado semifundido ou fundido e extrudado pelo bico do dispensador da impressora sobre uma mesa geralmente aquecida, gerando a primeira camada de material

sólido. À medida que as camadas são depositadas na base de construção elas se solidificam formando uma camada firme e uniforme sobre a camada anterior (CARDOSO et al., 2020b) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021). Esse processo é repetido sucessivamente camada por camada até a criação do objeto final. Após o processamento final do objeto de interesse por FDM, ele pode requerer polimento para alisar a superfície, remover material suporte por ruptura ou trituração, preenchimento de lacunas, lixamento para arredondar os cantos e correção de falhas com acetona ou resina epóxi (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018).

O funcionamento de uma impressora 3D do tipo FDM é apresentado na Figura 1. As principais vantagens apresentadas por este tipo de técnica estão na grande versatilidade e no baixo custo de obtenção de filamentos e de impressoras 3D (AMBROSI; PUMERA, 2016).

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma impressora 3D FDM. (I) Imagem gerada em software de modelagem e convertida em formato STL; (F) filamento utilizado para a impressão; (E) bico extrusor que promove o aquecimento do filamento; (M) mesa sobre a qual ocorre a deposição camada por camada do filamento, até a construção do objeto final (O).



Fonte: Adaptado de (MOHAMED HASSAN, 2023).

Dentre as diferentes técnicas que podem ser utilizadas para a deposição do material, a tecnologia FDM vem sendo uma das mais empregadas, tanto no meio acadêmico quanto em processos industriais devido a maior disponibilidade, simplicidade, alta velocidade, impressão multimaterial, ampla gama de filamentos, compactação das impressoras 3D e processos acessíveis (FARAHANI; DUBÉ; THERRIAULT, 2016).

Nesse contexto, a Eletroanalítica tem se beneficiado dessa nova tecnologia. As impressoras 3D FDM foram utilizadas no desenvolvimento de eletrodos, células e sensores eletroquímicos com menor custo de produção e desempenho similar ou superior a alguns métodos disponíveis (AMBROSI; PUMERA, 2016) (SILVA et al., 2021).

Diversos materiais poliméricos podem ser utilizados na impressão 3D FDM, como poliamida (PVA), polipropileno (PP), poliestireno de alto impacto (HIPS), politereftalato de estireno (PET), policapoliâmidâ (PA), elastômeros termoplásticos (TPE), policarbonato (PC) e polietileno tereftalato de etileno glicol (PETG) (CARDOSO et al., 2020b) (KUMAR; PUMERA, 2021b) (AGRAWAAL; THOMPSON, 2021) (KALSOOM; NESTERENKO; PAULL, 2018) (AMBROSI; PUMERA, 2016) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (CARDOSO et al., 2018). Os filamentos termoplásticos acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e ácido polilático (PLA) são os mais amplamente utilizados na impressão FDM e no campo da eletroanálise, visto que possuem baixa temperatura de fusão e menor custo (WANG et al., 2017) (AWAD; HABASH; HANSEN, 2018) (HARTINGS; AHMED, 2019) (LIU et al., 2017) (MUÑOZ; PUMERA, 2020). Além do baixo custo, estes materiais apresentam vantagens extremamente promissoras. O ABS, por exemplo, tem como principais vantagens, a elevada resistência ao impacto, boa resistência térmica, pode ser reutilizado, é leve, durável, facilmente extrudado e flexibilidade moderada (CARDOSO et al., 2020b) (SILVA et al., 2021) (GOKHARE; RAUT; SHINDE, 2017). Já o PLA é versátil, tem boa flexibilidade, facilmente manuseado, além de ser biodegradável e apresentar menor toxicidade com relação ao ABS (SILVA et al., 2021).

Uma alternativa interessante às impressoras 3D FDM são as canetas 3D, que também criam objetos sólidos através da extrusão de filamentos poliméricos através de um bico aquecido sobre uma superfície mais fria. No entanto, a operação com a caneta 3D é um processo artesanal. Nesse sentido, é difícil obter reprodutibilidade com as mesmas variáveis de impressão, por exemplo, posição dos eixos x, y e z, distância entre o bico e a plataforma, temperatura da plataforma, assim como tamanho e forma do objeto, o que limita a reprodutibilidade e a precisão com a qual o objeto é construído. Uma estratégia para contornar a falta de reprodutibilidade das canetas 3D é o emprego de moldes para padronizar a produção das peças (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (JOÃO et al., 2020) (CARDOSO et al., 2020c) (SOUSA; DUARTE; COLTRO, 2020).

Além disso, a maioria das canetas 3D comercializadas fornece uma faixa constante ou limitada de velocidade de impressão e temperatura do bico (60 a 220 °C), o que reduz a variedade de materiais poliméricos que podem ser utilizados. Até o momento, as canetas 3D

têm sido usadas principalmente por entusiastas, crianças e artistas para criar uma infinidade de itens. Embora as canetas 3D tenham começado como passatempo, atualmente ela tem sido utilizada também no campo do ensino (BERNARD; MENDEZ, 2020), por exemplo, na construção de modelos matemáticos e químicos e na pesquisa em Química Analítica e Eletroanalítica (NG; SINCLAIR; DAVIS, 2018). Recentemente, dispositivos analíticos microfluídicos foram fabricados usando uma caneta 3D para desenhar barreiras plásticas (zonas e canais) sobre substratos de papel (SOUSA; DUARTE; COLTRO, 2020).

Uma das vantagens das canetas 3D quando comparada as impressoras 3D FDM é o baixo custo (R\$ 50 vs 1200) (CARDOSO et al., 2020a) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020). Além disso, as canetas 3D são portáteis, de fácil manuseio, não precisam de softwares, possuem menor tempo de impressão, fácil manutenção, e consumo reduzido de filamentos (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (CARDOSO et al., 2020c) (JOÃO et al., 2020). Todos esses fatores corroboram para a caneta 3D ser considerada uma impressora FDM portátil (CARDOSO et al., 2020c) (JOÃO et al., 2020). A Figura 2 mostra a ilustração de uma caneta 3D FDM, modelo Myriwell 3D Pen e seus componentes básicos para funcionamento. É uma caneta leve, com aproximadamente 65 g e pequena (18,5 x 4,1 x 2,1 cm). Apresenta formato ergonômico, permite firmeza confortável para as mãos. Equipada com um bico de impressão quente de cerâmica de 0,4 mm e controle contínuo e ajustável de velocidade, permite regular a velocidade e fluxo de filamento para otimizar durante o funcionamento. Ela pode ser alimentada com PLA ou ABS de 1,75 mm, temperatura de aquecimento entre 160 e 230 °C e não apresenta interruptor e preço aproximadamente R\$ 50.

Figura 2. Representação de uma caneta 3D FDM (Myriwell 3D Pen).



1.3 Aplicação da tecnologia 3D FDM na eletroanalítica no desenvolvimento de eletrodos, células e sensores eletroquímicos

Na Eletroanalítica, a impressão 3D FDM é a tecnologia mais popular na construção de sistemas eletroquímicos devido ao baixo custo em comparação a outras tecnologias de manufatura aditiva, devido aos custos acessíveis das impressoras e dos filamentos poliméricos, além do uso de softwares gratuitos de código aberto (CARDOSO et al., 2020b) (RICHTER et al., 2019) (CARDOSO et al., 2018) (JOÃO et al., 2020).

Artigos recentes de revisão resumem os avanços de dispositivos eletroquímicos impressos em 3D na construção de eletrodos, células e sensores (CARDOSO et al., 2020b) (SILVA et al., 2021) (WHITTINGHAM et al., 2021), uma área com aumento exponencial no número de publicações nos últimos anos. Na construção de dispositivos eletroquímicos de análise são utilizados filamento poliméricos isolantes (por exemplo, ABS e PLA) e condutores, provenientes da mistura de PLA ou ABS isolante com material condutivo, como nanotubos de carbono, grafite, grafeno ou negro de fumo (CARDOSO et al., 2020b) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (WIRTH et al., 2019) (CARDOSO et al., 2018) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2022). Assim podem ser projetados de modo personalizado e impresso no próprio laboratório a baixo custo.

É imprescindível que os filamentos termoplásticos empregados na construção de sensores eletroquímicos sejam eletricamente condutores (FOSTER et al., 2020). Esses filamentos compósitos podem ser obtidos pela mistura de materiais carbonáceos (nanotubos de carbono, negro de fumo, grafite e grafeno) com PLA ou ABS, comercializados por poucas empresas como ProtoPasta[®] (CB/PLA), Black Magic[®] (GR/PLA), 3DEdge[®] (C/ABS) e Amolen[®] (C/PLA) (KATSELI; ECONOMOU; KOKKINOS, 2020) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2022) (WIRTH et al., 2019).

Em geral, os sensores impressos em 3D construídos usando os filamentos condutivos apresentam desempenho eletroquímico inicialmente ruim por causa da alta resistividade elétrica devido à maior quantidade de polímero isolante na composição dos compósitos condutores, cerca de 80% em massa (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (CARDOSO et al., 2020c). Relatos demonstram que a resposta eletroquímica dos sensores impressos em 3D pode ser aprimorada após tratamentos da superfície. Por exemplo, o desempenho eletroquímico de sensores impressos com compósito de PLA condutivo para um conjunto de analitos foi aprimorado após tratamento com solventes (DMF ou acetona), ativação química/eletroquímica,

polimento mecânico, processo Fenton, laser de CO₂ ou tratamento térmico, entre outros (KATSELI et al., 2020a) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2022) (SILVA-NETO et al., 2021) (RICHTER et al., 2019) (CARDOSO et al., 2020a) (ROCHA et al., 2021) (DOS SANTOS et al., 2019) (KALINKE et al., 2020) (BROWNE et al., 2018) (ROCHA et al., 2020). Tais procedimentos removem parcialmente o polímero isolante, proporcionando maior exposição de partículas condutoras na superfície do sensor (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (RICHTER et al., 2019) (CARDOSO et al., 2020a) (CARDOSO et al., 2020c).

Nesse sentido, o desenvolvimento de eletrodos, células e sensores personalizados fabricado por impressão 3D é uma tendência na Eletroquímica e Eletroanalítica.

Na literatura, são encontrados trabalhos que descrevem a construção de eletrodos, sensores e células eletroquímicas impressas utilizando impressora e caneta 3D para diversas aplicações eletroanalíticas. Sistemas eletroquímicos construídos totalmente impressos em 3D, nos quais o corpo da célula e eletrodos (WE, CE e PRE) são impressos em etapas independentes, usando filamentos isolantes e condutivos respectivamente (RICHTER et al., 2019) e também simultaneamente em uma única etapa (dispositivos integrados contendo célula mais três eletrodos incorporados) (O'NEIL et al., 2019) (KATSELI; ECONOMOU; KOKKINOS, 2019) (KATSELI; ECONOMOU; KOKKINOS, 2020) (KATSELI et al., 2020a), utilizando impressora 3D com extrusão dupla, para extrusão do filamento isolante e condutivo em dois bicos dispensadores diferentes.

Em outros trabalhos, apenas o corpo foi impresso usando a impressora 3D (CARDOSO et al., 2018) (CARDOSO et al., 2020b). A caneta 3D foi utilizada para fabricar somente os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar onde os corpos dos eletrodos foram impressos utilizando uma impressora 3D (CARDOSO et al., 2020a) e não impresso utilizando fenolite como substrato (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020). A última abordagem é muito interessante, uma vez que vários substratos comuns podem ser usados para a construção de eletrodos e células eletroquímicas (variedade de materiais/formatos facilmente disponíveis), além da produção ficar totalmente independente de uma impressora 3D.

A impressão 3D tem sido explorada de diversas maneiras pela comunidade científica da forma mais conveniente em cada caso, por exemplo, seja utilizando apenas a impressora 3D, apenas a caneta ou a combinação de ambos os instrumentos. Além disso, uma variedade de eletrodos, sensores e células eletroquímicas impressos em 3D tem sido empregado em análises de analitos de interesse ambiental, como por exemplo, compostos orgânicos e inorgânicos utilizando diferentes técnicas eletroanalíticas.

1.4 Técnicas analíticas e eletroanalíticas para determinação de contaminantes ambientais

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais intensos e frequentes, principalmente devido ao elevado crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Problemas ocasionados pela interferência do ser humano têm provocado impactos irreversíveis na qualidade do solo, ar e água. O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de poluentes em amostras ambientais, como por exemplo, metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos é extremamente importante para avaliar possíveis tratamentos de remediação ambiental, de saúde pública e possíveis contaminações de todo ecossistema (MUÑOZ; PUMERA, 2020).

Os ambientes aquáticos são os principais receptores de diversos contaminantes decorrentes de fontes poluidoras, tais como os metais pesados, que podem causar distúrbios em todo o ecossistema (CUI; WU; JU, 2015). Os metais pesados são elementos tóxicos, não biodegradáveis e persistentes que apresentam alto potencial ecotoxicológico e de bioacumulação nos seres vivos (GAN et al., 2015). A exposição a esses metais pode ocasionar alterações no comportamento e no funcionamento dos organismos, tais como atividade alimentar, crescimento e reprodução. A bioacumulação ocorre através da alimentação e água contaminados principalmente, e diz respeito à permanência dos metais, principalmente, nos tecidos vivos dos indivíduos (ROGGE; DREWES, 1993).

Ao chegarem aos corpos hídricos, os metais podem se distribuir entre água e sedimento, sendo contaminantes persistentes e não biodegradáveis. Dessa forma, eles apresentam potencial de provocar efeitos adversos aos organismos e comunidades biológicas (GARCIA-ORDIALES et al., 2018)(DEVASENATHIPATHY et al., 2014). Estudos de monitoramento no Brasil têm evidenciado a ocorrência de uma série de metais na água e sedimento acima dos limites permitidos pela legislação ambiental, destacando-se o cádmio (Cd) e chumbo (Pb). O chumbo e o cádmio são dispersos no meio ambiente principalmente através de atividades antropogênicas, como a mineração/fundição, fabricação de produtos industriais (principalmente baterias), queima de combustíveis e a incineração de resíduos (NGUYEN; LUNSFORD, 2012) (DEVASENATHIPATHY et al., 2014). O Cd(II) e o Pb(II), podem ser absorvido pela respiração, alimentação e contato corporal, e é facilmente transportado a longas distâncias na forma particulada (FAROON et al., 2012). A exposição a curto e longo prazo tem sido associada a distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos em concentrações a níveis traço como, doenças cardiovasculares e respiratórias, além de induzir vários tipos de câncer e danos irreversíveis ao sistema nervoso e aos rins (NGUYEN; LUNSFORD, 2012) (FAROON et al.,

2012) (DEVASENATHIPATHY et al., 2014). Portanto, devido a problemática e aos efeitos adversos causados pelos metais pesados no meio ambiente e na saúde humana, o desenvolvimento de métodos simples, sensíveis e seletivos aplicados na determinação de íons provenientes desses metais é extremamente importante.

Os métodos analíticos comumente utilizados para análise de metais são as técnicas espectrométricas de massa e ópticas (WELZ; SPERLING, 2007) e para a análise de compostos orgânicos as cromatográficas (PARRIS, 2000) (MEYER, 2010) (SNYDER, 1997). A determinação de metais geralmente é realizada por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). No entanto, a quantificação de metais através da AAS pode apresentar limitações com relação a efeitos de matriz em vários tipos de amostras (WANG et al., 2012b). Além disso, a técnica de espectroscopia de absorção atômica normalmente não permite a realização de análises multielementares, o que faz com que cada analito presente na amostra seja determinado separadamente aumentando o tempo de análise e o custo com geração de grande quantidade de resíduos. Por outro lado, a determinação simultânea de íons metálicos pode ser realizada empregando a Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Entretanto, ICP-OES é uma técnica encontrada em poucos laboratórios no Brasil, em virtude do alto custo de aquisição e manutenção do espectrômetro de emissão, bem como elevado tempo de análise e necessidade de analistas altamente capacitados para operar o equipamento (OUYANG et al., 2011).

Além dos contaminantes inorgânicos, contaminantes emergentes orgânicos têm atraído a atenção de pesquisadores do mundo todo, devido aos seus potenciais efeitos indesejáveis ao meio ambiente e a saúde humana. O paracetamol (acetaminofeno, N-acetil-p-aminofenol) é um fármaco classificado como contaminante emergente mais abundantes encontrados em efluentes de águas residuais, águas superficiais, água potável e solo (PHAM; KIM; KO, 2020) (HENRIQUE et al., 2020). O paracetamol está em foco por sua bioacumulação no meio ambiente como desreguladores endócrinos e seus efeitos nos ecossistemas (ABBAS et al., 2022) (HENRIQUE et al., 2020).

Os compostos fenólicos de dihidroxibenzeno como o catecol, a hidroquinona e o resorcinol são poluente ambientais com estruturas químicas semelhantes (isômeros), elevada toxicidade e com propriedades resistentes a degradação, sendo uma ameaça ao meio ambiente e prejudicial à saúde humana e animal (YIN et al., 2020) (LI et al., 2022) (CHETANKUMAR; SWAMY; SHARMA, 2020) (HUANG et al., 2016). São composto amplamente utilizados nas indústrias de produtos químicos agrícolas (pesticidas), indústrias de cosméticos e corantes,

farmacêutica etc. (XIANG et al., 2018). Quando encontrados em baixas concentrações, podem ocasionar doenças mutagênicas, carcinogênicas, danos renais ou dores de cabeça em seres humanos (CHETANKUMAR; SWAMY; SHARMA, 2020). Deste modo, o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos para o monitoramento desses poluentes emergentes em amostras ambientais é de suma importância.

As técnicas cromatográficas são consideradas referência para a análise de compostos orgânicos, tais como os avaliados nos dispositivos desta tese (p.ex. paracetamol, ácido ascórbico, catecol e hidroquinona). As técnicas comumente utilizadas são a cromatografia líquida (HPLC) e a gasosa (GC). A diferença básica entre elas é o estado físico da fase móvel (PARRIS, 2000) (MEYER, 2010) (SNYDER, 1997). A HPLC é um método de separação onde os componentes de uma mistura são separados ao passarem pela coluna que retém os compostos de acordo com as interações de cada molécula com a fase estacionária e com a fase móvel (HARRIS, 2016). Assim, à medida que os compostos são liberados da coluna eles são identificados por um detector (p.ex. eletroquímico ou espectrofotometria/UV). Por meio dessa técnica é possível quantificar substâncias orgânicas simultaneamente com base na altura ou área do pico (VICKERS et al., 2018), bem como identificar as substâncias considerando o tempo de retenção.

Na GC a fase móvel é um gás inerte e os analitos são separados de acordo com a interação com a fase estacionária. A ordem de eluição dos componentes está relacionada com a volatilidade e a interação com a coluna capilar, ou seja, os constituintes mais voláteis eluem primeiro, seguido dos analitos que possuem maior tempo de retenção. Os detectores utilizados na GC podem ser de ionização em chama, de condutividade térmica, captura de elétrons, de espectrometria de massa (PARRIS, 2000) (MEYER, 2010) (SNYDER, 1997), entre outros.

Apesar de bastante robustas e confiáveis, a instrumentação necessária para análises cromatográficas como HPLC e GC apresentam desvantagens em relação ao elevado custo (aquisição e manutenção) e operação dos equipamentos, uma vez que requer solventes e reagentes ultrapuros e operador capacitado (PARRIS, 2000) (MEYER, 2010) (SNYDER, 1997). Assim, o uso de técnicas analíticas sensíveis, rápidas e de menor custo é de suma importância para o monitoramento de metais e compostos orgânicos em matrizes ambientais “*in loco*” ou em laboratórios com pouca infraestrutura.

Neste sentido, as técnicas eletroanalíticas são alternativas interessantes em relação aos métodos oficiais na determinação individual ou simultânea de metais pesados e compostos orgânicos, devido ao baixo custo, facilidade e portabilidade dos instrumentos, além da obtenção de resultados rápidos (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003) (NUNES et al., 2016)

(ASADIAN; GHALKHANI; SHAHROKHIAN, 2019). Por meio dessas técnicas obtêm-se informações qualitativas e quantitativas sobre a espécie eletroativa de interesse (ALEIXO, 2018) (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Estas técnicas fundamentam-se na relação entre a quantidade da substância com alguma propriedade elétrica como, condutividade elétrica, potencial, corrente ou carga elétrica (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Existem diferentes técnicas eletroanalíticas como por exemplo, voltametria, potenciometria, amperometria, condutometria, etc. (HARRIS, 2016) (SKOOG; JAMES; TIMOTHY, 2002). As técnicas voltamétricas são as mais utilizadas, sendo empregadas na análise de uma variedade de analitos em distintas amostras. A voltametria é realizada comumente em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde cada eletrodo exerce sua função específica (ALEIXO, 2018) (SKOOG; JAMES; TIMOTHY, 2002). Em resumo, mede-se a corrente entre o eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho enquanto aplica-se uma varredura de potenciais no eletrodo de trabalho versus o eletrodo de referência (HARRIS, 2016). A reação de oxirredução do analito ocorre na superfície do eletrodo de trabalho e a corrente faradaica gerada é proporcional à concentração da espécie química. As informações sobre o sistema (potenciais e corrente(s) de pico) são registradas simultaneamente e exibidas em forma de um voltamograma (ALEIXO, 2018) (SKOOG; JAMES; TIMOTHY, 2002).

Dentre as técnicas voltamétricas, as técnicas de pulso (p.ex. voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada), possuem maior sensibilidade, visto que o potencial aplicado não é uma função linear do tempo. Nesse sentido, as técnicas pulsadas promovem a melhor discriminação entre as correntes capacitiva e a faradaica resultando na menor contribuição da capacitiva no sinal eletroquímico (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003) (SOUZA et al., 2004). A voltametria de onda quadrada é a técnica que associa rapidez e alta sensibilidade, além de fornecer baixos limites de detecção que são comparáveis aos obtidos por cromatografia e a espectroscopia (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003) (SOUZA et al., 2004). Além disso, as técnicas pulsadas oferecem muitas vantagens como a seletividade, especificidade, sensibilidade e baixo limite de detecção (SOUZA et al., 2004) (HARRIS, 2016) (SKOOG; JAMES; TIMOTHY, 2002)

A eletroanálise de metais geralmente é realizada empregando a técnica de voltametria de redissolução (SV, do inglês “anodic stripping voltametry”), composta de duas etapas: (a) acumulação ou deposição (pré-concentração) e (b) redissolução. Durante a acumulação, o analito (íon metálico) presente na solução é eletrodepositado na superfície do eletrodo de trabalho, por convecção, mediante aplicação de um potencial de oxidação (voltametria de redissolução catódica, CSV) ou um potencial de redução (voltametria de redissolução anódica,

ASV) ou mesmo sem aplicação de potencial através da adsorção espontânea destes na superfície do eletrodo (voltametria de redissolução adsortiva, AdSV) (GUO et al., 2016) (TÖLG, 1986). Durante a redissolução, a corrente proporcional à concentração dos metais na superfície é monitorada mediante a varredura em potencial oposto (solução em regime estacionário) ao processo redox utilizado na etapa de acumulação (GUO et al., 2016) (SKOOG; JAMES; TIMOTHY, 2002). Para a obtenção de reprodutibilidade das medidas, os parâmetros da etapa de deposição (tempo de deposição, potencial de deposição e a intensidade do transporte de massa) devem ser constantes no decorrer das medidas. O tempo de deposição pode variar amplamente (0,5 até 30 min. ou mais), dependendo da concentração de analito a ser detectado e o eletrodo de trabalho utilizado. A corrente adquirida na redissolução é proporcional à quantidade de analito depositado na superfície do eletrodo de trabalho. Assim, soluções com baixa concentração de analito exigem tempos de deposição mais longos (TÖLG, 1986).

Na determinação de compostos orgânicos, a análise por injeção em batelada (BIA, do inglês “*Batch Injection Analysis*”), por exemplo, se mostra promissora. É um sistema de análise rápido e portátil. Nos sistemas BIA com detecção eletroquímica, pequenos volumes de solução contendo o analito de interesse são injetados com auxílio de uma micropipeta (normalmente eletrônica) diretamente sobre um detector imerso em um maior volume de eletrólito suporte. As principais vantagens desse tipo de procedimento são, a elevada frequência analítica, a necessidade de volumes reduzidos de amostras e reagentes, simplicidade, boa repetibilidade e sensibilidade. Uma vantagem adicional do sistema BIA está em sua fácil adaptação à instrumentação portátil dedicada a análises *in loco* (HAŠŠO; ŠVORC, 2022) (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995) (WANG, 1992).

Em uma célula BIA, o eletrodo de trabalho é posicionado no sentido oposto ao da injeção. Para a injeção das soluções em análise geralmente é utilizada uma micropipeta eletrônica (WANG, 1992), pois ela fornece maior precisão, visto que as condições (volume e principalmente velocidade de injeção) são reguladas eletronicamente. Logo, operadores com pouca ou nenhuma experiência podem realizar as injeções no sistema de forma reprodutível. A ponta da micropipeta é acomodada em um orifício (localizado na tampa da célula) posicionado na direção exatamente oposta (frontal) ao eletrodo de trabalho, de modo que todas as injeções sejam feitas com distâncias idênticas entre a ponta e a superfície do eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho pode ser movido para cima ou para baixo, de modo a ajustar a melhor distância entre a superfície do eletrodo e a ponta da micropipeta. Em outros dois orifícios localizados na tampa superior da célula são fixados o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. Se necessário, pode ser inserida uma barra magnética para acelerar o

transporte de massa após a injeção da solução em teste no interior da célula. Por fim, é adicionada a solução do eletrólito suporte em volume suficiente para que os três eletrodos tenham contato elétrico entre si (HAŠŠO; ŠVORC, 2022) (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995) (WANG, 1992).

1.5 Impressão 3D na Química Eletroanalítica Ambiental

A realização de análises de interesse ambiental vem crescendo consideravelmente em grupos de pesquisa que trabalham com a tecnologia de impressão 3D. Nos últimos anos, muitos trabalhos relataram a aplicação de eletrodos, sensores e células eletroquímicas impressos em 3D para análise de contaminantes ambientais, como por exemplo, metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso (MUÑOZ; PUMERA, 2020). Neste contexto, a impressão 3D FDM é a tecnologia mais utilizada, devido ao menor custo dos instrumentos e filamentos poliméricos. Através dela, diferentes plataformas de simples detecção, baixo custo, portáteis, miniaturizadas e altamente sensíveis foram desenvolvidas e voltadas para a eletroanálise de contaminantes ambientais (MUÑOZ; PUMERA, 2020).

Artigos de revisão apresentam eletrodos, células e sensores eletroquímicos fabricados por impressão 3D FDM para a análise de contaminantes ambientais em amostras de águas naturais (MUÑOZ; PUMERA, 2020). Alguns destes dispositivos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Dispositivos eletroquímicos impressos em 3D para aplicações ambientais.

Tecnologia de impressão 3D	Material	Analito	Referência
Estereolitografia	-	Cádmio e Chumbo	(HONG et al., 2016)
Impressora 3D FDM	Eletrodo: CB/PLA*	Clorofenóis e Nitrofenóis	(JYOTI et al., 2021)
Impressora 3D (FDM e DLP) e Caneta 3D FDM	Eletrodo: CB/PLA* Corpo do eletrodo: ABS** ou Resina (DLP)**	Chumbo e Cobre	(JOÃO et al., 2020)

Impressora FDM	Eletrodos: CB/PLA* Corpo da célula: PLA****	Mercúrio	(KATSELI et al., 2020a)
Impressora FDM	Eletrodos: CB/PLA* Corpo do dispositivo (molde): ABS**	Nitrito	(CARVALHO; FERREIRA; LUCCA, 2021)
Impressora FDM	Eletrodos: CB/PLA* (CE) Corpo do dispositivo (molde): ABS**	Nitrato	(SIBUG-TORRES et al., 2021)

*CB/PLA: Ácido polilático com negro de fumo

**ABS: Acrilonitrila estireno butadieno

***DLP: Processamento de luz digital

****PLA: Ácido polilático

Katseli *et al.* desenvolveram um dispositivo eletroquímico impresso em 3D utilizando uma impressora de extrusão dupla, sendo composto por um suporte para acomodar os eletrodos (WE, CE e pseudo-referência) impresso em PLA e os três eletrodos impressos com filamento condutivo CB/PLA aplicado na determinação de mercúrio por voltametria de redissolução anódica em amostras de água mineral e óleo de peixe, obtendo limite de detecção de $0,52 \mu\text{g L}^{-1}$ (KATSELI *et al.*, 2020b).

Carvalho *et al.* desenvolveram um dispositivo eletroanalítico microfluídico impresso em 3D FDM. A plataforma principal foi fabricada em ABS e os sensores eletroquímicos fabricados utilizando o filamento condutivo de CB/PLA. Esse sistema foi utilizado para a detecção de nitrito em amostras de água provenientes de poço artesiano, obtendo faixa linear de trabalho de 8,0 a $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $2,39 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CARVALHO; FERREIRA; LUCCA, 2021).

Joyti *et al.* desenvolveram eletrodos de trabalho impresso em 3D FDM utilizando uma impressora 3D e filamento condutivo de Grafeno/PLA aplicado na análise de fungicidas como, metil paration, paration, fenitrotion e paraoxon em água utilizando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial (JYOTI *et al.*, 2021).

João *et al.*, fabricaram um sensor eletroquímico utilizando uma caneta 3D e filamento condutivo de CB/PLA para determinação de Chumbo e Cobre em meio aquoso. O sensor desenvolvido apresentou ampla faixa linear de trabalho em meio aquoso ($870,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os metais) e limites de detecção estimados em 1,0 e $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo e cobre (JOÃO *et al.*, 2020).

Embora o emprego de impressoras 3D permita a fabricação em massa de dispositivos de baixo custo, esta requer um espaço fixo para alocação da máquina, além de conhecimento em softwares de modelagem e fatiamento. Assim, de modo a permitir a fabricação de dispositivos por qualquer pessoa e em qualquer local, nesta tese almejou-se a fabricação de dispositivos eletroquímicos miniaturizados empregando caneta 3D e outros instrumentos portáteis e de baixo custo para a análise de poluentes ambientais (orgânicos e inorgânicos). A tese está dividida em dois capítulos: **1.** Proposta da caneta 3D como ferramenta alternativa às impressoras 3D para a construção de sensores eletroquímicos impressos em 3D aplicados em distintos sistemas eletroquímicos. **2.** Confecção de uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos impressos com caneta 3D integrados em uma pequena ponteira de micropipeta (1 - $10 \mu\text{L}$).

Capítulo 1

Caneta 3D: Uma ferramenta portátil e de baixo custo para a fabricação de sensores impressos em 3D

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver dispositivos eletroquímicos miniaturizados manufaturados com caneta 3D e outros instrumentos portáteis e acessíveis como alternativa à fabricação por impressoras 3D FDM para a eletroanálise de diferentes substâncias.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Construir diferentes dispositivos eletroquímicos em substratos de fenolite (placa de circuito impresso: eletrodo de trabalho e dispositivo contendo os três eletrodos integrados);
- ✓ Caracterização superficial do dispositivo 3D-WE por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM);
- ✓ Caracterização do dispositivo 3D-WE por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS);
- ✓ Comparação do comportamento eletroquímico de analitos modelo (ferricianeto de potássio, paracetamol e ácido ascórbico) obtidos com os dispositivos propostos e o eletrodo convencional (carbono vítreo);
- ✓ Aplicação dos dispositivos para a eletroanálise dos analitos modelo em sistema estacionários com detecção voltamétrica e sistema hidrodinâmico (Análise por Injeção em Batelada/BIA) com detecção amperométrica;
- ✓ Comparação das figuras de mérito com a literatura.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho nesse capítulo da tese foram de grau analítico (Tabela 2). As soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (*Millipore, Bedford, MA, EUA*).

Tabela 2. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho e respectivas especificações.

Reagentes	Procedência	Teor
Ácido clorídrico	Synth (<i>Diadema, Brasil</i>)	37%
Ácido acético	Synth (<i>Diadema, Brasil</i>)	99%
Di-hidrogenofosfato de sódio	Synth (<i>Diadema, Brasil</i>)	99%
Cloreto de Potássio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Hidróxido de sódio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>98%
Peróxido de Hidrogênio	Synth (<i>Diadema, Brasil</i>)	50%
Ferricianeto de potássio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Ferrocianeto de potássio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Ácido ascórbico	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Paracetamol	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Solução estoque de Chumbo	Quimlab (<i>Jacareí, Brasil</i>).	>99%
Solução estoque de Cádmiio	Quimlab (<i>Jacareí, Brasil</i>).	>99%

No decorrer do trabalho foram utilizadas diversas soluções para uso como eletrólito de suporte. Nos próximos parágrafos, os modos de preparo destes eletrólitos são descritos assim como sua variação de pH e composição.

A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela mistura de ácido acético, bórico e fosfórico ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$ cada). O tampão acetato $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,70, foi preparado utilizando ácido acético e hidróxido de sódio com água deionizada. A solução tampão fosfato (TF) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,2, foi preparada dissolvendo-se hidróxido de sódio e ácido o-fosfórico em água.

Durante o decorrer do trabalho diferentes soluções estoques foram utilizadas. A primeira a ser utilizada foi a de $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em $\text{KCl } 0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Para as medidas

impedimétricas uma solução padrão contendo $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ foi preparada em $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de cádmio e chumbo foram adquiridas da QuimLab (*Jacarei, São Paulo, Brasil*). As soluções padrões de trabalho foram preparadas pela diluição adequada da solução estoque.

Soluções estoque de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, em tampão Britton-Robinson $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ e paracetamol, em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas e posteriormente realizadas as diluições adequadas para as soluções de trabalho.

3.2 Instrumentação

Todos os registros eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato portátil / galvanostat / EIS pocketSTAT (Ivium, Eindhoven, Holanda), interfaceado à um microcomputador e controlado pelo software IviumSoft™. Todos os experimentos foram realizados sem a remoção de oxigênio dissolvido e à temperatura ambiente.

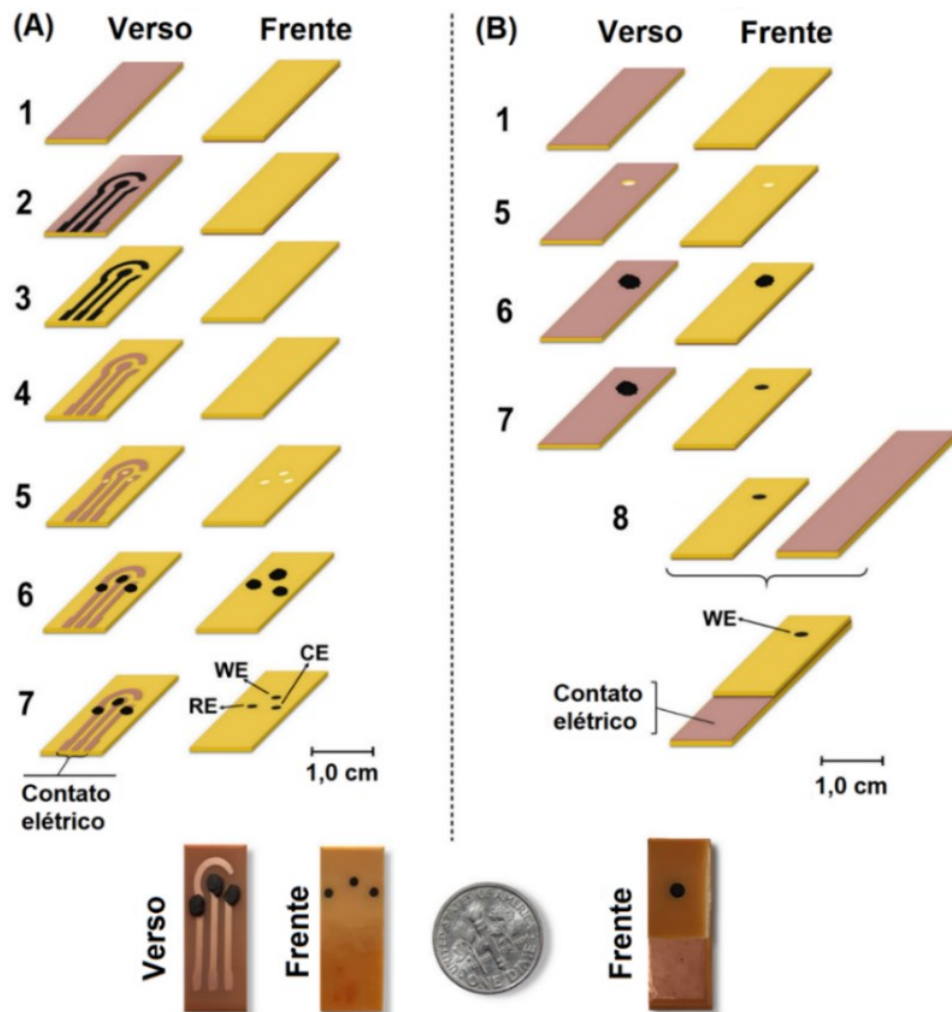
Os seguintes equipamentos também foram usados: balança analítica (Shimadzu, AU220), pHmetro (Tecnopon, MPA-210), microretífica (Einhell® BT-MG 135), Máquina Plotter Recorte (Lorben GT501), caneta 3D (FDM Kuman, Shenzhen, China), impressora 3D (Creality Ender-3, Shenzhen, China) e micropipeta eletrônica (Eppendorf Multipette XStream®). Para a fabricação dos eletrodos foi utilizado um filamento condutivo de negro de fumo/ácido polilático (CB/PLA) comercial (Protopasta condutiva / Protoplant / Washington, EUA). O filamento tem um diâmetro de $1,75 \text{ mm}$ e apresenta uma resistividade do volume da resina (não impressa em 3D) de 15 ohm cm^{-1} , de acordo com o fabricante.

3.3 Fabricação dos sensores impressos usando caneta 3D e placa de fenolite: Eletrodo de trabalho (3D-WE) e sensor contendo três eletrodos integrados (3D-3EI)

O eletrodo 3D-WE e o sensor 3D-3EI foram fabricados utilizando materiais de baixo custo, como: placa de fenolite revestida com filme de cobre de um lado, microretífica, adesivo epóxi, máscara adesiva, filamento condutivo de CB / PLA e uma caneta 3D. Esta caneta permite a deposição contínua do filamento condutivo em uma variedade de velocidades de extrusão (de $3,2$ a $20,3 \text{ mg s}^{-1}$) e temperaturas de bico (de 160 a $230 \text{ }^\circ\text{C}$). O diâmetro do bico é de cerca de $0,7 \text{ mm}$.

A Figura 3 apresenta as etapas de fabricação do sensor 3D-3EI (**Painel A**) e do eletrodo 3D-WE (**Painel B**). Nesse esquema, o lado com a placa de fenolite foi nomeado como frente e o lado revestido com filme de cobre foi nomeado como verso. Esse procedimento baseia-se na construção alternativa usando moldes criados através de substratos planos (SILVA et al., 2009) e máscaras adesivas para proteger o cobre durante um processo de corrosão química, semelhante a métodos usando máscaras de toner relatadas na literatura (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

Figura 3. Representação esquemática dos processos de construção do sensor 3D-3EI (**Painel A**) e do eletrodo 3D-WE (**Painel B**) e respectivas imagens reais (tamanho comparado a uma moeda de US\$ 0,10). (1) placa revestida de cobre após o corte (substrato); (2) fixação da máscara adesiva; (3) corrosão da camada de cobre (não coberta com adesivo); (4) remoção do adesivo; (5) perfurações do substrato (moldes do sensor e eletrodo de trabalho); (6) extrusão do filamento condutivo de CB/PLA com caneta 3D nos moldes; (7) Polimento mecânico (frente) e ativação química/eletroquímica; (8) contato elétrico e entre as duas placas.



As etapas envolvidas no processo de fabricação do sensor 3D-3EI estão descritas abaixo: uma placa de fenolite (1,60 mm de altura) foi cortada em pequenos pedaços ($1,3 \times 2,8$ cm) utilizando uma microretífica acoplada a um disco de corte (1) e, em seguida, uma máscara adesiva (desenhada no software de código aberto Inkscape®) feita a partir de uma folha de vinil auto-adesiva foi colada sobre a superfície revestida com filme de cobre (2). A camada de cobre (não coberta com adesivo) foi corroída por um curto intervalo de tempo de contato (± 10 min) com 2,0 mL de uma solução contendo uma mistura de ácido clorídrico a 15% (m/m) e peróxido de hidrogênio a 15% (m/m) (3). Em seguida, o adesivo foi retirado (4).

Após, três orifícios ($\approx 1,5$ mm cada) foram perfurados acima das três trilhas de cobre, utilizando uma microretífica (5) e cuidadosamente preenchidos (um a um) com o filamento condutivo de CB/PLA evitando o contato entre os três orifícios preenchidos com o filamento no verso (6). O filamento foi extrudado usando uma caneta 3D (temperatura do bico de 210 °C e velocidade de extrusão de $3,2 \text{ mg s}^{-1}$) dentro das paredes internas de cada orifício, seguidas de pressão mecânica do filamento no estado semifundido (acima da temperatura de transição vítrea), a fim de evitar a formação de pequenas cavidades entre as bordas dos orifícios (fenolite) e o compósito condutor. Em seguida, uma pequena quantidade de adesivo epóxi foi espalhada (usando uma pequena agulha) entre a borda do fenolite e o compósito condutor para melhorar a adesão entre esses materiais (impedindo a entrada de eletrólito entre a frente e o verso do sensor). Após 10 minutos (cura do adesivo epóxi), a superfície do sensor (frente) foi polida (7) com lixa d'água (gramatura 400 e 1200 por 30 segundos).

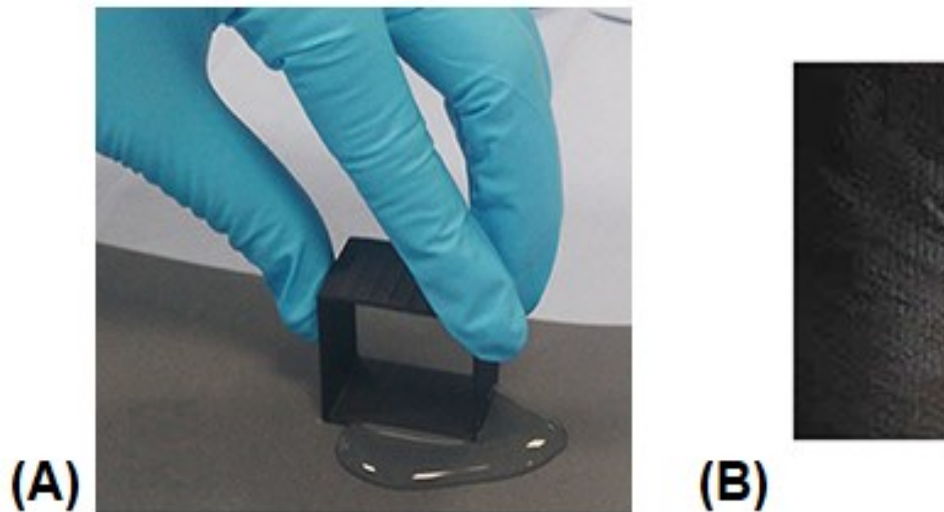
Para a construção do eletrodo 3D-WE, apenas um orifício (± 3 mm) foi feito no substrato (1,60 mm de altura) que posteriormente foi preenchido com filamento condutivo de CB / PLA e polido com lixas (semelhante às etapas 5 a 7 do painel A). O verso do eletrodo foi preso (pressão mecânica) a uma placa de cobre e colada com adesivo epóxi, para fazer o contato elétrico e evitar a entrada da solução entre as duas placas (8). As imagens reais dos dispositivos também são mostradas na Figura 3 (apresentada anteriormente).

3.4 Fabricação do eletrodo de trabalho impresso utilizando a impressora 3D (3D-EF)

Para comparar a reprodutibilidade de fabricação dos sensores impressos usando a caneta 3D, eletrodos de trabalho de CB/PLA também foram fabricados utilizando uma impressora 3D. O design impresso em 3D (cubo oco de $3,0 \times 3,0 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$, Figura 4A) foi baixado gratuitamente no site <http://thingiverse.com>. O software Simplify® 3D foi utilizado para o corte da figura, usando os seguintes parâmetros adaptados da literatura (RICHTER et al., 2019):

diâmetro do bico de 0,4 mm a 210 °C; temperatura da cama a 55 °C; velocidade de impressão de 30 mm s⁻¹; altura da primeira camada de 0,2 mm; orientação vertical de impressão. O eletrodo de trabalho (obtido após o corte de um cubo oco impresso em 3D em pedaços de 1,5 cm x 1,5 cm e 1,5 cm de espessura) foi posicionado abaixo da célula (configuração conforme Figura A) e sua área geométrica (0,196 cm²) definida por um anel de borracha (o-ring) ($\varnothing = 0,5$ cm) colocado entre o eletrodo de trabalho e a célula. A imagem do eletrodo de trabalho impresso utilizando na impressora 3D é apresentado a seguir na Figura 4B.

Figura 4. (A) Cubo oco impresso em impressora 3D e (B) Eletrodo de trabalho obtido após o corte do cubo oco impresso em 3D em pedaços de 1,5 cm x 1,5 cm e 1,5 cm de espessura.



Fonte: Adaptado de (RICHTER et al., 2019).

3.5 Tratamento químico e eletroquímico utilizado nos sensores impressos em 3D

Os sensores impressos em 3D antes do uso foram submetidos a tratamento químico/eletroquímico. Os três dispositivos (3D-WE e 3D-3EI impressos com caneta 3D e 3D-EF impresso com impressora 3D) foram polidos em lixa (gramatura 400 e 1200, por 30 segundos cada) na presença de água ultrapura e submetidos a tratamento químico/eletroquímico por amperometria aplicando +1,4 V / 160 s e -1,0 V / 160 s vs Ag/AgCl/KCl_{sat} em meio de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹, conforme recomendado na literatura para este filamento de CB/PLA (ROCHA et al., 2020) (RICHTER et al., 2019).

3.6 Medidas eletroquímicas e eletrodos utilizados

As análises por voltametria cíclica (CV), voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV) e análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica, foram realizadas utilizando três eletrodos configurados da seguinte forma: **(1)** fio de Pt (eletrodo auxiliar), Ag/AgCl/KCl_{sat.} (eletrodo de referência) e eletrodo de trabalho impresso utilizando caneta 3D (3D-WE) ou eletrodo de trabalho impresso utilizando impressora 3D (3D-EF), ou ainda eletrodo de trabalho de carbono vítreo (GCE) 3,0 mm de diâmetro; **(2)** Sensor eletroquímico com três eletrodos integrados (3D-3EI) foram utilizados para medidas em uma gota de solução ($v = 50 \mu\text{L}$).

3.7 Medidas eletroquímicas com gota de solução

O sensor 3D-3EI foi utilizado para as análises eletroquímicas utilizando uma gota de solução ($v = 50 \mu\text{L}$). Para as análises, as três trilhas de cobre (verso do sensor) foram pressionadas contra as trilhas de um cabo USB (ambos têm o mesmo tamanho) para permitir o contato elétrico entre os três eletrodos do sensor 3D-3EI e o potenciostato.

Figura 5. Imagem do sensor 3D-3EI para detecção voltamétrica em uma gota de solução ($v = 50 \mu\text{L}$) e conector de cabo USB para contato elétrico com o potenciostato.



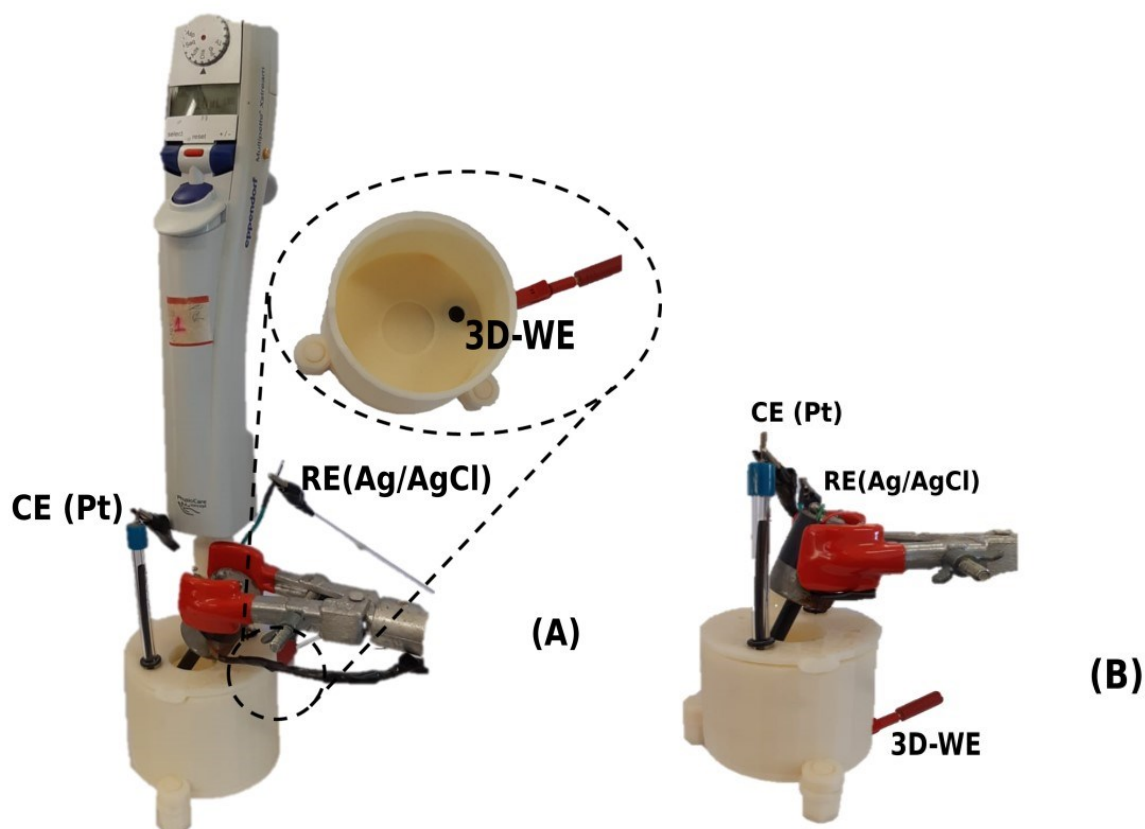
3.8 Célula eletroquímica para medidas estacionárias e para injeção em batelada

Nas medidas voltamétricas e impedimétricas, uma célula cilíndrica de BIA ($v \approx 40 \text{ mL}$), (CARDOSO et al., 2018), foi utilizada. A célula BIA para o eletrodo 3D-WE foi manufaturada

utilizando uma impressora 3D (Core A1 GTMax3D[®], Campinas, Brasil) equipada com um bico que extruda o filamento de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) utilizado na fabricação dessa célula.

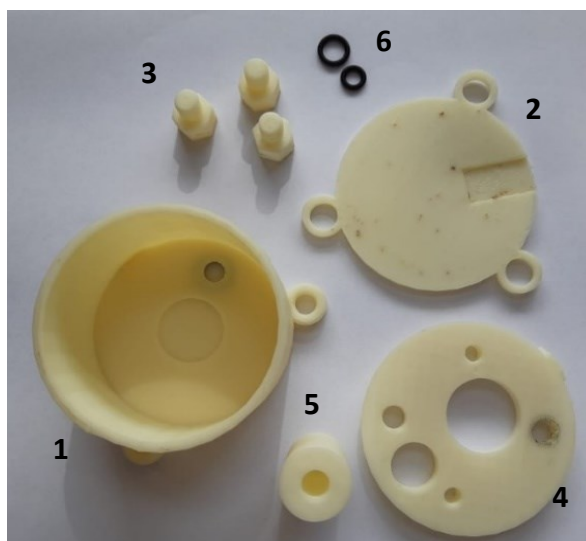
A Figura 6A mostra um esquema da célula BIA destacando o posicionamento do eletrodo 3D-WE na parte inferior da célula. O eletrodo 3D-WE e 3D-EF foram pressionados em um anel de borracha (o-ring) ($\varnothing = 0,5$ cm); área geométrica do eletrodo = $0,196$ cm²) com a ajuda de parafusos impressos em ABS também na impressora 3D. Nessa célula, na parte superior (tampa) a ponta (1,0 mL) da micropipeta eletrônica (Eppendorf Multipette XStream[®]) foi colocada em um suporte a cerca de 2 mm, do eletrodo 3D-WE em uma configuração “*wall jet*”. Os demais eletrodos de Pt (eletrodo auxiliar, CE), Ag/AgCl /KCl_{sat} (eletrodo de referência, RE) e um agitador mecânico (confeccionado artesanalmente) foram posicionados em orifícios na tampa da célula. Esta célula (sem a pipeta eletrônica) foi usada para medidas por voltametria cíclica e voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV), Figura 6B.

Figura 6. Imagem do eletrodo 3D-WE inserido na célula eletroquímica para análise por (A) BIA-Amperometria e (B) voltametria cíclica (CV) e voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV).



A Figura 7 apresenta a imagem das partes desta célula impressa em 3D, manufaturada de acordo com (CARDOSO et al., 2018). Essa célula é composta por um: (1) reservatório principal, que possui uma pequena depressão circular no fundo para a inserção do o-ring de maior diâmetro e três porcas na parte inferior para o rosqueamento de parafusos; (2) tampa inferior, que inclui três furos para a inserção dos parafusos; (3) parafusos; (4) tampa superior com os orifícios para acomodação dos eletrodos e agitador; (5) tubo de inserção de micropipetas; (6) o-rings.

Figura 7. Partes da célula impressa em 3D. Os números indicam: (1) reservatório principal; (2) tampa inferior; (3) parafusos; (4) tampa superior; (5) tubo de inserção de micropipetas; (6) o'ring de borracha.



3.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de EIS para caracterização dos eletrodos (3D-WE) foram realizadas em um potenciostato, galvanostato e analisador de impedância portátil (pocketSTAT 1, Ivium, Eindhoven, Holanda). O controle do equipamento, bem como aquisição e tratamento dos dados, foi realizado pelo software IviumSoft™. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 0,1 a 50 kHz, com um sinal de amplitude de 10 mV com 10 pontos de frequência por década. As medidas foram realizadas empregando 1:1 mmol L⁻¹ do par redox [Fe(CN)₆]^{4-/3-} em meio de eletrólito KCl 0,1 mol/L e aplicando-se o potencial de meia onda ($E_{1/2} = +0,27$ V).

3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de SEM do filamento condutivo CB/PLA foram obtidas por um microscópio Vega 3 LMU (TESCAN, Brno-Kohoutovice, República Tcheca), operado a 30 kV, equipado com um detector de elétrons secundários. As imagens foram geradas diretamente no eletrodo 3D-WE antes e após tratamento químico/eletroquímico. O aumento mínimo utilizado foi de 50000 vezes e o aumento máximo de 200000 vezes. Esse equipamento está localizado no laboratório multiusuário (LMIQ/UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

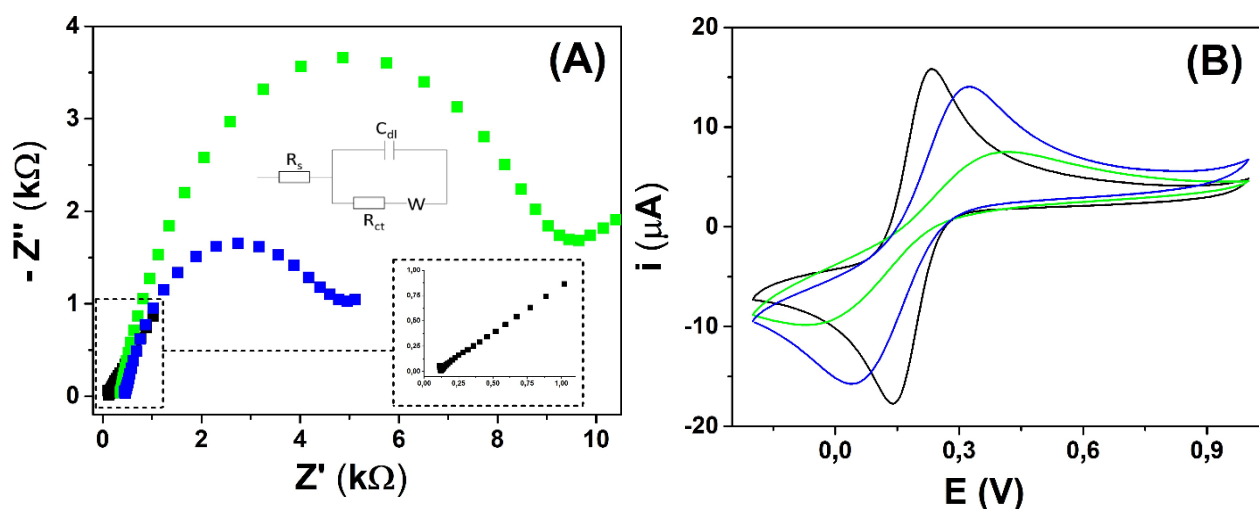
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A resistência à transferência eletrônica na interface eletrodo-solução foi estudada empregando a EIS. Nesse caso, avaliou-se como o tratamento eletroquímico da superfície do eletrodo impresso com a caneta 3D influenciou na transferência eletrônica, isto é, se o processo foi facilitado ou não com o tratamento químico/eletroquímico quando comparado com a superfície do eletrodo 3D-WE apenas polido manualmente. Os perfis eletroquímicos do eletrodo 3D-WE, antes e após tratamento químico/eletroquímico foram investigados por EIS e voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença 1:1 mmol L⁻¹ do par redox [Fe(CN)₆]^{4-/3-} e comparados com o eletrodo de carbono vítreo (GCE).

A Figura 8A e 8B mostram, respectivamente, os gráficos de Nyquist e os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo, eletrodo de trabalho impresso com caneta 3D antes e após tratamento químico/eletroquímico (+ 1,4 V / 160 s e -1,0 V / 160 s) em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹.

Figura 8. (A) Gráficos de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e modelagem de circuitos equivalentes (inserções) com elementos do circuito (C: capacitor, R: resistores, W: impedância de Warburg) e (B) voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 1:1 mmol L⁻¹ do par redox [Fe(CN)₆]^{4-/3-} no eletrodo de carbono vítreo (**linha preta**), eletrodo 3D-WE antes (**linha verde**) e após ativação química/eletroquímica (**linha azul**). Condições otimizadas: (A) Frequência: 1 Hz a 50000 Hz, E_{1/2} = + 0,27 V, Amplitude: 10 mV, frequência por década: 10; (B) v: 50 mV s⁻¹.

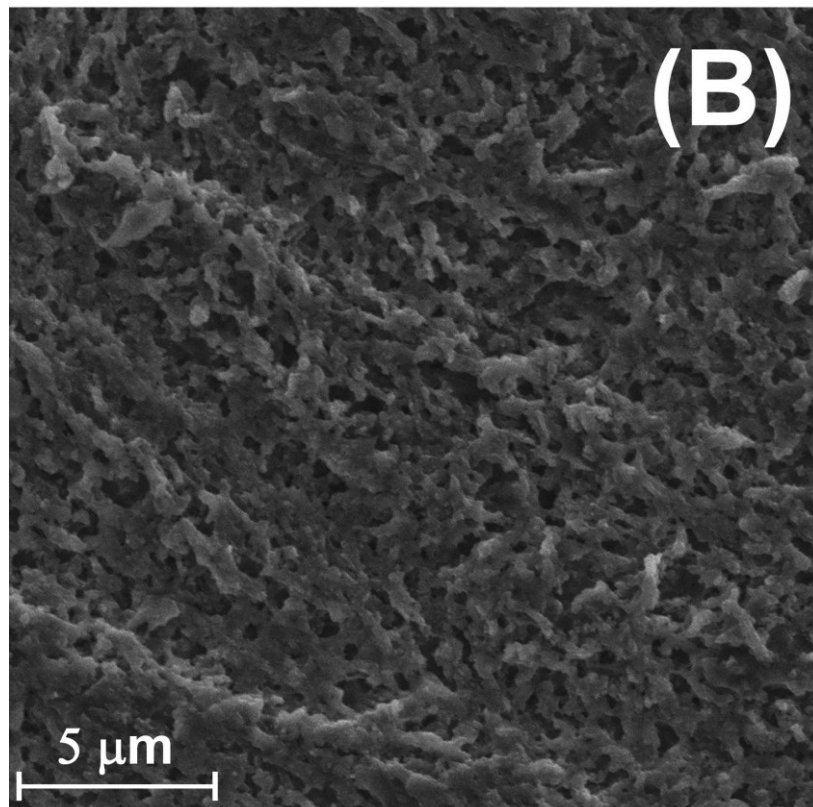
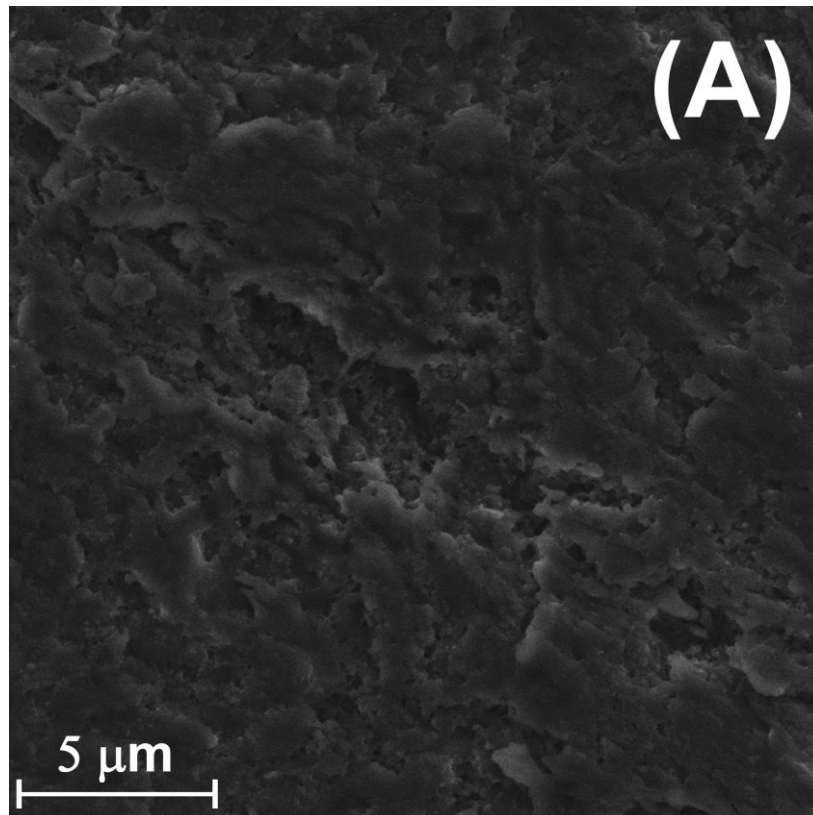


Informações sobre a resistência de transferência de carga (R_{tc}) e resistência da solução (R_s) podem ser obtidas por meio dos semicírculos mostrados em frequências elevadas na Figura 8A. O diâmetro do semicírculo é utilizado para calcular o valor de R_{tc} . O eletrodo 3D-WE antes do tratamento químico/eletroquímico apresentou maior resistência à transferência de carga em relação à superfície tratada eletroquimicamente ($R_{ct} = 8940$ vs. 4403Ω). Esta diferença também é observada nos perfis voltamétricos mostrados na Figura 8B, onde observa-se correntes de pico maiores e melhor reversibilidade do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ para o eletrodo após tratamento químico/eletroquímico. Esse resultado é consistente uma vez que o 3D-WE antes do tratamento químico/eletroquímico apresentou também maior valor de $\Delta E_p \approx 450$ mV quando comparado após tratamento químico/eletroquímico $\Delta E_p \approx 140$ mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Esses resultados evidenciam que o tratamento químico/eletroquímico contribuiu para uma melhor transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Comportamentos similares foram observados na literatura para eletrodos de CB/PLA fabricados utilizando uma impressora 3D (ROCHA et al., 2020) (RICHTER et al., 2019). Na Figura 8A e 8B também são observados os resultados obtidos no eletrodo de GCE (linha preta) onde pode ser observado uma melhor transferência de elétrons (menor R_{ct} 107Ω) e melhor reversibilidade ($\Delta E_p \approx 80$ mV) em comparação ao eletrodo impresso com caneta 3D.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de avaliar as alterações morfológicas geradas diretamente na superfície do eletrodo 3D-WE antes e após tratamento químico/eletroquímico, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas. Na Figura 9A, observa-se uma superfície lisa e com poucas cavidades (rugosidade) do eletrodo 3D-WE, submetido a polimento manual antes da ativação química/eletroquímica. Essa superfície é composta provavelmente por PLA, com poucas partículas de CB disponíveis. No entanto, após ativação química/eletroquímica, na Figura 9B é possível observar uma superfície um pouco mais rugosa e com maior número de cavidades, devido à remoção parcial do PLA, proporcionando assim, maior exposição das partículas de CB na superfície do eletrodo. De acordo com a literatura, o tratamento químico/eletroquímico na presença de solução de hidróxido de sódio consome parte do PLA devido a uma reação de saponificação (ROCHA et al., 2020) (RICHTER et al., 2019).

Figura 9. Imagens de SEM da superfície do eletrodo 3D-WE polido (A) e (B) após ativação química/eletroquímica (+1,4 V / 160 s e -1,0 / 160 s) em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹.



4.3 Estudo comparativo da área eletroativa

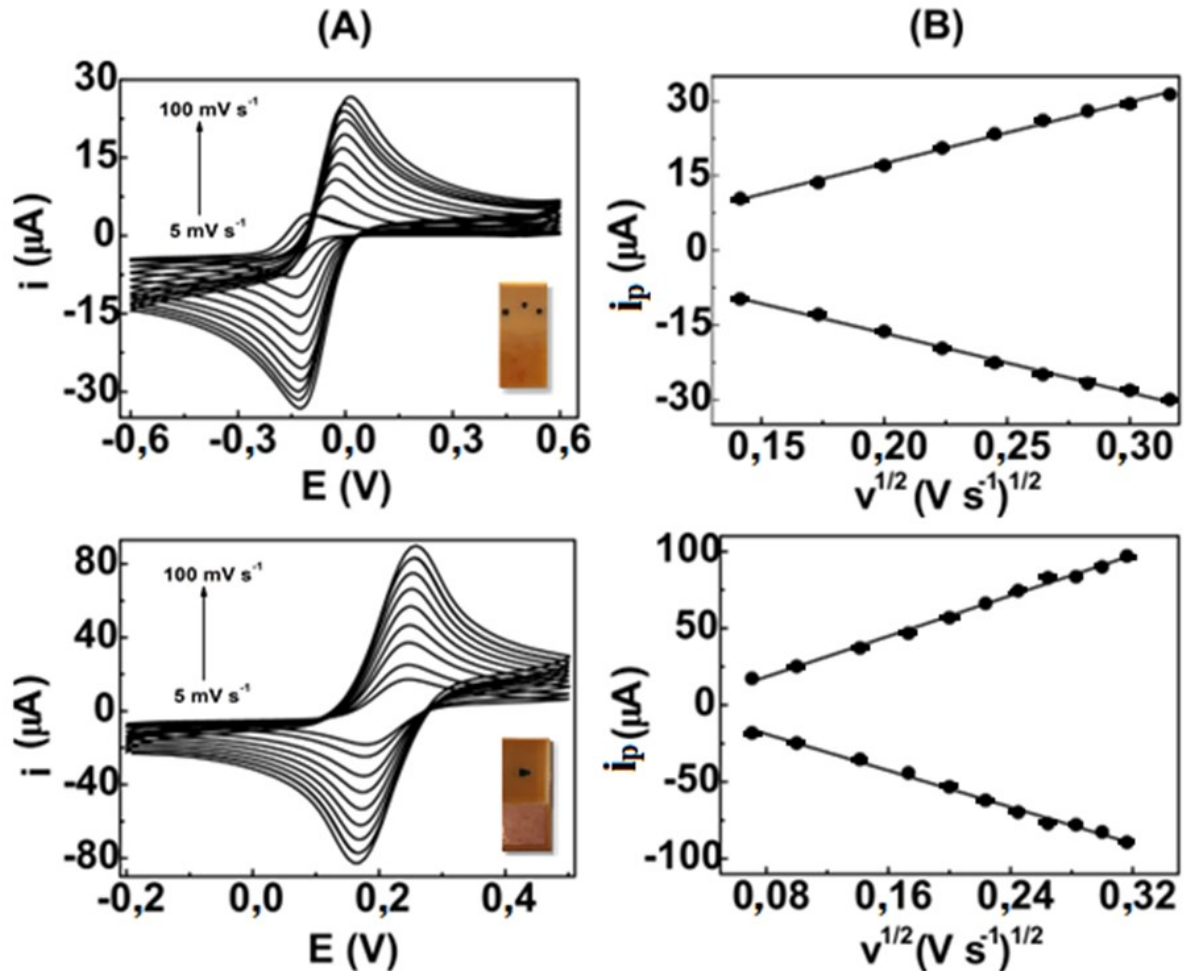
Para estimar a área eletroativa do sensor 3D-3EI e o eletrodo 3D-WE foi empregada a técnica de voltametria cíclica e a variação das velocidades de varredura. Segundo a equação de *Randles-Sevcik* (OLDHAM, 1979) (RANDLES, 1948) (ŠEVČÍK, 1948), existe uma relação entre a corrente de pico e a área ativa do eletrodo em sistemas reversíveis com transporte de massa controlado por difusão. A área efetiva de um eletrodo de trabalho pode ser obtida a partir da equação de *Randles-Sevcik* desde que conhecidos o número de elétrons, coeficiente de difusão, concentração da espécie eletroativa, velocidade de varredura e corrente de pico a uma dada temperatura. A equação de *Randles-Sevcik* é apresentada abaixo:

$$i_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

Sendo, A= área efetiva do eletrodo (cm²); i_p = corrente de pico (Ampere); v = velocidade de varredura (V s⁻¹); n = número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional); D = coeficiente de difusão da espécie eletrolítica (cm² s⁻¹); C₀ = concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³).

Na Figura 10A são apresentados os voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s⁻¹) e respectivos gráficos das corrente de pico anódica e catódica vs. a raiz quadrada da velocidade de varredura para o sensor 3D-3EI e o eletrodo 3D-WE (Figura 10B).

Figura 10. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s⁻¹) (A) e respectivos gráficos de i_p vs. $v^{1/2}$ (B) para 3D-3EI e 3D-WE.



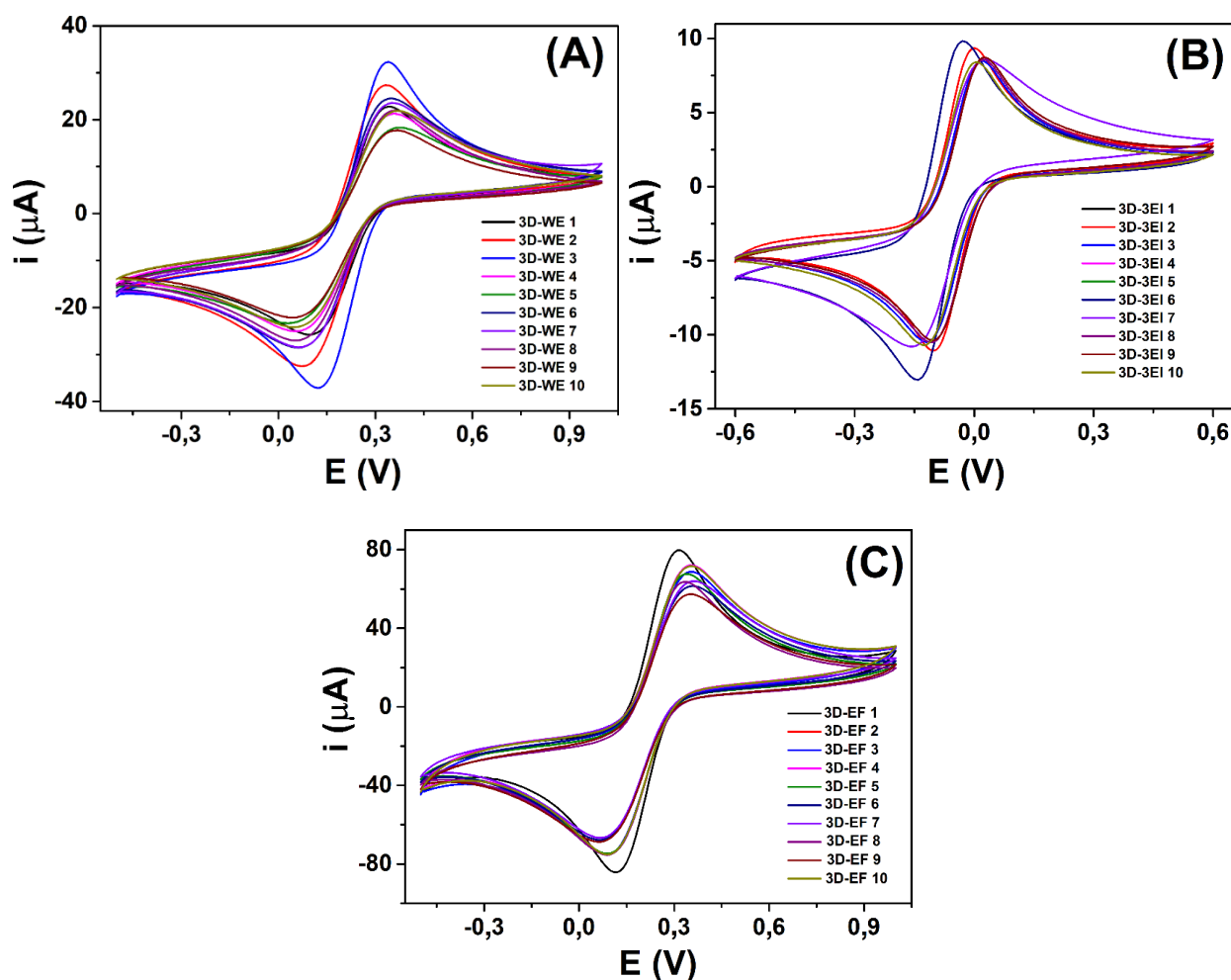
A Figura 10B mostra que as correntes de pico anódicas e catódicas são diretamente proporcionais à raiz quadrada de varredura, indicando que o processo de transferência eletrônica do [Fe(CN)₆]³⁻ sobre a superfície dos sensores é controlado por difusão, semelhante a resultados obtidos em sistemas eletroquímicos convencionais.

Substituindo o coeficiente angular de cada curva (Figura 10B) na equação de Randles-Sevcík e usando os valores para [Fe(CN)₆]³⁻ (número de elétrons = 1 e coeficiente de difusão = $0,770 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em KCl 0,5 mol L⁻¹) (RICHARD G. COMPTON; CRAIG E. BANKS, 2011), a área eletroativa (ECSA) foi calculada em 0,033 cm² (3D-3EI) e 0,089 cm² (3D-WE), valores 1,5 vezes maiores em comparação com as respectivas áreas geométricas (0,017 e 0,071 cm²).

4.4 Estudo da reprodutibilidade

A reprodutibilidade do método de fabricação foi avaliada por voltametria cíclica em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ utilizando dez eletrodos de trabalho (3D-WE), dez sensores três em um integrado (3D-3EI), ambos impressos com caneta 3D e dez eletrodos de trabalho impressos utilizando impressora 3D (3D-EF). Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na Figura 11.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ usando dez diferentes eletrodos: (A) 3D-WE, (B) 3D-3EI e (C) 3D-EF. v : 50 mV s⁻¹.



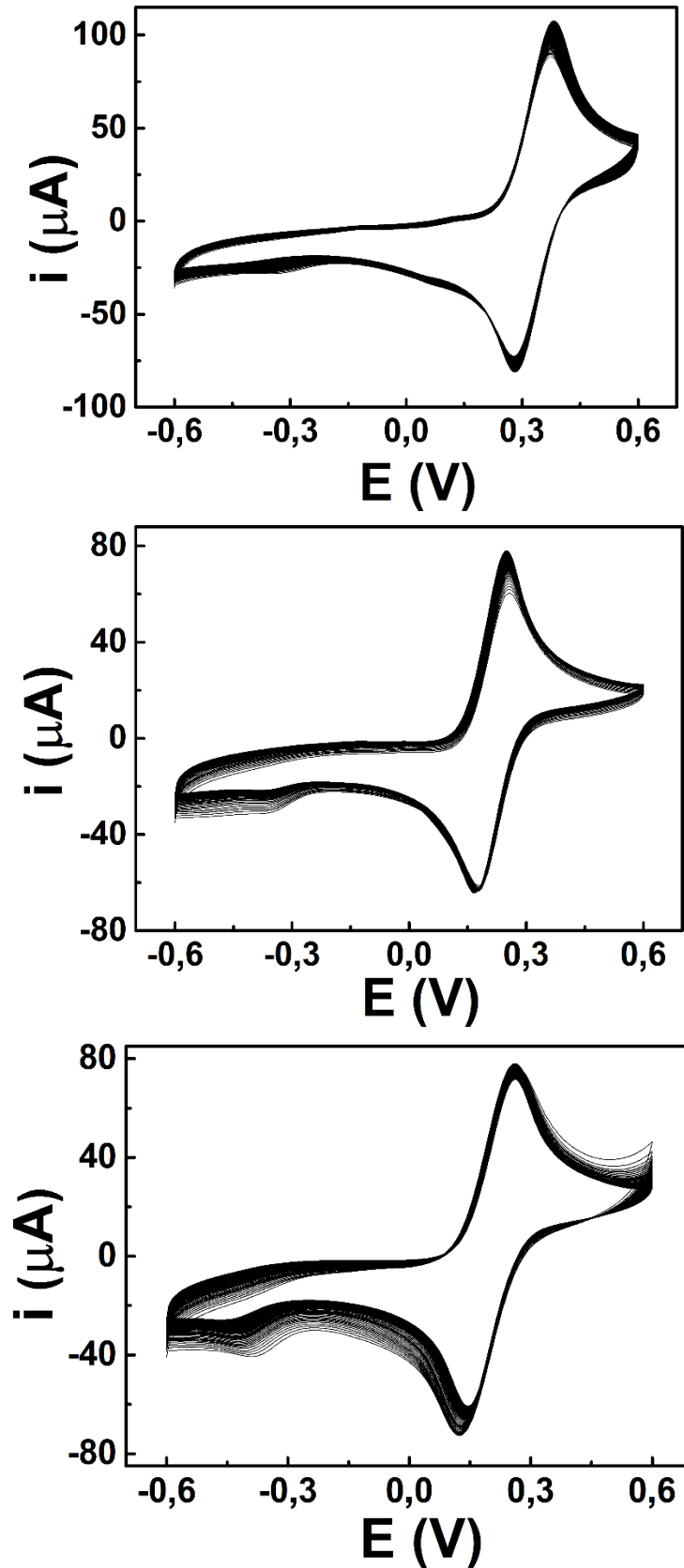
Conforme apresentado (Figura 11), os voltamogramas cíclicos para [Fe(CN)₆]³⁻ obtidos nos dispositivos fabricados com caneta 3D apresentaram coeficientes de variação (DPR) um pouco maiores do que os obtidos com os eletrodos fabricados com a impressora 3D (14,1% (3D-WE) e 12,8% (3D-3EI) vs 8,4 % (3D-EF); n = 10). Entretanto, através do teste F foi verificado que ambos os métodos de fabricação (caneta e impressora 3D) não apresentam

diferenças estatísticas significativas a um nível de confiança de 95 %, uma vez que os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram menores do que o valor de $F_{\text{crítico}}$ (3,146 e 2,817 vs 3,179). Assim, embora a caneta 3D permita controlar apenas a temperatura do bico e do fluxo de filamento (outras variáveis como a distância do bico ao substrato e a posição espacial são controladas manualmente), este método de fabricação artesanal mostrou reprodutibilidade de fabricação satisfatória comparado ao processo automatizado (impressora 3D). Esta boa reprodutibilidade pode ser explicada devido à construção dos sensores com tamanho e formato similares (padrão dimensional), permitido pela extrusão do filamento condutivo em moldes de tamanhos semelhantes (criados pela perfuração da placa de fenolite usando a mesma broca). Além disso, a quantidade de filamento necessária para a construção dos sensores impresso com caneta 3D foi consideravelmente menor do que quando comparado com a quantidade usada para a construção do sensor impresso em impressora 3D ($\pm 0,1$ vs 0,6 g, respectivamente).

4.5 Estudo da estabilidade e repetibilidade

A estabilidade do 3D-WE impresso com caneta 3D foi avaliada por voltametria cíclica durante um período de 2,5 h (200 varreduras) na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes eletrólitos de suporte: KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos nesse estudo são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados no 3D-WE na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl 0,5 mol L⁻¹, (B) HCl 0,1 mol L⁻¹ e (C) NaOH 0,1 mol L⁻¹. v: 100 mV s⁻¹, n=200.

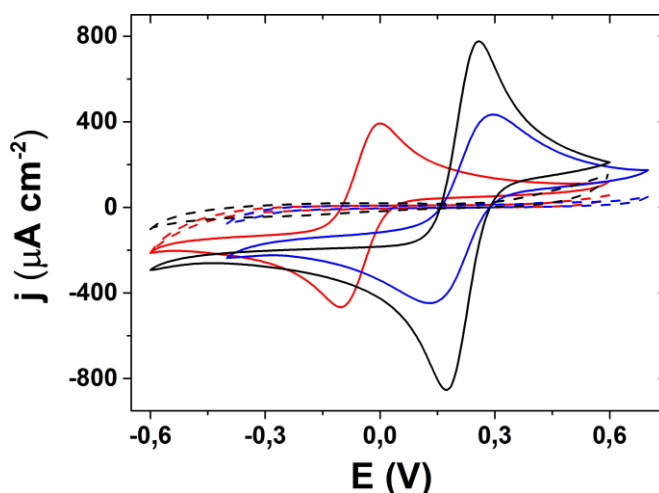


O DPR da corrente de pico anódica (I_{pa}) entre cada conjunto de medidas (1ª a 200ª varredura) foi de 1,3%, 1,6% e 4,4% em soluções neutras, ácidas e básicas, respectivamente. A reprodutibilidade inter-dia foi avaliada através de voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, usando um único sensor 3D-3EI durante uma semana. A partir deste estudo, um valor de DPR de 4,2% ($n = 7$) foi obtido. Portanto, esses resultados mostram que os sensores impressos com caneta 3D possuem estabilidade satisfatória (são robustos) para serem usados em experimentos eletroquímicos por alguns dias e em diferentes meios eletrolíticos (mesmo em soluções fortemente ácidas e/ou básicas). Nas condições experimentais adotadas, com uma grande quantidade de varreduras, um único sensor poderia ser empregado tanto para a calibração quanto para a análise da amostra.

4.6 Avaliação do desempenho dos sensores impressos em 3D

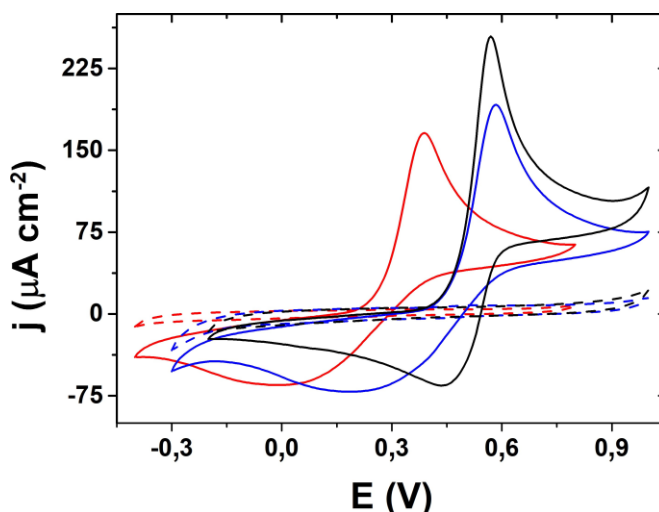
Para avaliar a potencialidade analítica dos sensores impressos com caneta 3D, ferricianeto de potássio, paracetamol e ácido ascórbico foram selecionados como analitos modelo. O desempenho dos sensores 3D-3EI e 3D-WE, após tratamento químico/eletroquímico em NaOH 0,5 mol L⁻¹ e eletrodo de carbono vítreo (GCE) foram realizados por voltametria cíclica. As correntes dos voltamogramas cíclicos obtidos foram normalizadas pela área eletroativa (densidade de corrente, j), para melhor comparação em relação aos diferentes eletrodos de trabalho utilizados nesse estudo. Estes resultados são apresentados a seguir nas Figuras 13, 14 e 16, respectivamente.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados no sensor 3D-3EI (vermelho), eletrodo de trabalho 3D-WE (azul) e eletrodo de carbono vítreo GCE (preto) na ausência (----) e presença (—) de 5,0 mmol L⁻¹ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Eletrólito suporte: KCl 0,5 mol L⁻¹. v : 50 mV s⁻¹.



Conforme apresentado na Figura 13, os picos voltamétricos obtidos nos sensores impressos com caneta 3D mostraram boa reversibilidade para a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\Delta E_p \approx 100$ e 140 mV para 3D-3EI e 3D-WE, respectivamente), comparáveis aos obtido com GCE ($\Delta E_p \approx 80$ mV). Além disso, o eletrodo de pseudo-referência de CB/PLA do sensor 3D-3EI apresentou uma mudança em direção a potenciais mais negativos (≈ 300 mV) em comparação com o eletrodo comercial $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. No entanto, nenhuma mudança significativa foi observada durante o conjunto de sucessivas análises.

Figura 14. Voltamogramas cíclicos registrados no sensor 3D-3EI (vermelho), eletrodo de trabalho 3D-WE (azul) e eletrodo de carbono vítreo GCE (preto) na ausência (----) e presença (—) de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de paracetamol. Eletrólito suporte: Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7). v : 50 mV s^{-1} .



A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o paracetamol, nos quais foi observado um processo de oxidação em $0,7$ V, correspondente à formação de *N*-acetil-*p*-benzoquinona-imina e redução deste produto gerado eletroquimicamente em $0,5$ V (WATERSTON et al., 2006). A Figura 15 mostra a representação esquemática da reação de oxidação do paracetamol a *N*-acetil-*p*-benzoquinona-imina.

Figura 15. Reação de oxidação do paracetamol a N-acetil-p-benzoquinona-imina.

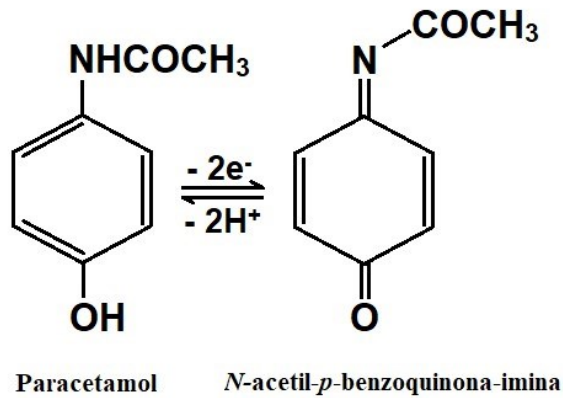
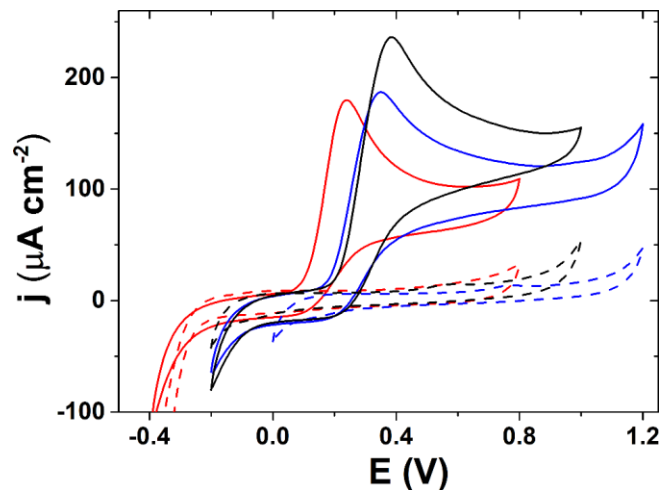
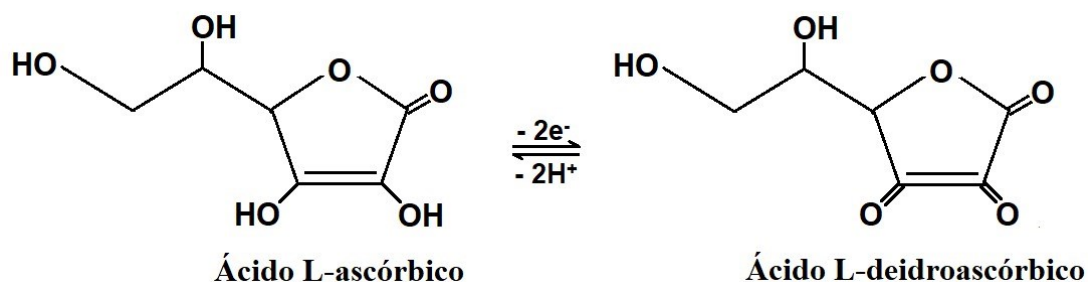


Figura 16. Voltamogramas cíclicos registrados no sensor 3D-3EI (vermelho), eletrodo de trabalho 3D-WE (azul) e eletrodo de carbono vítreo GCE (preto) na ausência (----) e presença (—) de 1,0 mmol L⁻¹ de ácido ascórbico. Eletrólito suporte: Tampão Britton-Robinson 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,0). v: 50 mV s⁻¹.



Para a detecção do ácido ascórbico (Figura 16), foi observado um processo anódico irreversível bem definido em torno de 0,40 V, correspondente à oxidação do ácido ascórbico a ácido desidroascórbico (PAIXÃO et al., 2006), conforme apresentado na Figura 17. A oxidação do ácido ascórbico é conhecida por ser um processo irreversível de transferência de dois elétrons. Nestas condições, o ácido ascórbico é oxidado a ácido dehidroascórbico e os grupos carbonila desse ácido podem sofrer hidratação, tornando-se eletroquimicamente inativos (PAIXÃO et al., 2006).

Figura 17. Reação de oxidação do ácido ascórbico L-ascórbico a ácido ascórbico L-deidroascórbico.

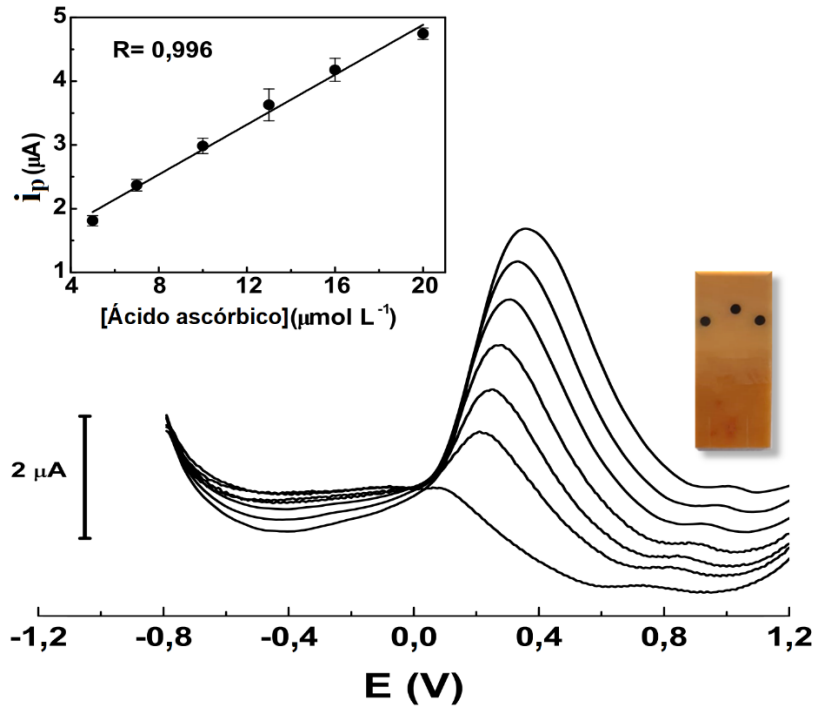


No sensor 3D-3EI (eletrodo de pseudo-referência CB/PLA) foi observado pequenas mudanças de potenciais em direção a potenciais mais negativos quando comparado ao eletrodo de referência comercial Ag/AgCl/KCl_{sat} (≈ 200 e 150 mV para paracetamol e ácido ascórbico, respectivamente). Esses valores de deslocamento estão relacionados ao eletrólito suporte utilizado (pH e força iônica). Além disso, todas as densidades de corrente (j) obtidas para os sensores impressos com caneta 3D foram 30 a 40% menores que o carbono vítreo, provavelmente devido à presença de PLA residual na superfície do eletrodo, bem como ao número limitado de vias condutoras no filamento, uma vez que este compósito possui uma pequena proporção de CB condutor/PLA isolante ($< 21,43$ % m/m, de acordo com o fabricante). Os sensores impressos com caneta 3D mostraram perfis voltamétricos semelhantes em comparação ao GCE e a literatura (TORRES PIO DOS SANTOS et al., 2008).

4.7 Desempenho analítico dos sensores impressos com caneta 3D

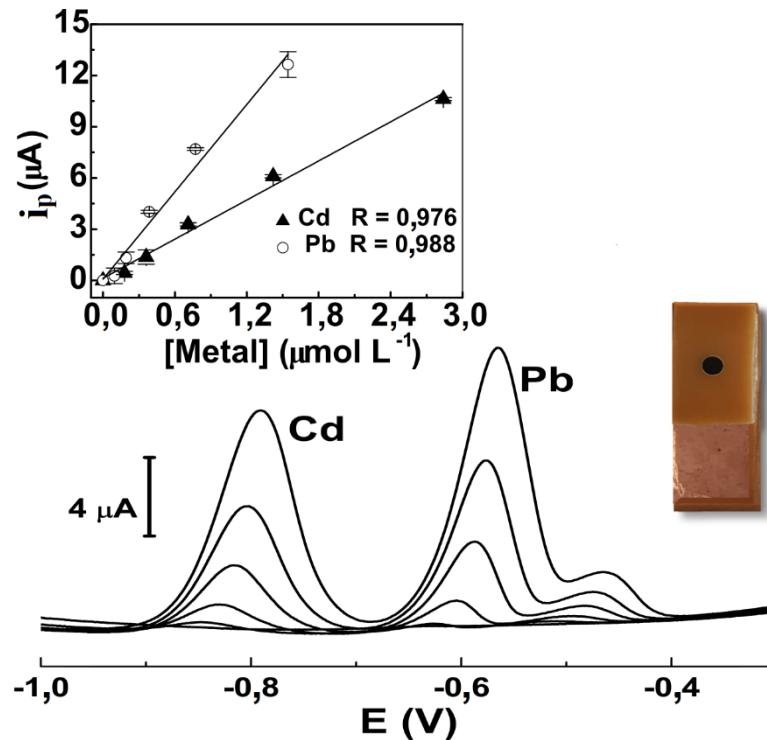
O desempenho analítico dos sensores impressos com caneta 3D em substrato de fenolite foi investigado para detecção de analitos orgânicos e inorgânicos em sistemas eletroquímicos, estacionários e hidrodinâmicos. A Figura 18 mostra os registros obtidos por voltametria de onda quadrada (SWV) para diferentes concentrações de ácido ascórbico ($5,0$ a $20,0$ $\mu\text{mol L}^{-1}$) e a respectiva curva de calibração utilizando uma gota de solução sobre o sensor 3D-3EI. Observou-se uma boa correlação linear entre a corrente de pico e a faixa de concentração investigada ($R^2 = 0,996$).

Figura 18. Voltamogramas obtidos por SWV para diferentes concentrações de ácido ascórbico (5,0 a 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Condições otimizadas: Frequência: 10 Hz, Amplitude: 60 mV, Step: 5 mV. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol L^{-1} , pH = 7,2. Inserção: respectivas curvas de calibração usando a corrente de pico média \pm desvio padrão ($n = 3$).



A Figura 19 mostra os registros obtidos por SWASV para a detecção simultânea de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} no eletrodo de trabalho 3D-WE para diferentes concentrações dos íons metálicos (20,0 - 320,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e respectivas curvas de calibração, usando um tempo de deposição de 150 s.

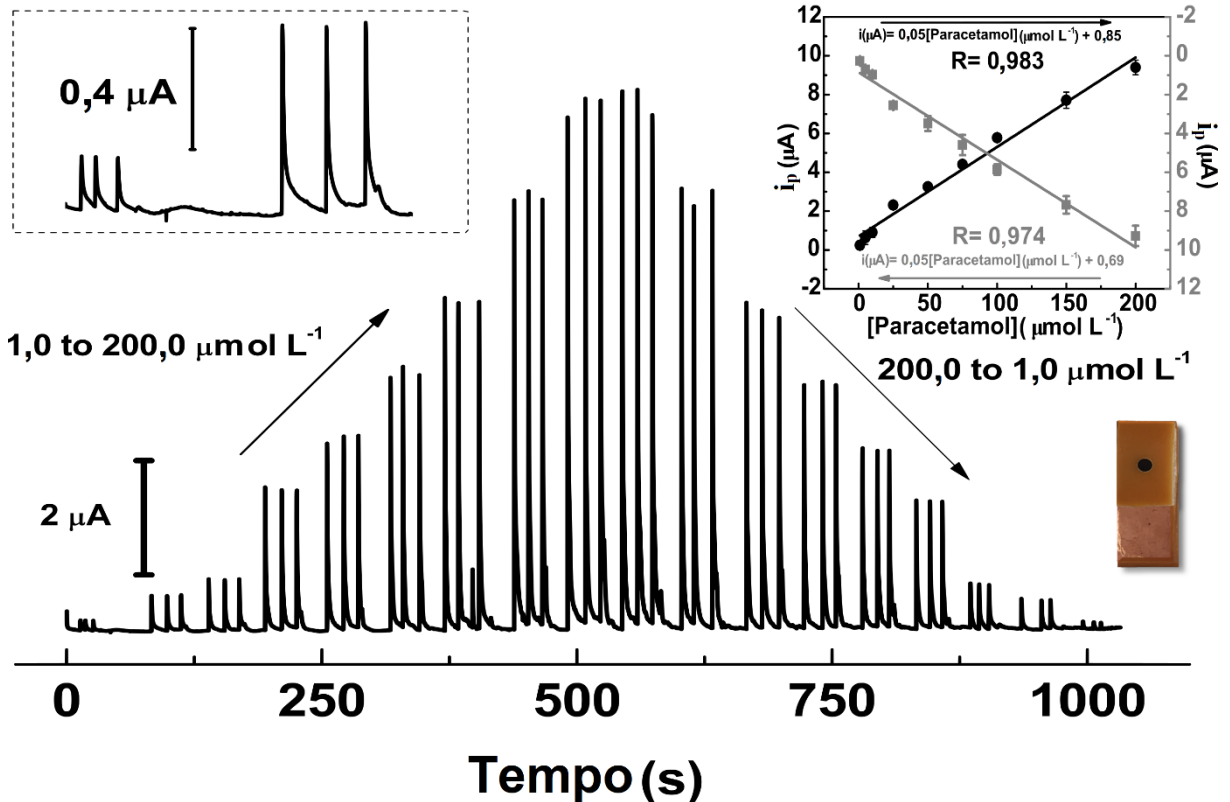
Figura 19. Voltamogramas obtidos por SWASV para diferentes concentrações de Cd^{2+} (0,18 a 2,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e Pb^{2+} (0,10 a 1,57 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Condições otimizadas: Potencial de deposição: -1,3 V (*vs* Ag/AgCl), Tempo de deposição: 150 s, Step: 1 mV, Amplitude: 40 mV, Frequência: 10 Hz. Velocidade de agitação: 700 rpm. Eletrólito suporte: Tampão Acetato 0,1 mol L^{-1} . Inserção: respectivas curvas de calibração usando a corrente de pico média \pm desvio padrão ($n = 3$).



Os picos voltamétricos apresentaram resolução satisfatória ($E_{\text{Cd}} = -0,81 \text{ V}$; $E_{\text{Pb}} = -0,58 \text{ V}$) e bons coeficientes de correlação linear ($R^2 > 0,97$) na faixa de concentração avaliada (20,0 a 320,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, foi obtido excelente DPR para vinte medidas sucessivas de Cd^{2+} e Pb^{2+} na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1,4 e 5,9%, respectivamente). Esses resultados foram semelhantes aos obtidos no eletrodo de trabalho 3D-EF construído utilizando uma impressora 3D (RICHTER et al., 2019).

A Figura 20 mostra as respostas obtidas no sistema BIA com detecção amperométrica para injeções em triplicata de soluções de paracetamol de 1,0 a 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em ordem crescente e decrescente de concentração.

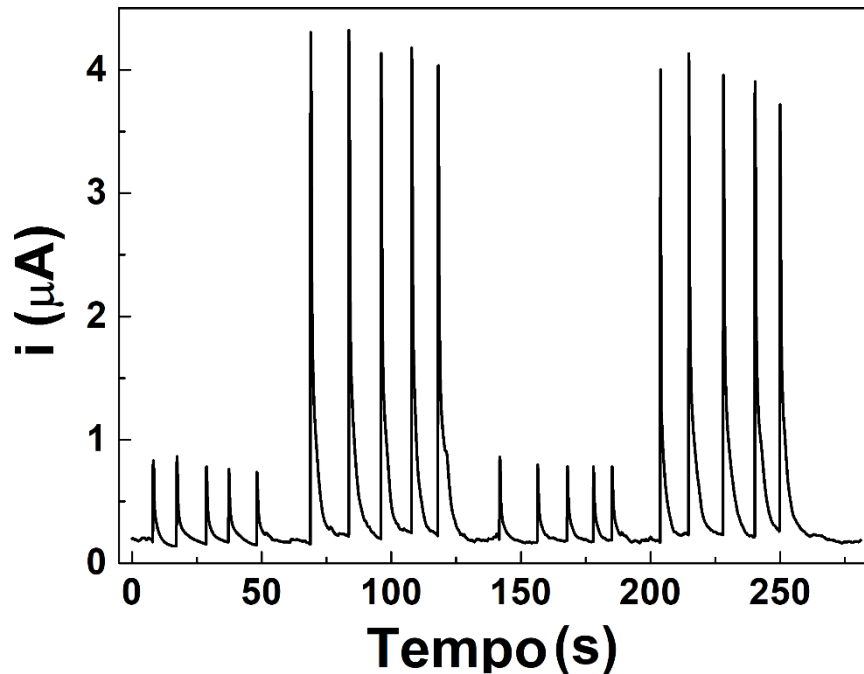
Figura 20. Registros obtidos usando o sistema BIA com detecção amperométrica após injeções em triplicata de soluções de paracetamol ($1,0$ a $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) em ordem crescente e decrescente de concentração. Condições otimizadas: $E = + 1,2 \text{ V}$ (vs Ag / AgCl), Volume de injeção: $100 \mu\text{L}$, Taxa de dispensação: $100 \mu\text{L s}^{-1}$. Eletrólitos suporte: Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH $7,2$. Velocidade de agitação: 700 rpm . Inserção: respectivas curvas de calibração usando a corrente de pico média \pm desvio padrão ($n = 3$).



Ambas as curvas de calibração mostraram boa linearidade entre a corrente de pico e a faixa de concentração investigada. As equações e coeficientes de correlação linear para concentrações crescentes e decrescente de paracetamol obtidos foram: $i_p (\mu\text{A}) = 0,05 [\text{Paracetamol}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,69$ ($R^2 = 0,9989$) e $i_p (\mu\text{A}) = 0,05 [\text{Paracetamol}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,85$ ($R^2 = 0,9989$), respectivamente. Não foram observados efeitos de memória na superfície do 3D-WE, uma vez que ambos os valores da sensibilidade das curvas apresentaram diferença menor que 2%.

Para complementar esta verificação, um estudo de repetibilidade foi realizado com injeções alternadas de soluções de paracetamol em concentração baixa e intermediária da curva ($5,0$ e $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente), utilizando o eletrodo 3D-WE. Na Figura 21 são apresentados os registros obtidos para este estudo.

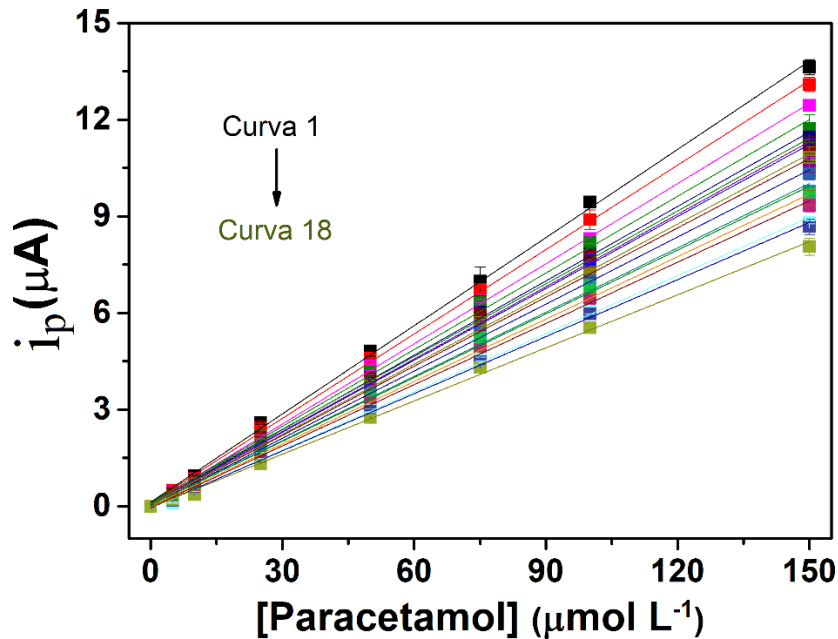
Figura 21. Registros obtidos no 3D-WE usando o sistema BIA com detecção amperométrica para sucessivas injeções alternadas de soluções de paracetamol nas concentrações de 5,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Eletrólito suporte: tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} ; $E = + 1,2 \text{ V}$; Volume de injeção: 100 μL ; Taxa de dispensação: 100 $\mu\text{L s}^{-1}$; Taxa de agitação: 700 rpm, ($n = 5$).



Conforme observado na Figura 21, o eletrodo impresso com caneta 3D não apresentou efeito de memória, uma vez que o DPR de menor e mais alta concentração de paracetamol foi de 6,8% ($n = 10$) e 5,2% ($n = 10$), respectivamente.

Para avaliar a estabilidade da superfície dos sensores impressos com caneta 3D por maior tempo ($\pm 3 \text{ h}$), foram realizadas dezoito curvas de calibração sequenciais para paracetamol usando o mesmo eletrodo de trabalho 3D-WE (Figura 22).

Figura 22. Curvas de calibração de dezoito experimentos sequenciais por BIA com detecção amperométrica após injeções em triplicata de soluções de paracetamol (1, 0 a 150,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) usando o mesmo 3D-WE. Condições experimentais: Volume de injeção: 100 μL , Taxa de dispensação: 175 $\mu\text{L s}^{-1}$. Eletrólito suporte: tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,7). $E = +1,3$ V. Taxa de agitação: 700 rpm. Equações lineares: 1ª curva: i (μA) = 0,09123 [PA] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) + 0,1316 ($R^2 = 0,9989$); 18ª curva: i_p (μA) = 0,05498 [PA] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) - 0,02977 ($R^2 = 0,9989$).



Como pode observar na Figura 22, após essa sequência de medidas (correspondentes a 378 injeções), a inclinação das curvas caiu cerca de 40%. Deste modo, cada sensor impresso com caneta 3D pode ser usado para realizar inúmeras medidas eletroquímicas. No entanto, é importante citar que, se a superfície for bloqueada após um número limite de medidas (por exemplo, devido à saturação dos sítios ativos), a resposta eletroquímica poderá ser restabelecida se a superfície for renovada através de novos procedimentos de polimento e ativação química/eletroquímica. Deste modo, o dispositivo desenvolvido (eletrodo impresso com caneta 3D em fenolite) é muito atrativo, uma vez que apresenta baixo custo e pode ser utilizado várias vezes, ao contrário de eletrodos fabricados em papel (descartável), por exemplo.

A Tabela 3 resume algumas características analíticas obtidas utilizando os sensores impressos com caneta 3D nos sistemas eletroquímicos avaliados.

Tabela 3. Características analíticas dos sensores impressos com caneta 3D em diferentes sistemas eletroquímicos avaliados para determinação de ácido ascórbico, paracetamol e íons metálicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}).

Sensor impresso com caneta 3D / Sistema / Analito			
Parâmetros analíticos	3D-3EI / SWV / Ácido ascórbico	3D-WE / BIA-Amperometria / Paracetamol	3D-WE / SWASV / Cd^{2+} e Pb^{2+}
Sensibilidade ($\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$)	0,205	0,05	3,81 e 8,52
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	0,19	0,21	0,10 e 0,012
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	5,0 – 20,0	1,0 – 200,0	0,18 – 2,84 e 0,10 – 1,57
R^2	0,996	0,983	0,976 e 0,988
Repetibilidade (DPR, %)	2,5 (n = 10) para 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	6,8 e 5,8 (n = 10) para 5,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,4 e 5,9 (n = 20) para 100 $\mu\text{g L}^{-1}$

^aO LD foi calculado como $3 \text{SD}_B / S$, onde SD_B é o desvio padrão das amostras do branco (n = 10) e S a inclinação (sensibilidade) da curva analítica.

De acordo com os valores de LD apresentados na Tabela 3, os sensores impressos com caneta 3D podem ser adequados para monitorar esses analitos em amostras reais. Por exemplo: (1) o LD do ácido ascórbico foi de $0,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($33,46 \mu\text{g L}^{-1}$), e abrange a faixa de concentração em amostras de alimentos como leite, suco de frutas e suplementos multivitamínicos (de 10 a 450mg L^{-1}) (DE FARIA et al., 2020); (2) O LD do paracetamol obtido no sistema BIA com detecção amperométrica foi de $0,21 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($31,74 \mu\text{g L}^{-1}$), e cobre a faixa de concentração necessária para análises farmacêuticas (MACHADO ALENCAR et al., 2018); (3) LD para Cd^{2+} foi de $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($11,24 \mu\text{g L}^{-1}$) e LD para e Pb^{2+} foi de $0,012 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($2,49 \mu\text{g L}^{-1}$). Assim, os sensores podem ser utilizados para monitorar esses íons metálicos em efluentes industriais, uma vez que os LDs cobrem os valores máximos de concentração estabelecidos pela legislação ambiental brasileira (200 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$) (CONAMA, 2020).

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo, foi demonstrado que uma caneta 3D FDM comum pode ser utilizada para a construção de sensores impressos em 3D em qualquer local, considerando sua portabilidade, simplicidade, reduzido consumo de filamentos e baixo custo em comparação com as impressoras 3D. O custo total de cada sensor impresso com caneta 3D em substrato de fenolite foi de aproximadamente R\$ 0,50 (considerando os custos de filamento condutivo, placa de fenolite revestida de cobre, máscara adesiva e reagentes para a corrosão do cobre), preço que ainda pode ser reduzido usando substratos e procedimentos de fabricação mais baratos. Os perfis voltamétricos de ferricianeto de potássio, paracetamol e ácido ascórbico obtidos nos sensores impressos utilizando a caneta 3D (após polimento e ativação química/eletroquímica em solução de hidróxido de sódio) foram semelhantes aos resultados obtidos no eletrodo de carbono vítreo e na literatura. As características analíticas obtidas em sistemas estacionários e hidrodinâmicos (Análise por Injeção em Batelada) para compostos orgânicos (paracetamol e ácido ascórbico) e inorgânicos (íons metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+}) demonstram potencialidade dos sensores impressos em 3D para uso em eletroanálise. Cada sensor pode ser utilizado para realizar inúmeras medidas eletroquímicas (não descartáveis), principalmente considerando que as respostas podem ser restabelecidas após a renovação de sua superfície, após polimento e ativação química/eletroquímica. Os sensores impressos construídos utilizando a caneta 3D apresentaram reprodutibilidade de fabricação comparável à obtida em sensores fabricados em uma impressora 3D, devido à extrusão do filamento condutivo de CB/PLA em moldes padronizados. Além disso, a caneta 3D pode ser usada para construir sensores sobre placas de fenolite revestidas de cobre e outros substratos comuns (não impressos em 3D), o que dispensa a necessidade de adquirir uma impressora 3D ou possuir conhecimento técnico em softwares de modelagem e fatiamento.

Capítulo 2

Uma célula eletroquímica prática e versátil contendo três eletrodos impressos com caneta 3D em uma ponteira de micropipeta

6 OBJETIVOS

6.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma célula eletroquímica portátil, versátil, prática e de baixo custo contendo três eletrodos impressos com caneta 3D integrados na menor ponteira de micropipeta (volume: 1 - 10 μL) aplicada a eletroanálise de contaminantes em águas naturais.

6.2 Objetivos Específicos

- ✓ Construção de dispositivo eletroquímico empregando uma caneta 3D para a impressão dos eletrodos na menor ponteira de micropipeta descartável (volume: 1 -10 μL);
- ✓ Estudos de ativação do eletrodo impresso empregando filamento condutivo comercial (compósito de negro de fumo e PLA);
- ✓ Verificação do desempenho eletroquímico do dispositivo para medidas por voltametria cíclica (estacionária e hidrodinâmica) na presença da sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ e catecol;
- ✓ Comparação das figuras de mérito (sensibilidade, LD, etc.) para a determinação de catecol por voltametria de onda quadrada obtidas com o dispositivo proposto e um dispositivo integrado comercial (Eletrodo impresso da Dropsens[®]);
- ✓ Aplicação do dispositivo para a determinação de catecol por voltametria de onda quadrada em amostras ambientais (água de torneira e água de poço artesiano);
- ✓ Uso do dispositivo acoplado em uma pipeta eletrônica para a análise de íons chumbo em águas naturais por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada.

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes (Tabela 4) utilizados no desenvolvimento do trabalho apresentado nesse capítulo da tese foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (*Millipore, Bedford, MA, EUA*).

Tabela 4. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho e respectivas especificações.

Reagentes	Procedência	Teor
Ácido acético	Synth (<i>Diadema, Brasil</i>)	99%
Di-hidrogenofosfato de sódio	Synth (<i>Diadema, Brasil</i>)	99%
Cloreto de Potássio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Hidróxido de sódio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>98%
Ferricianeto de potássio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Ferrocianeto de potássio	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Catecol	Sigma Aldrich (<i>Missouri, EUA</i>)	>99%
Solução estoque de Chumbo	Quimlab (<i>Jacareí, Brasil</i>).	>99%

No decorrer do trabalho foram utilizadas soluções para uso como eletrólito de suporte. Nos próximos parágrafos, os modos de preparo destes eletrólitos são descritos assim como sua composição. A solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,2, foi preparada usando hidróxido de sódio e de ácido o-fosfórico em água.

Durante o decorrer do trabalho diferentes soluções estoque foram utilizadas. A primeira a ser utilizada foi a solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a 5 mmol L^{-1} em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de chumbo foram adquiridas da QuimLab (*Jacareí, São Paulo, Brasil*). As soluções estoque foram preparadas pela diluição adequada da solução estoque. Solução estoque de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de catecol foi preparada e posteriormente realizada as diluições adequadas para as soluções de trabalho.

7.2 Instrumentação

Todos os registros eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato portátil/galvanostat/EIS pocketSTAT (Ivium, Eindhoven, Holanda), interfaceado à um microcomputador e controlado pelo software IviumSoft™. Todos os experimentos foram realizados sem a remoção de O₂ dissolvido e à temperatura ambiente. Os seguintes equipamentos também foram usados: balança analítica (Shimadzu, AUY220) e micropipeta eletrônica (Eppendorf Multipette XStream®). Os eletrodos foram fabricados como mesmo filamento condutivo CB-PLA utilizado no capítulo 1 (Protopasta, Protoplant, EUA). Na fabricação do dispositivo eletroquímico foram utilizados apenas materiais reaproveitados, acessíveis e portáteis, como ponteiros de micropipeta descartáveis (faixa de volumes: 1 – 10 µL e 10 – 200 µL), fios de cobre de lixo eletrônico, uma cola adesiva epóxi (Araldite® Hobby 10 min, Tekbond), caneta 3D (FDM Kuman, Shenzhen, China) e microretífica (Einhell® BT-MG 135).

7.3 Fabricação da célula eletroquímica contendo os três eletrodos impressos com caneta 3D em uma ponteira de micropipeta (3PE-MT)

A Figura 23A mostra o esquema de construção da 3PE-MT. Conforme mostrado na Figura 23Aa, a célula eletroquímica foi construída usando uma ponteira de micropipeta de polietileno transparente (faixa de volume: 1–10 µL). Inicialmente, para a construção foi utilizada uma microretífica equipada com broca para perfurar os três orifícios/moldes ($\varnothing \approx 1,5$ mm) na parede da ponteira de micropipeta (Figura 23Ab). Em seguida, uma ponteira de micropipeta amarela (faixa de volume: 10-200 µL) foi inserida dentro da ponteira (Figura 23Ac) para atuar como plataforma de deposição (equivalente à mesa de impressão).

Os três orifícios foram preenchidos individualmente com filamento condutivo de CB/PLA extrudado pela caneta 3D (temperatura do bico: 210 °C; velocidade de dispensação: 3,2 mg s⁻¹) e posteriormente pressionados por uma espátula para permitir a rápida solidificação do material condutivo e evitar a formação de pequenas cavidades entre o CB/PLA e as paredes internas da ponteira (Figura 23Ad). Em seguida, três fios finos e flexíveis de cobre ($\varnothing < 500$ µm) foram posicionados individualmente na parte externa da ponteira (Figura 23Ae) e imobilizados com o filamento condutivo extrudado pela caneta 3D (Figura 23Af). É importante ressaltar que não deve ocorrer contato entre o material condutivo (lado interno ou externo da ponteira), para evitar a formação de curtos-circuitos entre os eletrodos e o potenciostato. Em

seguida, uma pequena quantidade de cola adesiva epóxi (mistura de resina epóxi e endurecedor) foi espalhada com o auxílio de uma pequena agulha para reforçar mecanicamente o conjunto externo (Figura 23Ag). Por fim, um pequeno pedaço da extremidade mais fina da ponteira ($\approx 0,2$ cm) foi cortado com uma tesoura (Figura 23Ah), visando a atenuação da pressão do líquido em caso de acoplamento com pipetas eletrônicas (altas vazões) e prevenção da formação de bolhas dentro da célula durante a aspiração da solução. A Figura 23Ah e a Figura 23B mostram respectivamente o esquema e a imagem real da 3PE-MT, com a indicação do posicionamento do eletrodo de pseudo-referência (PRE), eletrodo auxiliar (CE) e eletrodo de trabalho (WE), bem como os respectivos contatos elétricos com o potenciostato.

Conforme mostrado na Figura 23Ah e Figura 23B, o CE e WE foram posicionados frontalmente (distância ≈ 4 mm) e mais próximos da extremidade maior da ponteira, enquanto o PRE foi posicionado na parte inferior (extremidade mais fina) a cerca de 4 mm da ponteira. Antes das medidas eletroquímicas, as três superfícies dos eletrodos no interior da ponteira foram polidas utilizando a mesma microrretífica equipada com uma lixa cônica (gramatura 150) trabalhando na menor velocidade de rotação, para definir a quantidade final de material condutivo e homogeneidade da superfície dos eletrodos. Tal etapa gerou resíduos plásticos em pó no interior da ponteira, que foram removidos por enxague com jato de água deionizada.

Por fim, os três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT foram submetidos a tratamento químico/eletroquímico por amperometria aplicando + 1,4 V por 200 s e - 1,0 V por 200 s e utilizando solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, conforme relatado na literatura (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (RICHTER et al., 2019) (ROCHA et al., 2020). Para esta etapa, os três fios de cobre da 3PE-MT foram conectados simultaneamente ao cabo do WE do potenciostato, enquanto Ag/AgCl/KCl_{sat} e Pt (eletrodos comerciais) foram usados como referência e eletrodo auxiliar como mostrado na Figura 24A.

Figura 23. (A) Representação esquemática das etapas envolvidas na fabricação da 3PE-MT: (a) Ponta de micropipeta transparente descartável (corpo da célula); (b) Perfuração dos moldes dos três eletrodos; (c) Fixação interna da ponta amarela; (d) Extrusão do filamento condutivo pela caneta 3D dentro dos moldes e vedação mecânica; (d) Posicionamento de três fios de cobre com as três partes externas do CB/PLA moldado; (e) fixação de fios de cobre com filamento condutivo fundido; (f) Remoção da ponta amarela; (g) Adição de adesivo epóxi sobre a parte externa da ponta; (h) Corte de pequeno pedaço da extremidade mais fina da ponta e disposição final da 3PE-MT proposta. (B) Imagem real da 3PE-MT.

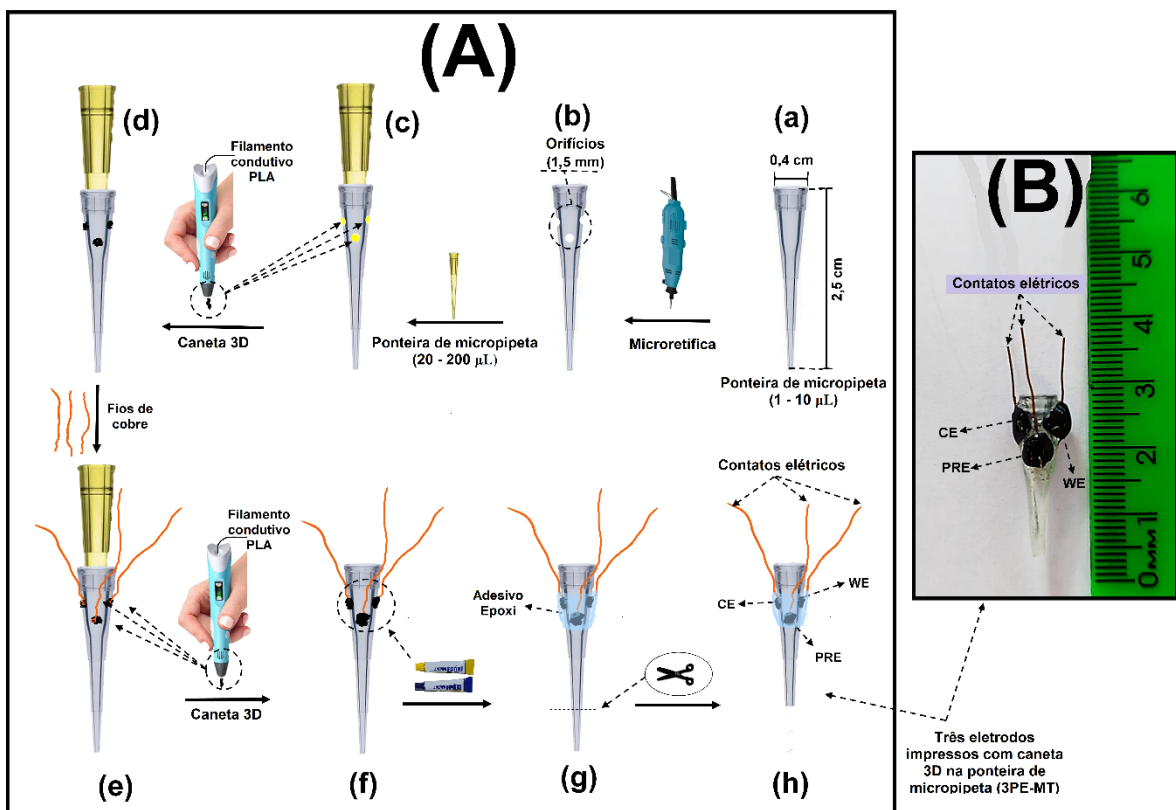
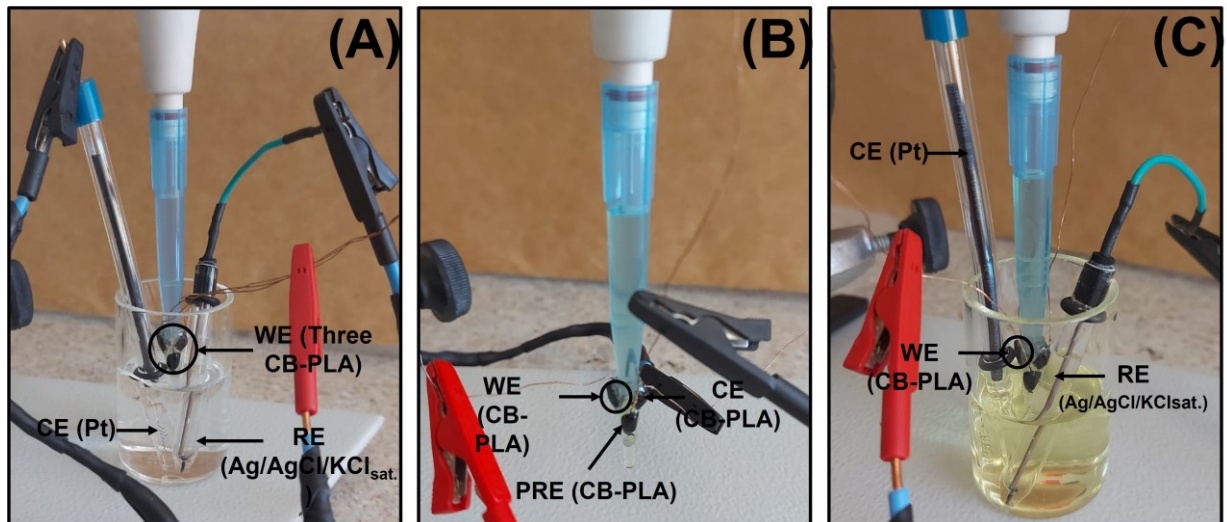


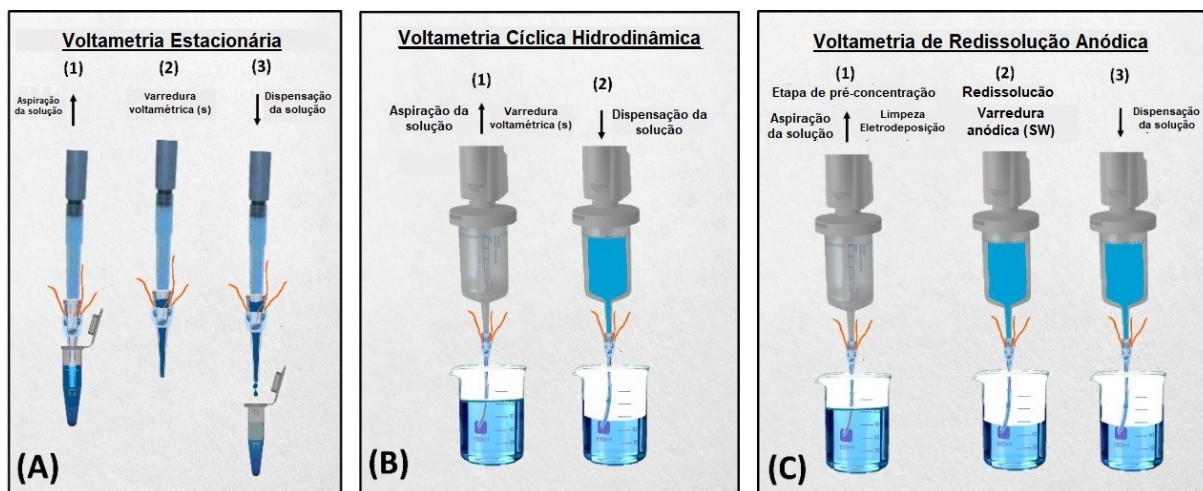
Figura 24. Imagens dos esquemas de montagem dos eletrodos da célula (WE, CE, RE ou PRE) usados em: **(A)** tratamento químico/eletroquímico dos três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT e medidas eletroquímicas usando **(B)** três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT ou **(C)** eletrodo de trabalho WE de CB/PLA da 3PE-MT e eletrodos de RE e CE comerciais (Ag/AgCl/KCl_{sat} e Pt, respectivamente).



7.4 Sistemas eletroquímicos avaliados com a 3PE-MT

A versatilidade da 3PE-MT foi demonstrada por meio de medidas eletroquímicas em três sistemas eletroquímicos diferentes: **(1)** voltametria estacionária (VE), **(2)** voltametria cíclica hidrodinâmica (VCH) e **(3)** voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV). A Figura 25 ilustra estes três procedimentos utilizados.

Figura 25. Esquema das etapas operacionais envolvidas nos três sistemas eletroquímicos de análise avaliados com a 3PE-MT: **(A)** Voltametria estacionária, **(B)** Voltametria cíclica hidrodinâmica e **(C)** Voltametria de redissolução anódica. Nota: as soluções estão na cor azul apenas para melhor visualização.

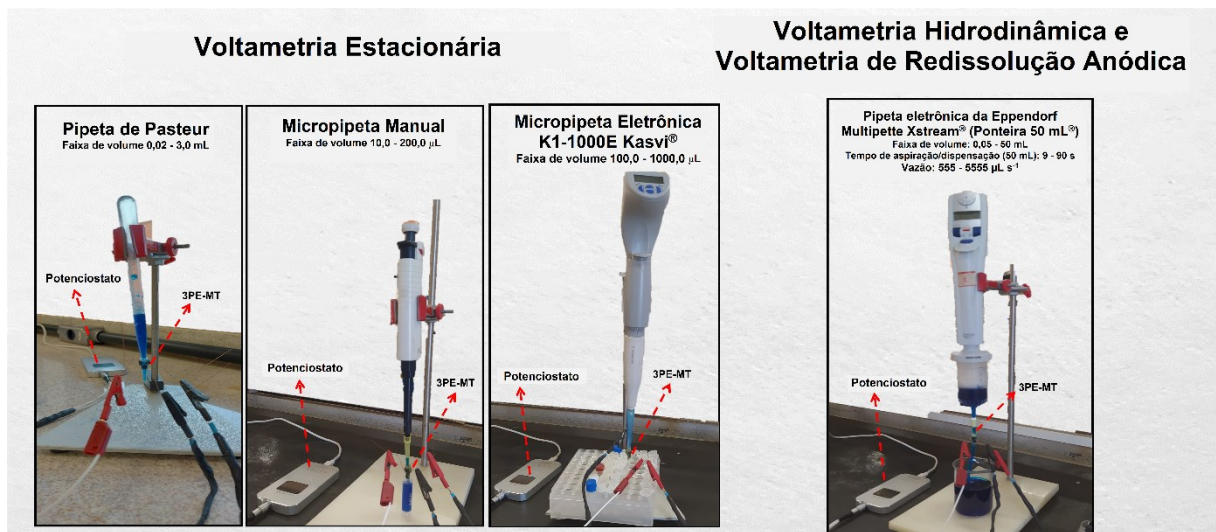


Para o sistema utilizando a voltametria estacionária (Figura 25A), foi utilizada uma pipeta para aspirar e manter a solução de análise no interior da 3PE-MT. Em seguida, as varreduras voltamétricas foram realizadas e após a solução no interior da célula eletroquímica dispensada. É importante destacar que nesse sistema, podem ser utilizadas pipetas de diferentes modelos e capacidades volumétricas (Figura 26): pipeta de plástico descartável de 3 mL (pipeta de Pasteur), micropipeta manual para ponteira amarela (faixa de volume: 10-200 μL) ou azul (faixa de volume: 100-1000 μL) e micropipetas eletrônicas como a K1-1000E (Kasvi[®]) para ponteira azul. No sistema hidrodinâmico, a 3PE-MT foi montada em uma ponteira da pipeta eletrônica da Eppendorf Multipette Stream[®] (Figura 26), um sistema de propulsão portátil, reprodutível e versátil que pode ser combinado com diversos tipos de ponteiros específicos deste modelo (1 - 100 μL a 0,5 - 50,0 mL) e controladas em várias taxas de fluxo (dez diferentes velocidades de aspiração/dispensação). No entanto, apenas a ponteira maior (50,0 mL) foi utilizada (Figura 26), uma vez que as ponteiros com capacidades volumétricas menores não permitiram realizar voltamogramas hidrodinâmicos completos.

Para as medidas por voltametria cíclica hidrodinâmica, a varredura voltamétrica foi realizada simultaneamente com aspiração de 50,0 mL de solução (Figura 25B). Para SWASV, a etapa de pré-concentração (limpeza e eletrodeposição) foi realizada concomitantemente com a aspiração de 50,0 mL de solução, enquanto a etapa de redissolução (direção anódica) foi realizada com a solução estática, obtida após a aspiração completa da solução (Figura 25C). Os

resultados e discussão relacionados aos experimentos realizados utilizando os três sistemas (1, 2 e 3) são apresentados nas Seções 8.1, 8.2 e 8.3, respectivamente.

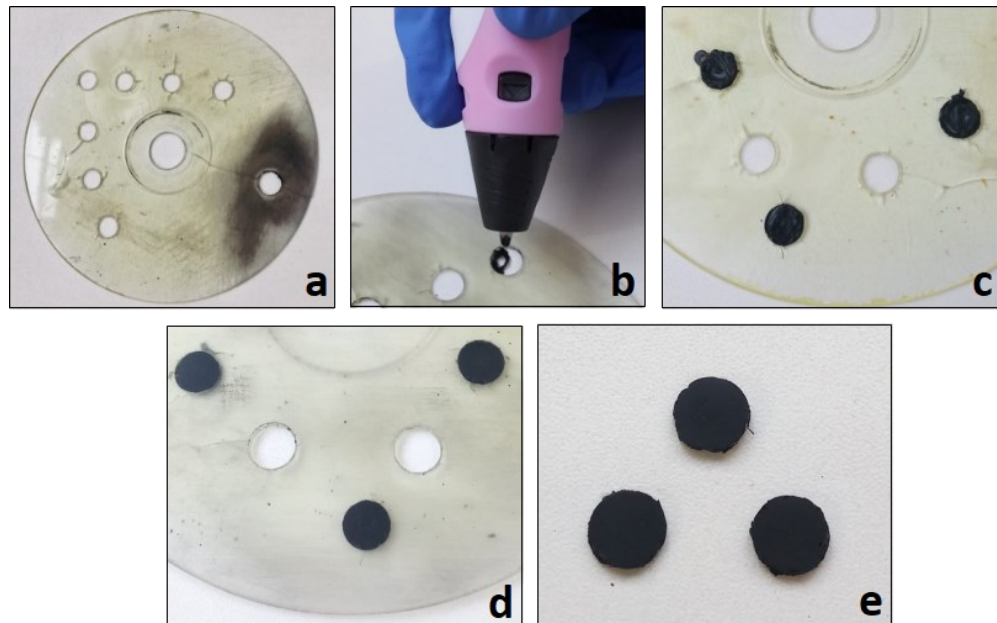
Figura 26. Imagens de diferentes micropipetas acopladas na 3PE-MT nos sistemas eletroquímicos avaliados (voltametria estacionária, voltametria hidrodinâmica e voltametria de redissolução anódica). Nota: As soluções em azul foram usadas apenas para facilitar a visualização do líquido dentro de cada componente.



7.5 Fabricação do eletrodo de trabalho planar impresso com caneta 3D e tratamento químico/eletroquímico

Um eletrodo de trabalho planar de CB/PLA (P3DPP) foi fabricado artesanalmente em formato circular usando uma caneta 3D e outros instrumentos simples para a comparação dos resultados obtidos com o 3PE-MT no sistema SWASV (resultados na seção 8.3). Na Figura 27 temos as imagens das etapas de fabricação do eletrodo (P3DPP).

Figura 27. Imagens das etapas de fabricação dos eletrodos de trabalho plano de CB/PLA impressos com caneta 3D: **(A)** Perfuração do policarbonato (moldes padronizados); **(B)** extrusão do filamento condutivo com a caneta 3D nos moldes; **(C)** CB/PLA depositado; **(D)** CB/PLA após polimento superficial manual com lixa; **(E)** Tarugos removidos prontos para serem inseridos no sistema eletroquímico tradicional de análise por SWASV.

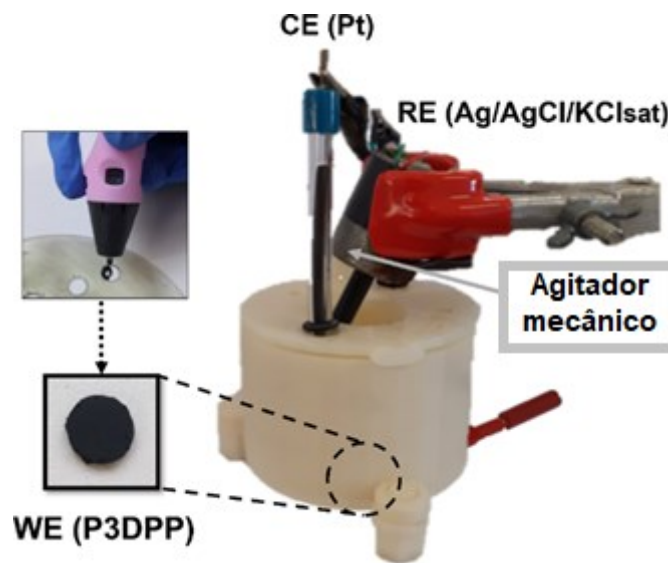


Fonte: (FERREIRA et al., 2021)

Inicialmente, para a fabricação foi utilizado um disco de policarbonato, obtido após a remoção do filme metálico (por polimento com lixa 80) de um disco compacto gravável (CD-R) e posteriormente perfurado com um microrretífica (Einhell® BTMG 135) equipada com uma broca com diâmetro de 0,8 cm. Cada orifício funciona como molde para criar eletrodos no padrão dimensional desejado. Conforme mostrado (Figura 27a), muitos moldes podem ser perfurados em um mesmo CD, permitindo a confecção rápida de um conjunto de eletrodos de trabalho. Assim, cada orifício foi preenchido com o filamento condutivo de CB/PLA (Protopasta®, Protoplant, Washington, EUA) extrudado pela caneta 3D (temperatura do bico 210 °C e velocidade mínima de dispensação) (Figura 27b) e posteriormente pressionado usando uma espátula para evitar a formação de pequenas cavidades entre o compósito e as bordas do policarbonato do molde. Como mostrado na Figura 27c, o compósito extrudado pela caneta 3D exibe superfícies irregulares. Assim, o excesso de compósito de ambas as superfícies (frente e verso) foi lixado (gramatura 80) com a microrretífica seguido de polimento manual com lixas d'água grão 400 e 2000, respectivamente (Figura 27d). Finalmente, cada tarugo de CB/PLA (diâmetro: 0,8 cm; espessura: 0,1 cm) foi removido manualmente (Figura 27e).

O eletrodo de trabalho plano foi posicionado abaixo da célula (configuração conforme Figura 28) e sua área geométrica ($0,196 \text{ cm}^2$) definida por um anel de borracha (o-ring) ($\varnothing = 0,5 \text{ cm}$) colocado entre o eletrodo e a célula eletroquímica impressa em 3D utilizada no método tradicional de análise por SWASV (Figura 28). Antes dos registros eletroquímicos, o eletrodo foi submetido a tratamento químico/eletroquímico por amperometria aplicando $+1,4 \text{ V} / 200 \text{ s}$ e $-1,0 \text{ V} / 200 \text{ s}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ utilizando solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH , conforme relatado na literatura (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (RICHTER et al., 2019) (ROCHA et al., 2020).

Figura 28. Imagem do sistema tradicional de análise por SWASV, composto por uma célula eletroquímica impressa em 3D, um agitador mecânico feito em laboratório (alimentado por bateria), um eletrodo de trabalho plano de CB/PLA (P3DPP) impresso com caneta 3D, eletrodos comerciais de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ (RE) e um fio Pt (CE).



8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Voltametria estacionária

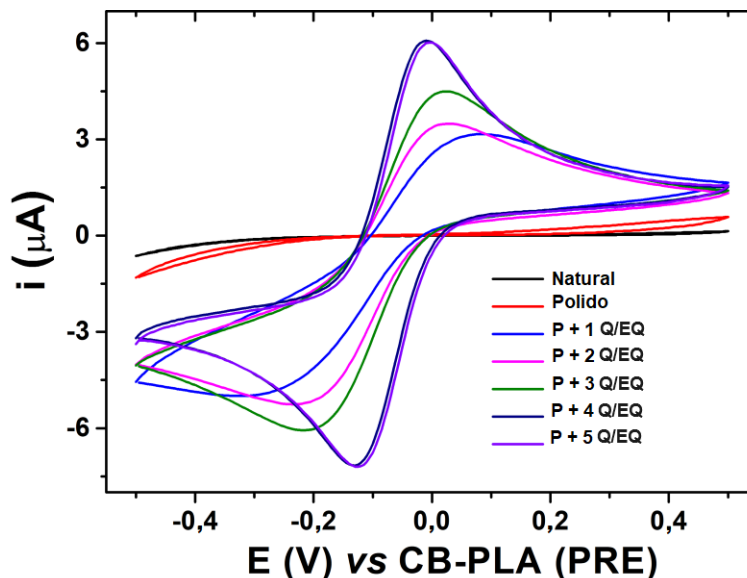
8.1.1 Caracterização da 3PE-MT por voltametria cíclica

Conforme relatado na literatura (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (RICHTER et al., 2019) (ROCHA et al., 2020), melhores respostas eletroquímicas em eletrodos de CB/PLA impressos em 3D são obtidas após polimento utilizando lixa (gramatura 600 e 1200) e tratamento químico/eletroquímico (Q/EQ) por amperometria aplicando +1,4 V / 200 s e -1,0 V / 200 s vs Ag/AgCl/KCl_{sat} e utilizando solução 0,5 mol L⁻¹ de NaOH. Respectivamente, tais procedimentos são necessários para remover parcialmente o material isolante PLA, proporcionando maior exposição das partículas condutoras de CB na superfície do eletrodo. Para avaliar tais tratamentos na 3PE-MT, foram realizadas medidas por voltametria cíclica em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ após cada etapa de tratamento. Os voltamogramas cíclicos e respectivos parâmetros obtidos (*ip_a*, *ip_c*, *ip_a/ip_c*, *Ep_a*, *Ep_c* e ΔE_p) são apresentados na Tabela 5 e Figura 29.

Tabela 5. Parâmetros obtidos por voltametria cíclica (n=3) em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ antes e após polimento (P) e tratamento químico/eletroquímico (Q/EQ) dos eletrodos CB/PLA.

Superfície	<i>ip_a</i>	<i>ip_c</i>	<i>ip_a</i> /	<i>Ep_a</i>	<i>Ep_c</i>	ΔE_p
CB/PLA	(μ A)	(μ A)	<i>ip_c</i>	(mV)	(mV)	(mV)
Natural	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-
P + 1 Q/EQ	3,26	-2,28	1,43	90	- 340	430
P + 2 Q/EQ	4,40	-3,51	1,25	35	-230	265
P + 3 Q/EQ	5,42	-5,19	1,04	30	-220	250
P + 4 Q/EQ	7,05	-6,51	1,08	-10	-130	120
P + 5 Q/EQ	7,08	-6,52	1,09	-5	-125	120

Figura 29. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ antes e após polimento (P) e tratamento químico/eletroquímico (Q/EQ) em 0,5 mol L⁻¹ de NaOH (+ 1,4 V e - 1,0 V por 200 s) obtidos na 3PE-MT.

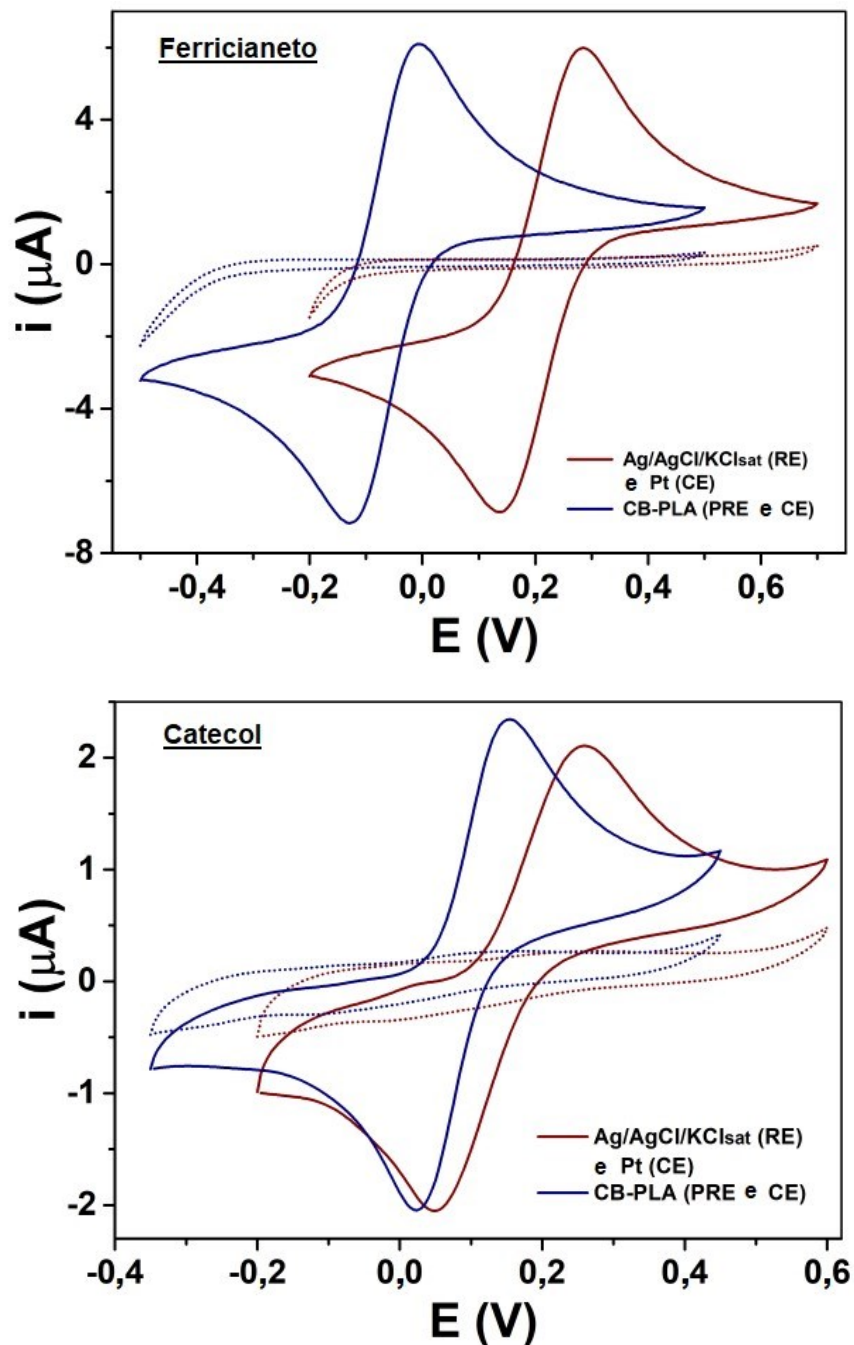


Como mostrado na Tabela 5 e Figura 29, a superfície nativa (como impressa) e após polimento não apresentaram respostas eletroquímicas para a sonda redox [Fe(CN)₆]³⁻, devido à alta resistência elétrica do filamento condutivo como consequência da pequena proporção de partículas condutoras de CB na mistura com PLA (< 21,43% m/m, de acordo com o fabricante). Após um tratamento Q/EQ, observou-se melhores respostas voltamétricas, onde picos faradaicos definidos começaram a aparecer. Respostas contínuas nos voltamogramas foram observadas após sucessivos tratamentos Q/EQ (menor ΔE_p e correntes de pico mais altas). No entanto, a melhor reversibilidade do [Fe(CN)₆]³⁻ na 3PE-MT ($\Delta E_p = 120$ mV e $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$) foi observada após o uso de quatro ou cinco tratamentos Q/EQ. Provavelmente, a necessidade de mais de um Q/EQ ocorreu devido à configuração diferente da célula e a divisão de corrente entre os três eletrodos de CB/PLA submetidos simultaneamente à potenciais constantes (um circuito paralelo formado quando os três fios de cobre foram conectados simultaneamente ao cabo do eletrodo de trabalho do potenciostato). Assim, as próximas células (3PE-MT) construídas foram submetidas a polimento seguido de quatro ativações eletroquímica (EA) antes da eletroanálise.

O desempenho eletroquímico da 3PE-MT foi inicialmente investigado comparando as respostas voltamétricas na ausência e presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em KCl 0,5 mol L⁻¹ ou 200 μ mol L⁻¹ de catecol em TF 0,1 mol L⁻¹ usando CB/PLA como eletrodo de trabalho e dois conjuntos diferentes de eletrodos de referência e auxiliar: dois eletrodos de CB/PLA da

3PE-MT (Figura 24B) ou dois comerciais (Ag/AgCl/KCl_{sat.} e Pt) colocados fora da 3PE-MT (Figura 25C). Os voltamogramas usando cada conjunto de eletrodos são apresentadas na Figura 30.

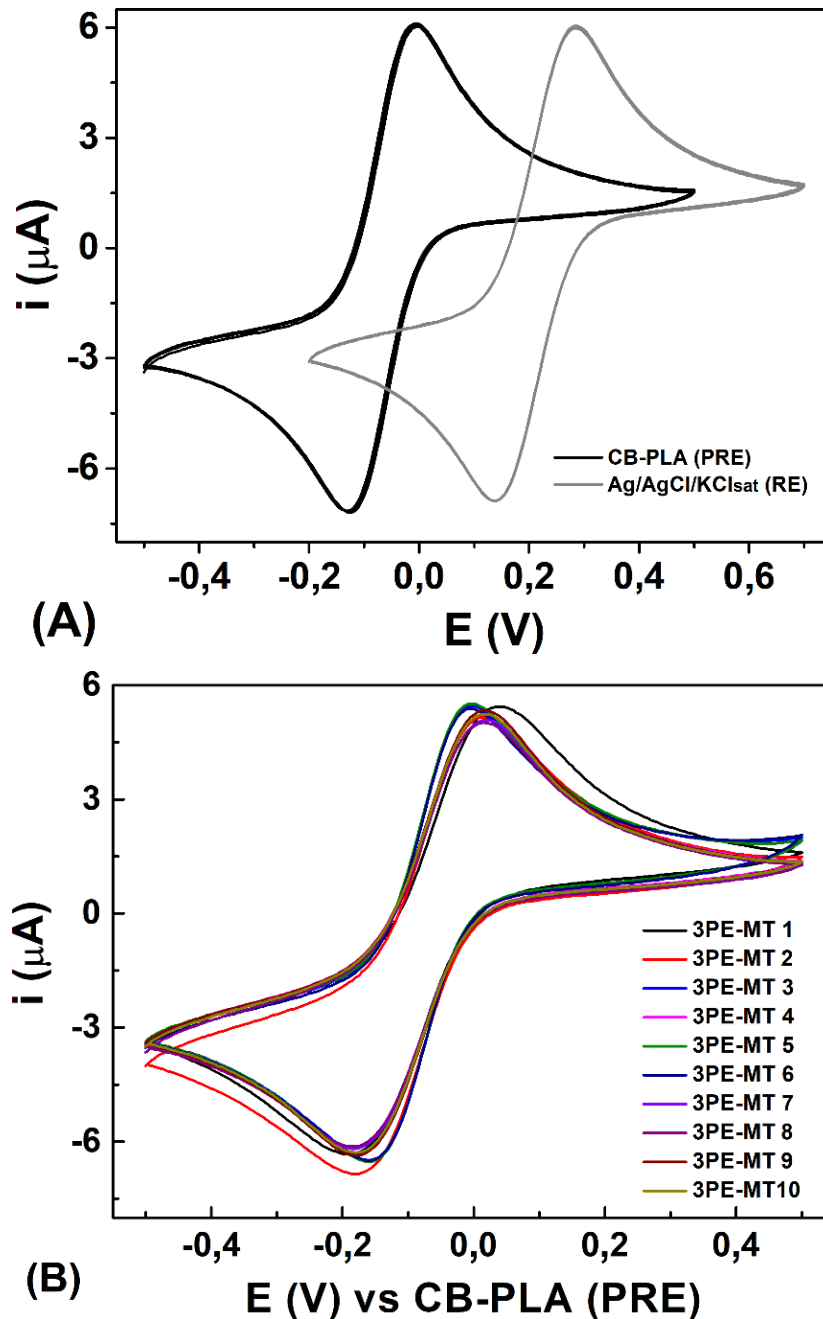
Figura 30. Voltamogramas cíclicos registrados na ausência (----) e presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em KCl 0,5 mol L⁻¹ e 200 μmol L⁻¹ de catecol em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,2 (—) usando eletrodos de CB/PLA como eletrodo de WE, CE (Pt) e RE (Ag/AgCl/KCl_{sat.}) e eletrodos CB/PLA como WE, CE e PRE (três eletrodos de CB/PLA da 3PE-MT). v: 50 mV s⁻¹.



Conforme apresentado na Figura 30, para $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, os picos de potencial anódico (E_{pa}) usando CB/PLA como eletrodo de pseudo referência (PRE) apresentaram um deslocamento de aproximadamente 300 mV para potencial negativo em comparação com o eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ (RE), deslocamento de 100 mV foi observado para catecol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em TF pH 7,2. Nesse sentido, o valor do deslocamento é variável, dependendo do pH e da força iônica do eletrólito utilizado. Este comportamento está de acordo com trabalhos relatados na literatura que utilizaram CB/PLA como PRE nos dispositivos eletroquímicos confeccionadas (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (FERREIRA et al., 2021). No entanto, comparando a separação de pico (ΔE_p) ao utilizar os três eletrodos de CB/PLA da célula vs CE e RE comerciais, os valores foram ligeiramente menores para $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (120 vs 140 mV) e consideravelmente menores para catecol em TF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (130 vs 260 mV). Esses resultados sugerem que a resistência da célula (queda ôhmica) diminui quando os três eletrodos (WE, CE e PRE) usados da 3PE-MT estão próximos. Esse efeito foi mais pronunciado em TF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do que em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, devido à menor força iônica.

A estabilidade da 3PE-MT foi avaliada por voltametria cíclica através de dez medidas sucessivas na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos nesse estudo são mostrados na Figura 31A. A reprodutibilidade inter-eletródo foi investigada através de voltamogramas cíclicos sucessivos registrados em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, usando dez diferentes 3PE-MT. Os resultados obtidos nesse estudo são apresentados na Figura 31B.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ para (A) dez varreduras sucessivas no mesmo eletrodo de CB/PLA (WE) com dois eletrodos de CB/PLA da ponteira (PRE/CE) ou dois eletrodos externos (Ag/AgCl/KCl_{sat} como RE e Pt como CE) e (B) dez 3PE-MT diferentes. v: 50 mV s⁻¹.



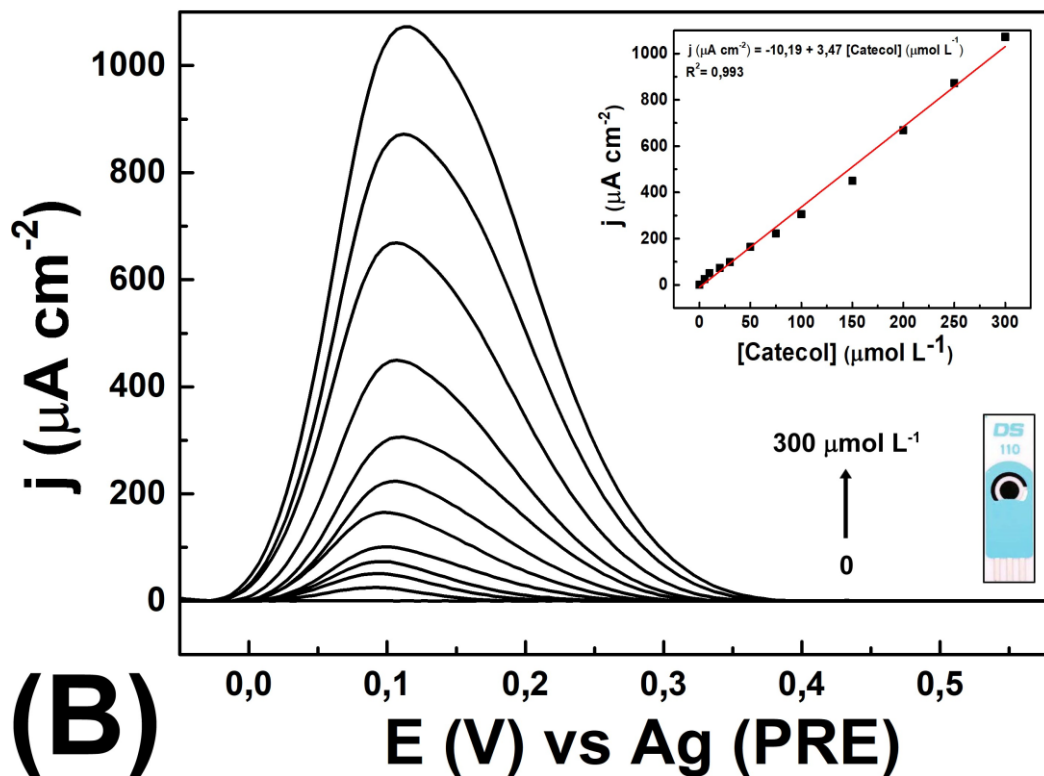
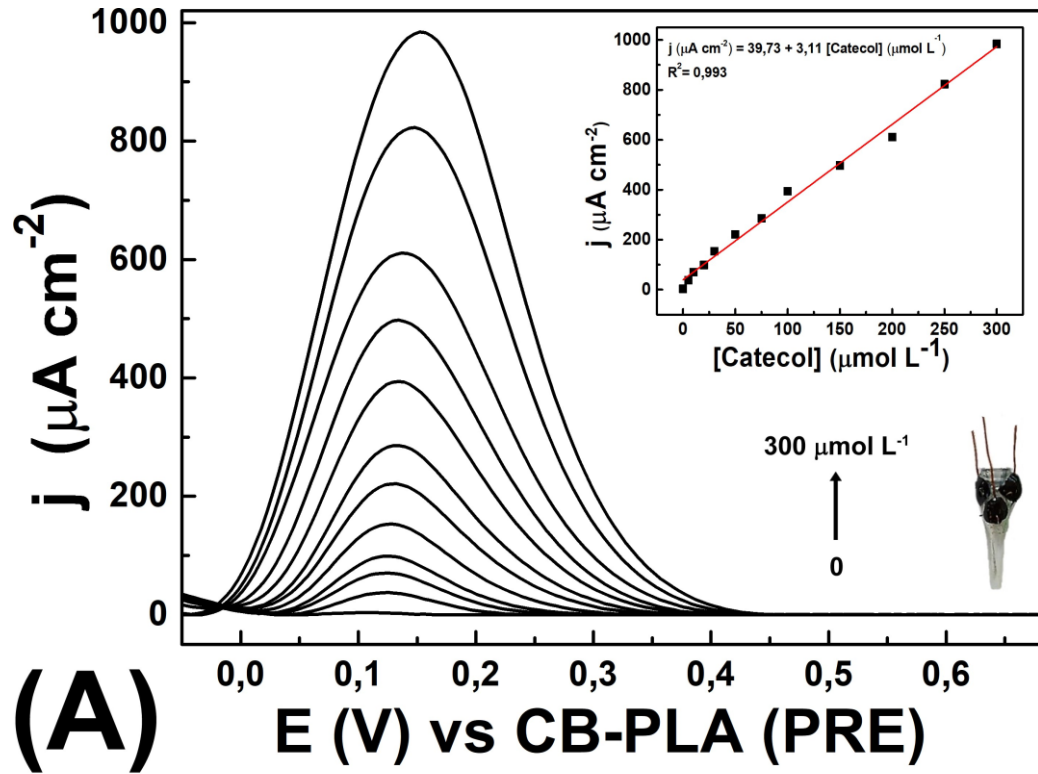
Conforme demonstrado (Figura 31A), a variação do potencial de pico é desprezível durante as medidas (6 mV) e comparável à obtida usando Ag/AgCl/KCl_{sat} e Pt (1 mV). Os resultados demonstram boa estabilidade da superfície de CB/PLA para atuar como WE e PRE (controle do potencial da célula). A partir do estudo da reprodutibilidade inter-eletrodo (Figura

31B), foi encontrado um pequeno desvio padrão relativo ($DPR_{\Delta E_p} = 11,3\%$ e $DPR_{i_{pa}} = 3,2\%$; $n = 10$). Portanto, apesar de os dispositivos terem sido confeccionados artesanalmente com materiais simples e portáteis, obteve-se uma boa reprodutibilidade do método de fabricação.

8.1.2 Desempenho da célula 3PE-MT vs eletrodo impresso comercial

Para avaliar a potencialidade da 3PE-MT para estudos analíticos, o desempenho eletroquímico foi investigado e comparado com um eletrodo comercial impresso de carbono (C-SPE, Dropsens[®]) a partir da construção de curvas analíticas usando detecção voltamétrica por onda quadrada (SWV) na presença de concentrações crescentes de catecol (5 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Os voltamogramas cíclicos e a respectivas curvas analíticas são mostrados na Figura 32.

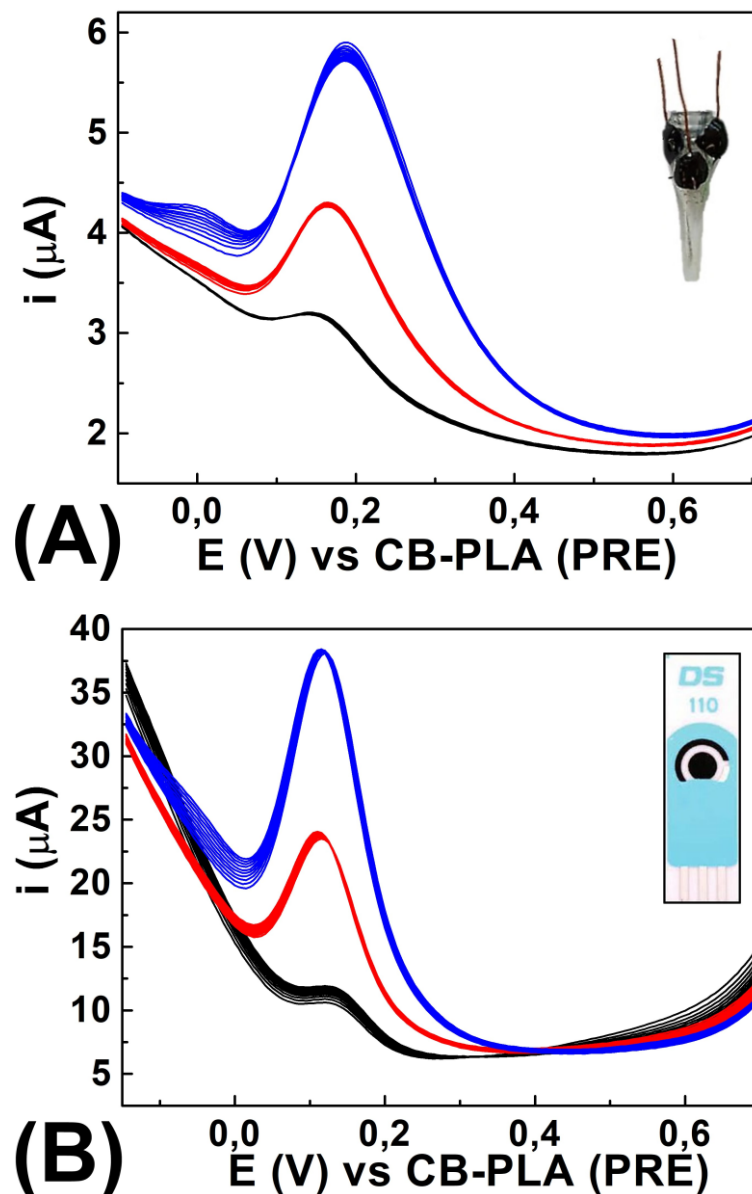
Figura 32. Voltamogramas registrados por SWV para concentrações crescentes de catecol de 5 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e respectivas curvas analíticas obtidas na 3PE-MT (A) e C-SPE comercial (B). Condições otimizadas da SWV: a: 60 mV, f: 10 Hz, t: 5 mV; Eletrólito de suporte: Tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,2).



A Figura 32 são apresentados os resultados obtidos em função da densidade de corrente (razão entre a corrente de pico e a área eletroquimicamente ativa) de modo a normalizar as correntes obtidas em eletrodos com áreas e superfície diferentes, estimada em $0,00648 \text{ cm}^2$ (3PE-MT) e $0,0323 \text{ cm}^2$ (C-SPE).

Para confirmar a estabilidade da 3PE-MT foram realizadas dez medidas sucessivas utilizando três diferentes valores de concentração de catecol: 10, 75 e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. Esses resultados podem ser observados na Figura 33.

Figura 33. Voltamogramas obtidos por SWV para dez medidas sucessivas na presença de catecol $10, 75$ e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ (linhas preta, vermelha e azul, respectivamente) usando a 3PE-MT (A) e C-SPE comercial (B). Condições otimizadas: ν : 60 mV, f : 10 Hz, t : 5 mV; Eletrólito de suporte: Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (pH 7,2).



As características analíticas adquiridas a partir desses experimentos estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros analíticos obtidos para catecol por voltametria de onda quadrada na 3PE-MT e eletrodo impresso de carbono comercial (Dropsens®).

Parâmetros analíticos	3PE-MT	C-SPE
Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$)	3,11	3,47
LD ^a ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,11	0,44
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	5-300	5-300
R ²	0,993	0,993
% DPR ^b (10, 75 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$; n = 10)	1,02; 0,36 e 0,25	3,69; 0,96 e 0,67

^aLD: Limite de detecção, calculado como $3 \times \text{SD}_B / \text{Sensibilidade}$ (Inclinação), em que SD_B é o desvio padrão de cinco soluções em branco (eletrólito).

^b% DPR: Desvio Padrão Relativo para dez correntes de pico obtidas da Figura 33.

Conforme mostrado na Tabela 6, a 3PE-MT apresentou sensibilidade normalizada comparável ao C-SPE comercial (3,11 vs 3,47 $\mu\text{A cm}^{-2}/\mu\text{mol L}^{-1}$) e um LD quatro vezes menor (0,11 vs 0,44 $\mu\text{mol L}^{-1}$). As curvas analíticas obtidas para catecol foram lineares de 5 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para a 3PE-MT e C-SPE comercial de acordo com as equações: j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) = 39,73 + 3,11 [catecol] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) = - 10,19 + 3,47 [catecol] ($\mu\text{mol L}^{-1}$), respectivamente. Uma boa relação linear entre a densidade de corrente e a concentração ($R^2 = 0,993$) foi obtida para ambos os dispositivos em toda a faixa de concentração investigada (5 – 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

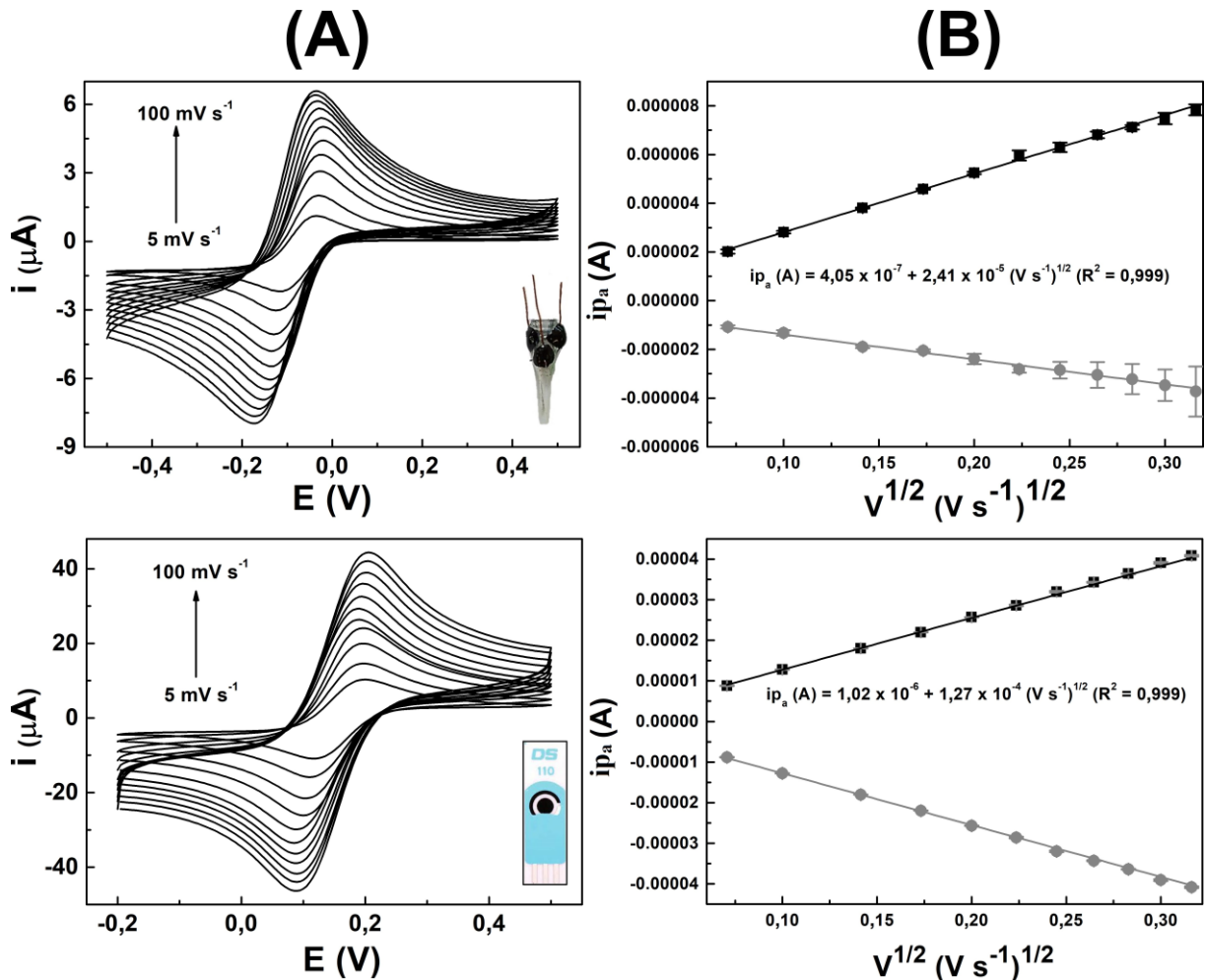
Além disso, uma melhor precisão foi obtida na 3PE-MT em comparação com C-SPE comercial para a menor, intermediária e maior concentração de catecol (% DPR cerca de três vezes menor). Este desempenho comparável é muito interessante, uma vez que a 3PE-MT é reutilizável (não descartável) e tem um custo consideravelmente inferior ao C-SPE avaliado (R\$ 0,50 vs 20,00).

8.1.3 Estudo comparativo da área eletroativa

A 3PE-MT e o C-SPE foram submetidos ao estudo de velocidade de varredura empregando-se a técnica de voltametria cíclica em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e

100 mV s^{-1}) para estimar a área eletroativa. A relação existente entre a corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura são mostradas na Figura 34. Substituindo a inclinação da curva de i_{p_a} vs $v^{1/2}$ na equação de Randles-Sevcík ($i_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$) e usando os valores padrão para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $n = 1$; $D = 0,770 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ foi estimada a área eletroativa (OLDHAM, 1979) (RANDLES, 1948) (ŠEVČÍK, 1948) (CYNTHIA G. ZOSKI, 2007).

Figura 34. Voltamogramas cíclicos registrados em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s^{-1}) (A) e respectivos gráficos de i_{p_a} vs. $v^{1/2}$ (B) para 3PE -MT e C-SPE.



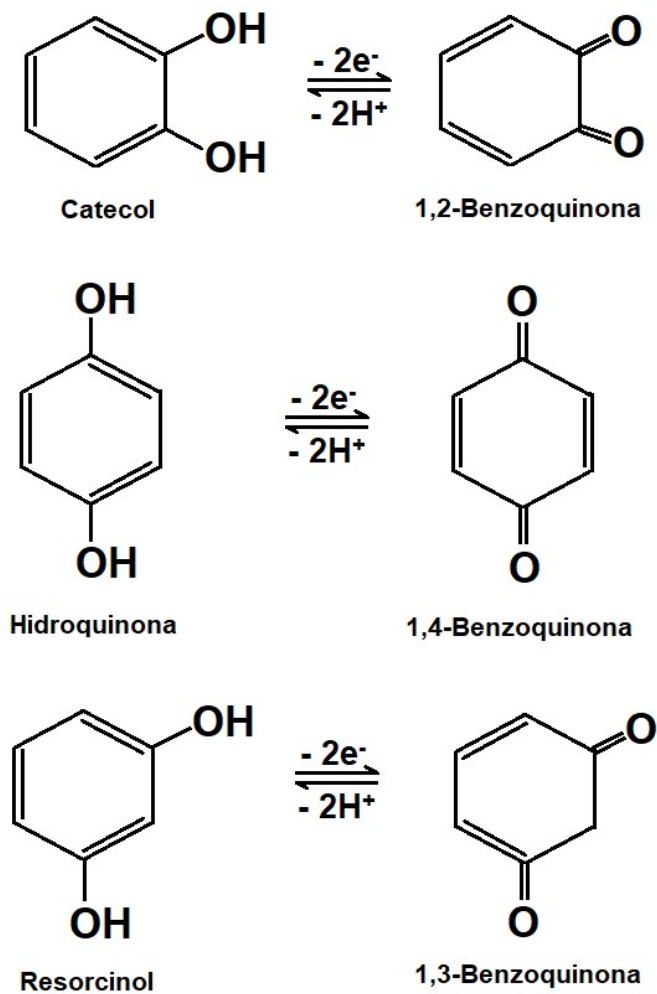
A Figura 34B mostra que as correntes de pico anódica e catódica variaram linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura no intervalo de 5 a 100 mV s^{-1} , indicando que o processo de transferência eletrônica do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sobre a superfície dos sensores é controlado por difusão. Para a 3PE -MT, foi obtida a seguinte equação de reta: $i_{p_a} \text{ (A)} = 4,05 \times 10^{-7} + 2,41 \times 10^{-5} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ e coeficiente de correlação linear, $R^2 = 0,999$. A equação de reta e

respectivo coeficiente de correlação linear obtidos para o C-SPE foi, $i_{pa} (A) = 1,02 \times 10^{-6} + 1,27 \times 10^{-4} (V s^{-1})^{1/2}$ e coeficiente de correlação linear, $R^2 = 0,999$.

8.1.4 Características analíticas da 3PE-MT para a determinação de catecol vs literatura

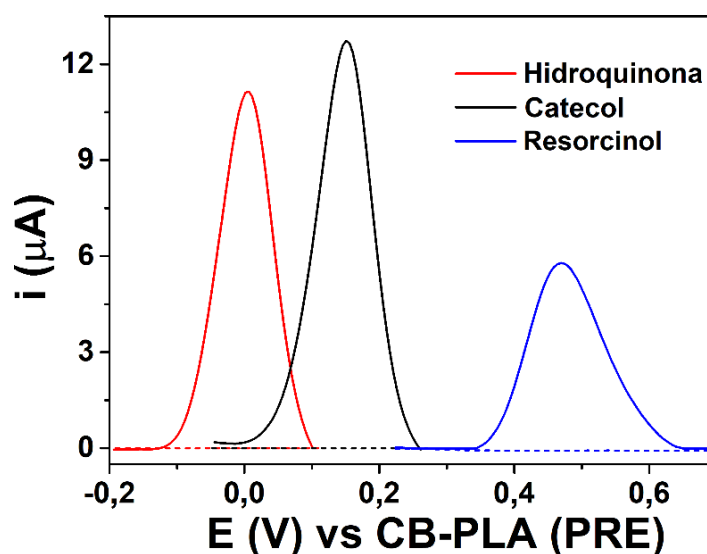
O catecol pode ser encontrado em amostras ambientais na forma de isômeros como diidroxibenzeno, hidroquinona e resorcinol. Devido à baixa degradação e elevada toxicidade, são considerados poluentes ambientais, sendo encontrados principalmente em efluentes de indústrias têxteis, farmacêuticas e químicas (WANG et al., 2012a). A Figura 35 mostra representações esquemáticas das reações de oxidação para catecol, hidroquinona e resorcinol.

Figura 35. Representação esquemáticas das reações de oxidação para catecol, hidroquinona e resorcinol.



Os três isômeros foram investigados por SWV utilizando a 3PE-MT em TF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2). As respostas obtidas são apresentadas na Figura 36.

Figura 36. Respostas obtidas por SWV (correção de linha de base) na 3PE-MT em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2) na ausência (linhas tracejadas) e presença (linhas sólidas) de soluções de hidroquinona, catecol ou resorcinol ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$). Condições otimizadas: a: 60 mV, f: 10 Hz, t: 5 mV.



Conforme mostrado na Figura 36, o catecol apresentou um pico em + 0,15 V (vs CB/PLA), enquanto a hidroquinona e o resorcinol apresentaram picos em 0,00 e + 0,47 V, respectivamente. Assim, é possível concluir que o eletrodo CB/PLA possui seletividade adequada para determinação de catecol na presença de hidroquinona e resorcinol na concentração avaliada, sendo promissor para a determinação simultânea desses isômeros.

As separações de picos obtidos com a 3PE-MT são comparáveis com sensores modificados com materiais nanoestruturados (PALANISAMY et al., 2017) (RANJITH et al., 2022) (GUO et al., 2016) (HUANG et al., 2016) (SULTANA; NOROOZIFAR; KERMAN, 2021) (RAMYA et al., 2021) (SUN et al., 2022). O LD obtido com a 3PE-MT para catecol ($0,11 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi ligeiramente melhor do que outros sensores impressos em 3D e nanoestruturados (RANJITH et al., 2022) (HUANG et al., 2016) (RAMYA et al., 2021) (SILVA et al., 2020) (O'NEIL et al., 2019) (CAMPANHÃ VICENTINI et al., 2016) (LIU et al., 2019) (ZHANG et al., 2020).

Por outro lado, este LD não é tão baixo quanto os valores alcançados por outros eletrodos modificados (PALANISAMY et al., 2017) (GUO et al., 2016) (SULTANA; NOROOZIFAR; KERMAN, 2021) (SUN et al., 2022). No entanto, é importante ressaltar que o objetivo deste trabalho não foi desenvolver um dispositivo eletroquímico mais eficiente para determinação de catecol que outros trabalhos relatados na literatura, mas demonstrar uma aplicação analítica para este dispositivo miniaturizado de baixo custo. Assim, podemos concluir que a 3PE-MT cumpriu satisfatoriamente seu propósito com desempenho analítico comparável a eletrodos mais sofisticados, o que chama a atenção pelo seu baixo custo e simplicidade de fabricação, sem uso de procedimentos complexos de modificação de superfície.

8.1.5 Aplicação da célula 3PE-MT para a determinação de catecol em águas naturais

O catecol é um composto fenólico amplamente utilizado nas indústrias têxtil, de cosmético e de tingimento e pode ser prejudicial ao meio ambiente. Existe uma preocupação crescente com a sua propagação no ambiente como poluente. Portanto, métodos analíticos para a quantificação de catecol são altamente relevantes (AHMED et al., 2018) (GANESH; KUMARA SWAMY, 2015). Para demonstrar a viabilidade analítica da 3PE-MT, a determinação de catecol em água de torneira e água de poço artesiano foi realizada por SWV. Nestes experimentos, a concentração de catecol estava abaixo do LD em todas as amostras de água analisadas. Consequentemente, testes de adição e recuperação foram realizados adicionando quantidades conhecidas de catecol (10,0 e 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) às amostras de água, seguido pela adição de soluções padrão de catecol (5,0, 10,0 e 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e quantificação através do método de adição padrão (Figura 37).

Figura 37. Voltamogramas obtidos por SWV (linha base corrigida) e respectivas parcelas de adição padrão para determinação de catecol em água de torneira (**A e B**) e água de poço artesiano (**C e D**). Amostras (linhas pretas), amostras enriquecidas com catecol (**A e C**: $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; **B e D**: $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; linhas vermelhas), amostras enriquecidas + $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ catecol (linhas verdes), amostras enriquecidas + $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ catecol (linhas azuis) e amostras enriquecidas + $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ catecol (linhas ciano). Condições otimizadas da SWV: a: 60 mV , f: 10 Hz , t: 5 mV ; Eletrólito de suporte: Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2).

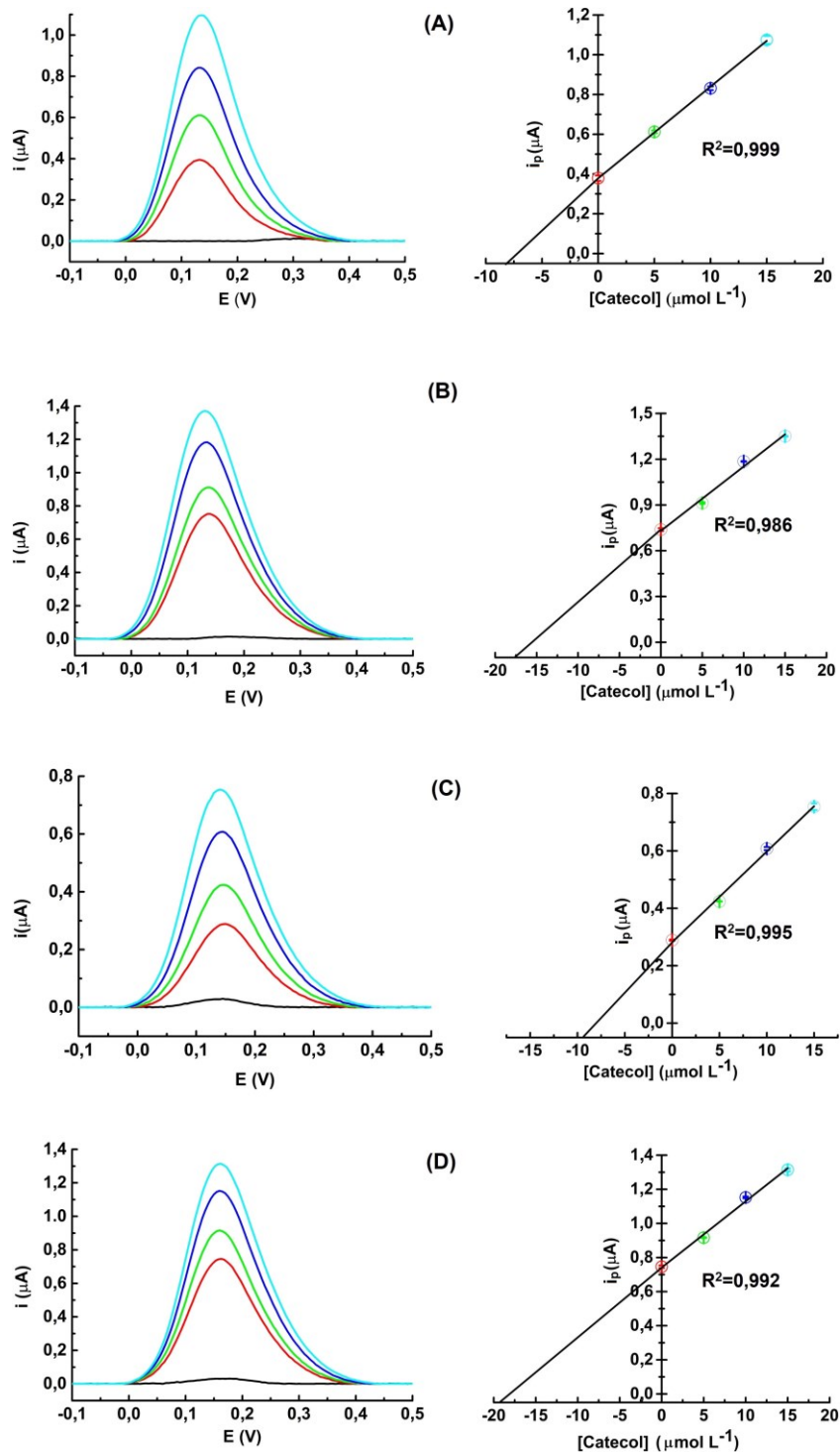


Tabela 7. Valores de recuperação encontrados por SWV em amostras de água fortificada com solução padrão de catecol (média \pm SD; n = 3).

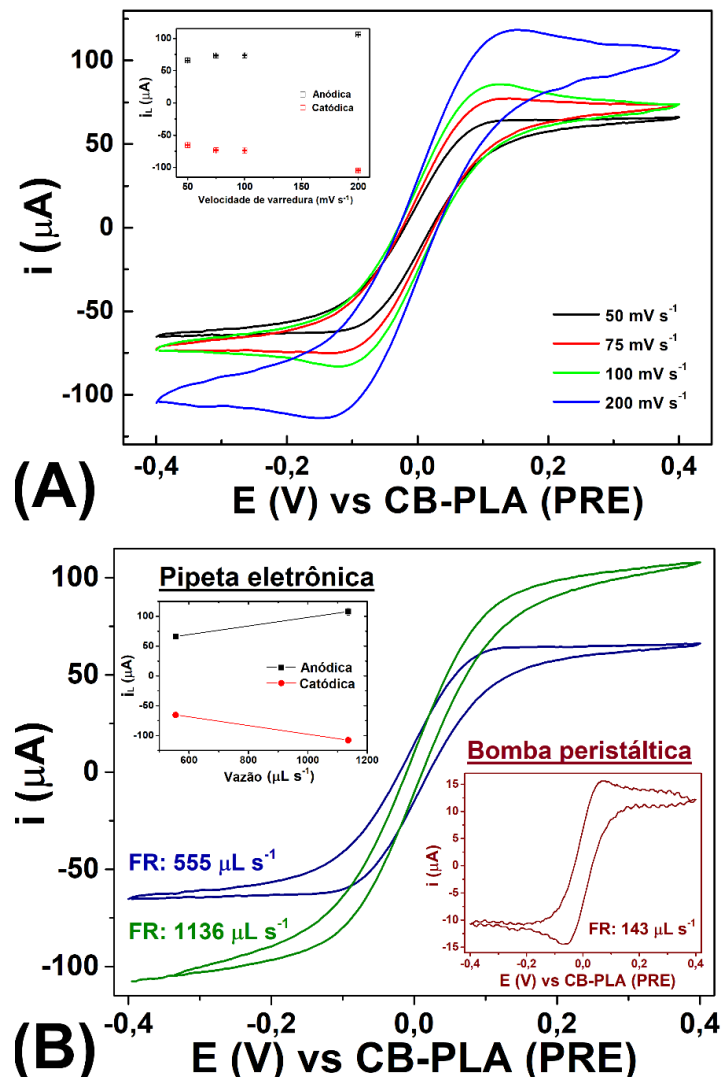
Amostras	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fortificado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de torneira	< LD	10,0	$8,2 \pm 0,1$	$82,1 \pm 1,2$
	< LD	20,0	$17,3 \pm 1,2$	$86,5 \pm 6,0$
Água de poço artesiano	< LD	10,0	$8,9 \pm 0,4$	$89,0 \pm 3,6$
	< LD	20,0	$19,1 \pm 1,0$	$95,5 \pm 4,9$

Conforme apresentado na Tabela 7, foram obtidos valores de recuperação entre 84% e 96%, indicando a boa exatidão do método. Operando em modo estacionário, a 3PE-MT é muito prática, pois permite fácil troca de solução através de operações simples de aspiração/dispensação (como apresentado na Figura 25A) e requer volumes muito baixos para análise (10 μL é suficiente). Assim, mesmo que sejam preparadas soluções de pequenos volumes, por exemplo, em tubos Eppendorf, como mostrado na Figura 26, apenas uma porção insignificante é necessária para a eletroanálise. Este volume mínimo de trabalho (10 μL) é pelo menos cinco vezes menor do que o volume mínimo exigido em outros dispositivos miniaturizados impressos em 3D: 50 μL (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020), 100 μL (CARDOSO et al., 2020c), 500 μL (FERREIRA et al., 2021), 2000 μL (KATSELI; ECONOMOU; KOKKINOS, 2020), como também em células baseadas em ponteiras operadas com micropipetas de 1000 μL (CINTI et al., 2018), 200 μL (AZEVEDO et al., 2018) ou 100 μL (BARRAGAN; KUBOTA, 2020).

8.2 Voltametria cíclica hidrodinâmica (VCH)

Para a VCH utilizando a 3PE-MT, a aspiração de 50 mL da solução contendo a espécie eletroativa e a varredura voltamétrica (entre $-0,4$ e $+0,4$ V) foi realizada simultaneamente. Inicialmente, a VCH foi realizada em solução mista do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada) na menor velocidade de aspiração da pipeta eletrônica ($555 \mu\text{L s}^{-1}$) e variando a velocidade de varredura de 50 a 200 mV s^{-1} (Figura 38A). Na Figura 38B temos os voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos nas duas velocidades de aspiração mais baixas da pipeta eletrônica (vazões: 555 e $1136 \mu\text{L s}^{-1}$) e mais alta vazão da bomba peristáltica.

Figura 38. Voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos na presença de solução mista de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (5 mmol L^{-1} de cada) usando (A) diferentes velocidades de varredura (inserção: obtido i_L) e (B) diferentes vazões da micropipeta eletrônica e bomba peristáltica (inserção na cor vinho) com i_L obtido (2ª inserção). Eletrólito: $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Vazão: $555 \mu\text{L s}^{-1}$; (B) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



O perfil hidrodinâmico puro (voltamogramas estreitos e achatados, sem correntes de pico) foi alcançado na menor velocidade de varredura, 50 mV s^{-1} (Figura 38A). De acordo com a literatura (BRETT; BRETT, 1993) (ADESOKAN et al., 2016), esse perfil é alcançado devido à maior contribuição da convecção do que da difusão, que transporta mecanicamente a espécie eletroativa para a superfície do eletrodo. Para valores de velocidades de varredura maiores (100 , 150 e 200 mV s^{-1}), correntes de pico começam a aparecer, devido à maior contribuição da difusão do que da convecção (BRETT; BRETT, 1993). Como visto na Figura 38A, correntes limites anódicas e catódicas (i_L) são observadas nos voltamogramas cíclicos, uma vez que espécies oxidadas e reduzidas no eletrodo de trabalho ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, respectivamente) estão presentes na solução.

Operando com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (forma hidrodinâmica pura), foi investigada a influência da vazão na resposta voltamétrica da 3PE-MT. A Figura 38B mostra os voltamogramas obtidos no sistema VCH nas duas velocidades de aspiração mais baixas da pipeta eletrônica (vazões: 555 e $1136 \mu\text{L s}^{-1}$). É relevante destacar que, embora a pipeta eletrônica forneça dez vazões diferentes (555 – $5555 \mu\text{L s}^{-1}$ usando a ponteira de 50 mL), valores acima da segunda taxa de fluxo ($1136 \mu\text{L s}^{-1}$) causaram vazamento de solução para fora da 3PE-MT. O vazamento ocorreu entre os eletrodos e os orifícios da ponteira, provavelmente devido à ruptura da célula sob alta pressão do líquido. Para comparar a resposta a um sistema de propulsão convencional, a VCH também foi realizada em um sistema composto pela 3PE-MT conectado a uma bomba peristáltica (MPV-500, Marte Scientific[®], São Paulo, Brasil) operando na sua vazão mais alta ($143 \mu\text{L s}^{-1}$).

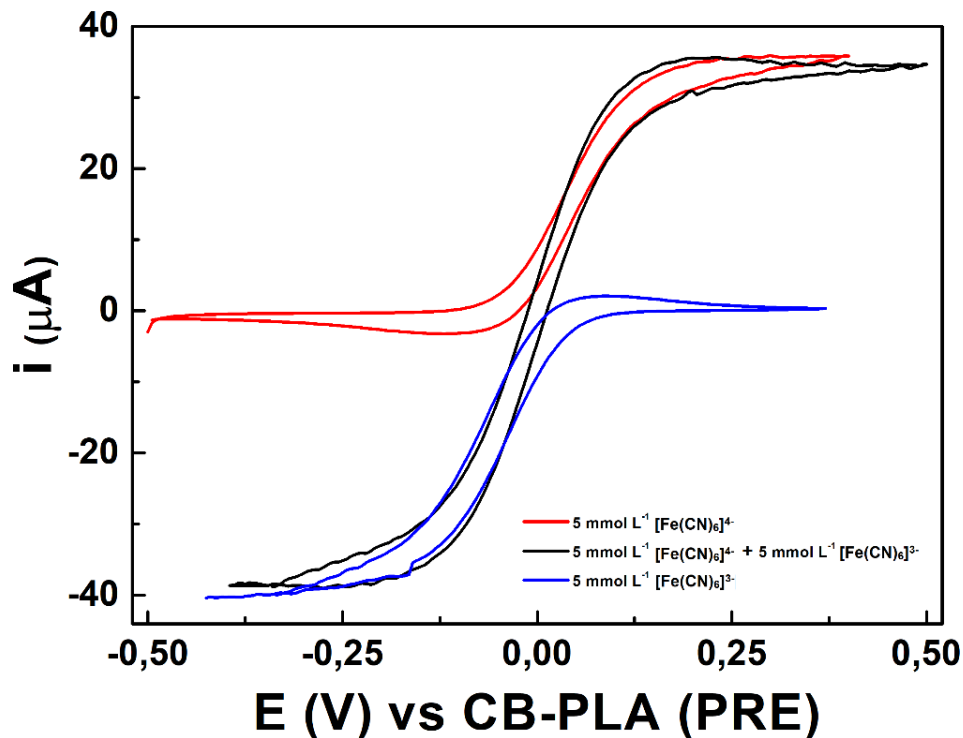
Conforme mostrado na Figura 38B, os correntes limites anódicas e catódicas obtidas com a pipeta eletrônica foram cerca de quatro (vazão: $555 \mu\text{L s}^{-1}$) e 7 vezes maiores (vazão: $1136 \mu\text{L s}^{-1}$) do que a fornecida pela bomba peristáltica (vazão: $143 \mu\text{L s}^{-1}$). Esse comportamento é devido ao transporte de massa hidrodinâmico consideravelmente mais rápido alcançado pela pipeta eletrônica. O perfil obtido com a bomba peristáltica tem maior contribuição de difusão do que de convecção (presença de correntes de pico) devido ao transporte de massa mais lento fornecido pela bomba peristáltica (ADESOKAN et al., 2016). Além disso, as correntes registradas na bomba peristáltica apresentaram maior nível de ruído, como consequência da pulsação da solução (PRASEK et al., 2006) (SANTOS et al., 2007).

Assim, a pipeta eletrônica utilizada (Eppendorf Xstream[®] acoplada a ponteira de 50 mL) é um sistema de propulsão alternativo muito interessante em relação às bombas peristálticas, pois gera respostas eletroquímicas mais estáveis (sem pulsação), cria vazões mais altas (transporte de massa mais rápido), além de apresentar menor custo e ser mais portátil.

Considerando esses resultados, as próximas medidas por VCH foram realizadas com a pipeta eletrônica utilizando a vazão de $555 \mu\text{L s}^{-1}$ e taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

Na Figura 39 são apresentados os voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e mistura de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ realizadas com a pipeta eletrônica utilizando a vazão de $555 \mu\text{L s}^{-1}$ e taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

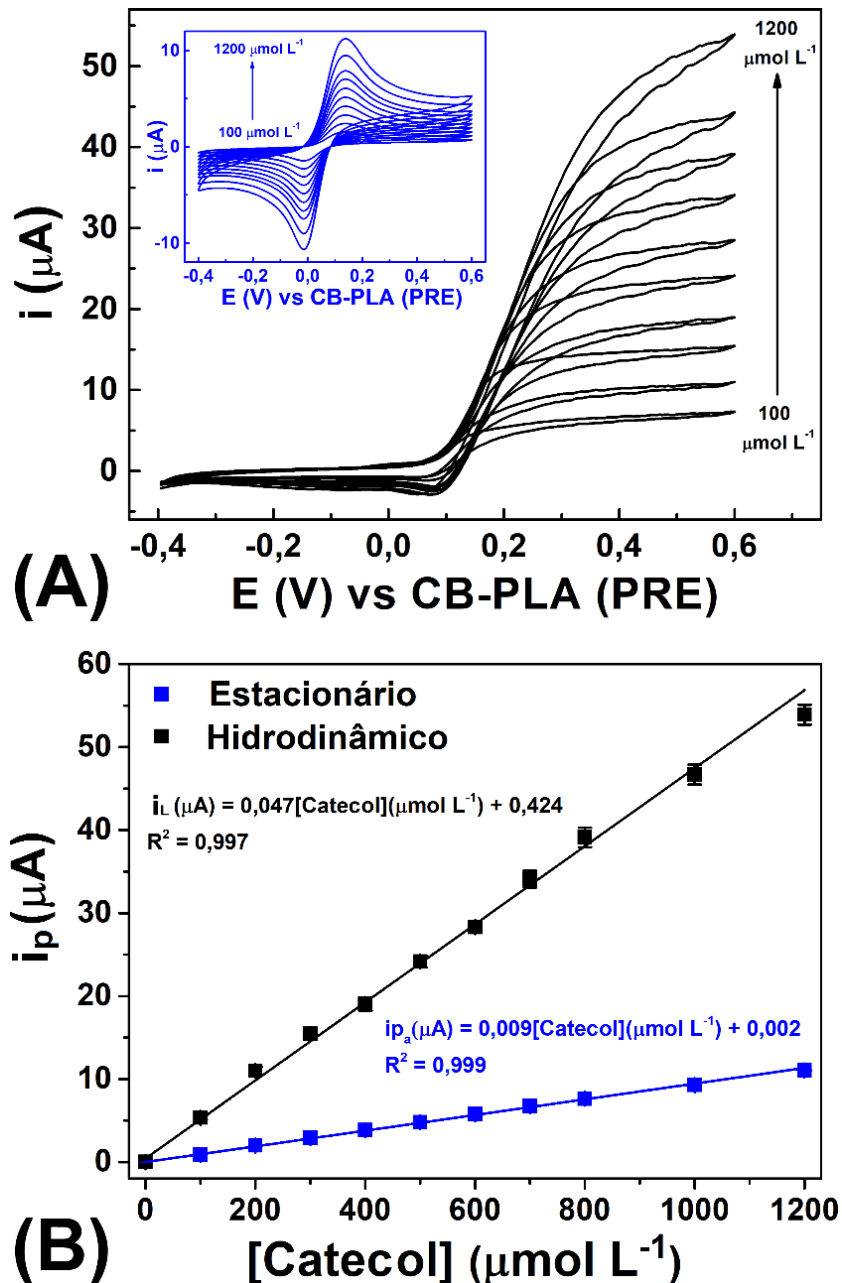
Figura 39. Voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos obtidos na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha vermelha), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha azul) e mistura de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha preta). Eletrólito: $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Vazão: $555 \mu\text{L s}^{-1}$.



Medidas usando solução individual de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ou de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), exibiram apenas correntes limites catódicas ou anódicas, respectivamente (Figura 39).

Para demonstrar a potencialidade da 3PE-MT para análise quantitativa, voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de concentrações crescentes de catecol (100 a $1200 \mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando o sistema na condição hidrodinâmica (Figura 40A) e estacionária (inserção na Figura 40A) para fins de comparação.

Figura 40. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos na 3PE-MT sob condição hidrodinâmica (preto) e estacionária (inserção, azul) para concentrações crescentes de catecol ($100 - 1200 \mu\text{mol L}^{-1}$) e (B) respectivas curvas de calibração. Condições: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; Eletrólito suporte: Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2); Vazão (hidrodinâmica): $555 \mu\text{L s}^{-1}$.



Como mostrado, uma resposta próxima ao estado estacionário foi observada em 0,6 V (vs CB/PLA) em cada concentração avaliada. A Figura 40B mostra as curvas de calibração e respectivas equações lineares de correntes de pico anódicas (i_p) em função da concentração de catecol para transporte de massa hidrodinâmico, $i_p \mu\text{A} = 0,047 [\text{Catecol}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,424$ e estacionário $i_p \mu\text{A} = 0,009 [\text{Catecol}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,002$, nas quais foram obtidos excelentes

coeficientes de correlação linear ($R^2 = 0,997$ e $0,999$, respectivamente). A sensibilidade em condições hidrodinâmicas foi de $0,047 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$, cerca de cinco vezes maior do que a sensibilidade obtida em condições estacionárias ($0,009 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$), evidenciando o benefício da velocidade de transporte de massa mais rápidas quando a 3PE-MT funciona em condições de fluxo. Uma semelhante melhoria da sensibilidade promovida pela condição hidrodinâmica (vs estacionária) foi relatada em outras células de camada delgada reportadas na literatura (SILVA et al., 2009) (O'NEIL et al., 2019).

Além da abordagem analítica, o sistema formado pela célula 3PE-MT acoplada à pipeta eletrônica pode ser utilizado como sistema simples e portátil para demonstração de voltametria hidrodinâmica (cíclica ou linear) para fins didáticos. Nesse sentido, os alunos podem verificar os efeitos da vazão e da velocidade de varredura nas respostas obtidas por VCH, bem como uma comparação entre o desempenho analítico em sistemas hidrodinâmicos e estacionários.

8.3 Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV)

Para apresentar a utilização da 3PE-MT neste método de pré-concentração, medidas por SWASV na presença de soluções de concentrações crescentes de íons de chumbo na faixa de concentração de 20 a $180 \mu\text{g L}^{-1}$ foram conduzidas em dois diferentes sistemas de transporte de massa:

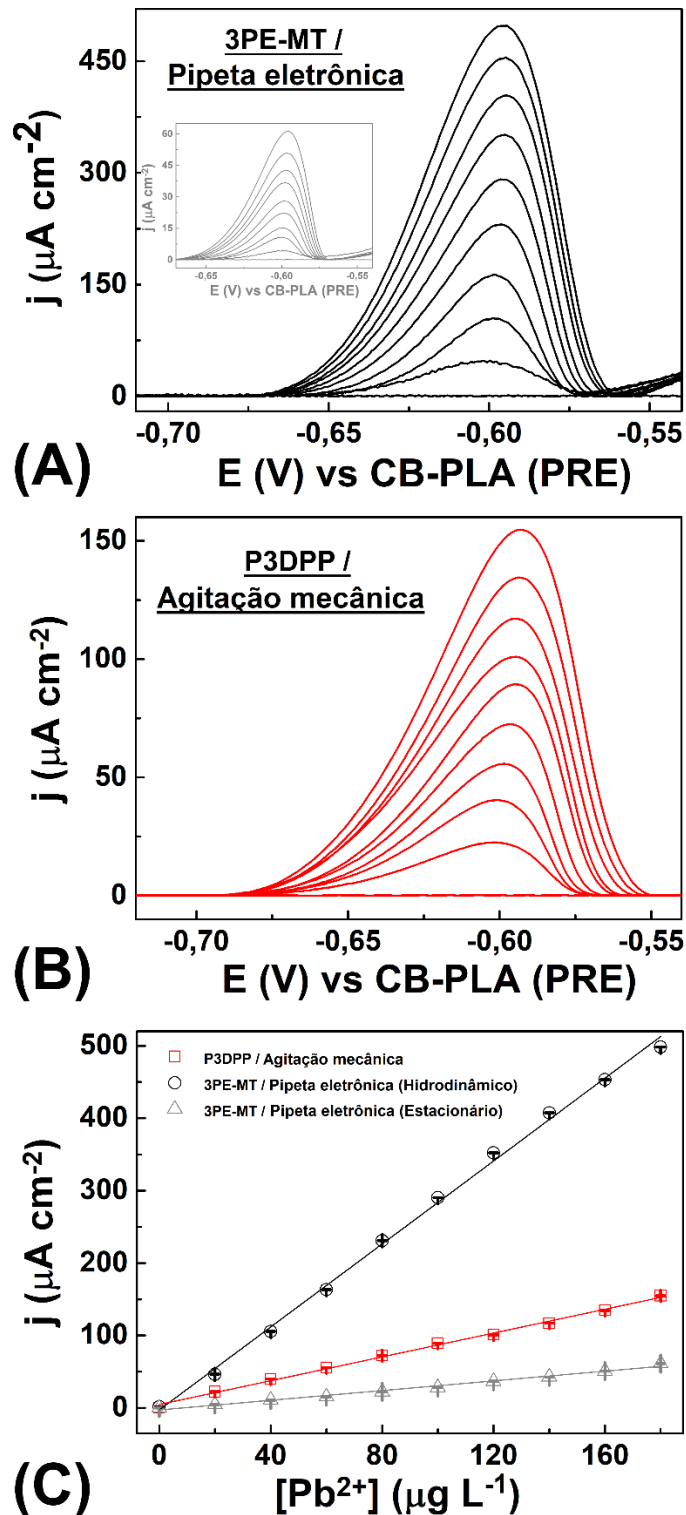
1. Sistema hidrodinâmico, no qual as etapas de limpeza e deposição foram realizadas durante a aspiração de $50,0 \text{ mL}$ de solução pela pipeta eletrônica (Eppendorf Multipette Xstream[®]);
2. Sistema estacionário (controlado por difusão), no qual as etapas de limpeza e deposição foram realizadas com a solução estática dentro da 3PE-MT (após a aspiração completa da solução pela pipeta).

Para comparação, um sistema convectivo convencional composto por um agitador mecânico manufaturado em laboratório, um eletrodo de trabalho de CB/PLA plano (P3DPP) impresso com caneta 3D (FERREIRA et al., 2021), Ag/AgCl/KCl_{sat} comercial (RE), eletrodo auxiliar de fio de Pt (CE) e uma célula eletroquímica impressa em 3D foram utilizados (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020).

Em todos os experimentos, foi utilizado um potencial de limpeza $E_{\text{limpeza}} =$ de $0,0 \text{ V}$ por 15 s seguido da aplicação de um potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ (vs CB/PLA) por 75 s na

etapa de pré-concentração. Na etapa de redissolução, uma varredura no sentido anódico entre $-1,3$ V e $0,0$ V foi realizada em condições otimizadas (amplitude: 60 mV, frequência: 20 Hz, incremento de potencial: 1 mV). Os voltamogramas obtidos por SWASV e as respectivas curvas de calibração para os sistemas eletroquímicos utilizados nesses experimentos são apresentados na Figura 41.

Figura 41. Voltamogramas obtidos por SWASV para concentrações crescentes de Pb^{2+} ($20,0 - 180,0 \mu\text{g L}^{-1}$) nos dois sistemas hidrodinâmicos avaliados: **(A)** 3PE-MT acoplada em uma micropipeta eletrônica (inserção: sistema estacionário) e **(B)** Eletrodo plano de trabalho impresso com caneta 3D (P3DPP) sob agitação mecânica. **(C)** Curvas de calibração. Condições **(A e B)**: E_{limpeza} : $0,0 \text{ V}$ (15 s), E_{dep} : $-1,3 \text{ V}$ (75 s); a : 60 mV , f : 20 Hz , E_s : 1 mV . **(A)** Velocidade de aspiração: 555 mL s^{-1} ; **(B)** Velocidade de agitação: 700 rpm .



Os parâmetros analíticos obtidos neste experimento são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros analíticos obtidos nos sistemas eletroquímicos avaliados por SWASV para determinação de íons de chumbo.

Parâmetros analíticos	3PE-MT/EP Hidrodinâmico	3PE-MT/EP Estacionário	P3DPP/C-SPE Agitação mecânica
Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$)	2,861	0,335	0,822
LD ($\mu\text{mol}^{-1} \text{L}$) ^a	0,010	0,049	0,059
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	20-180	20-180	20-180
R ²	0,997	0,989	0,997

^aLD: Limite de Detecção, calculado como $3 \times \text{SDB} / \text{Sensibilidade}$ (Inclinação), em que SDB é o desvio padrão de cinco soluções em branco (eletrolito).

Os resultados foram apresentados em função da densidade de corrente (corrente de pico dividida por ECSA), uma vez que o eletrodo P3DPP apresenta diâmetro maior que o WE da 3PE-MT ($\varnothing_i = 5,0 \text{ vs } \approx 1,5 \text{ mm}$). Como mostrado na Figura 41, a sensibilidade normalizada da 3PE-MT no sistema hidrodinâmico foi cerca de oito vezes maior que o sistema estacionário, o que evidencia uma grande diferença entre os sistemas de transporte de massa (convecção vs difusão) na etapa de pré-concentração.

Além disso, o limite de detecção (LD; $3 \times \text{SD}_B / \text{Sensibilidade}$) obtido na etapa de deposição utilizando a 3PE-MT acoplada à pipeta eletrônica no sistema hidrodinâmico foi cerca de 6 vezes menor do que o sistema convencional sob agitação ($0,010 \text{ vs } 0,059 \mu\text{mol L}^{-1}$). Provavelmente, esse melhor resultado foi obtido devido ao transporte de massa mais rápido gerado pelo conjunto pipeta eletrônica/ponteira 50 mL (vazão: $555 \mu\text{L s}^{-1}$), que promoveu uma pré-concentração de íons chumbo mais efetiva. O valor do LD ($0,010 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi semelhante aos relatados por trabalhos anteriores que usaram eletrodos CB/PLA impressos em 3D com o mesmo tratamento de superfície de eletrodos de CB/PLA (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020) (ROCHA et al., 2020).

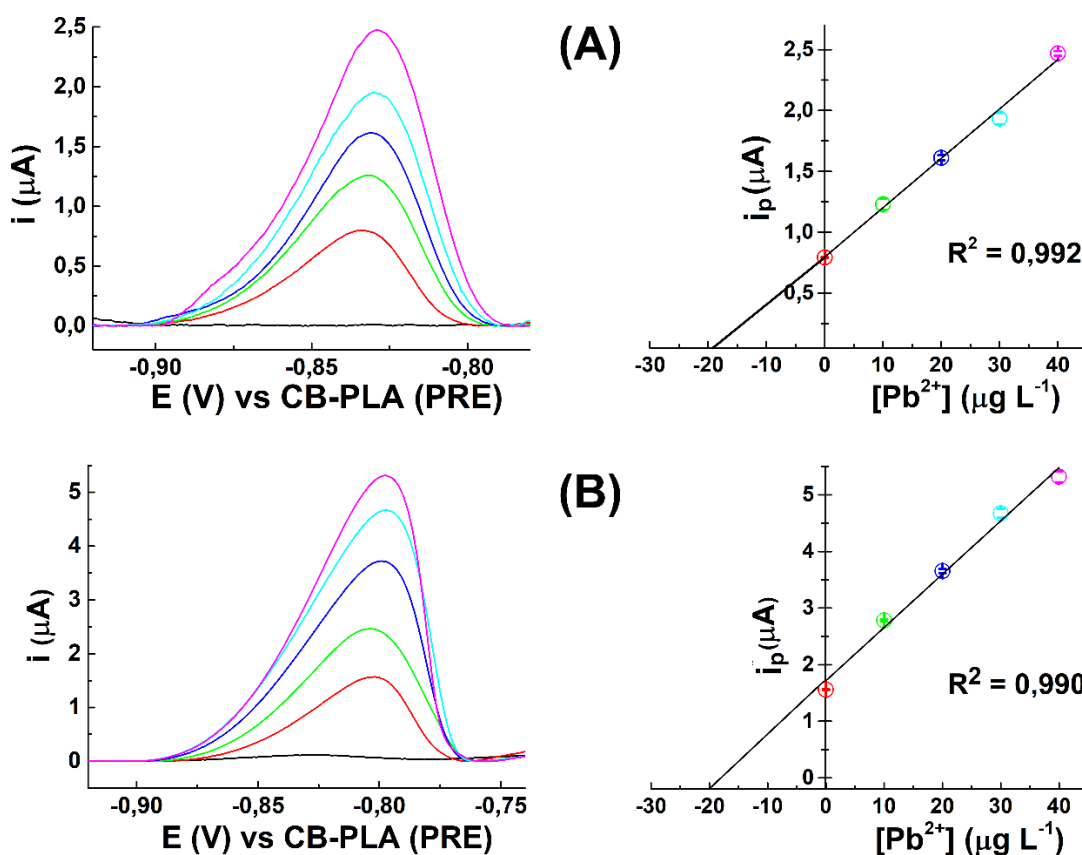
É importante destacar que o conjunto 3PE-MT/pipeta eletrônica utilizou a metade do tempo de deposição que o utilizado nestes trabalhos ($75 \text{ s vs } 150 \text{ s}$) (DE OLIVEIRA; DE

MELO; DA SILVA, 2020) (ROCHA et al., 2020) 180 s, para atingir o mesmo valor de LD, o que representa uma melhora considerável na frequência analítica do método.

8.3.1 Aplicação da célula 3PE-MT para a determinação de íons chumbo em águas naturais

Para apresentar uma aplicação analítica da célula 3PE-MT acoplada a pipeta eletrônica usando a técnica SWASV, foram avaliados dois estudos de adição e recuperação de íons Pb^{2+} , utilizando amostras de água de torneira e de água de poço artesiano (Figura 42).

Figura 42. Voltamogramas obtidos por SWASV (linha base corrigida) e respectivos gráficos de adição padrão para determinação de íons de chumbo em amostras de água de torneira (A) e amostras de água de poço artesiano (B). Amostra (linha preta) e amostra enriquecida com diferentes concentrações de Pb^{2+} : 20 (linha vermelha), 30 (linha verde), 40 (linha azul), 50 (linha ciano) e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ (linha rosa). Condições otimizadas: E_{limpeza} : 0,0 V (15 s), E_{dep} : -1,3 V (75 s); a: 60 mV, f: 20 Hz, Es: 1 mV. Velocidade de aspiração: 555 mL s^{-1} .



Nestas amostras, não foi detectada a presença de íons Pb^{2+} , provavelmente devido à concentração abaixo do LD. Posteriormente, as mesmas amostras foram enriquecidas com soluções na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Pb^{2+} e então quantificadas pelo método de adição padrão e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 42 e na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de recuperação encontrados por SWASV em amostras de água enriquecidas com padrão Pb^{2+} (média \pm DP; n = 3).

Amostras	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de torneira	< LD	20,0	$19,67 \pm 0,12$	$98 \pm 1,1$
Água de poço artesiano	< LD	20,0	$18,22 \pm 0,13$	$91 \pm 1,2$

A partir deste estudo, os valores de recuperação variaram entre 91% e 98% (Tabela 9), mostrando boa exatidão da 3PE-MT quando acoplada a pipeta eletrônica utilizando detecção por SWASV. Os resultados obtidos demonstram a potencialidade deste sistema eletroquímico sensível, portátil, prático e de baixo custo para a determinação de Pb^{2+} e outros contaminantes ambientais em baixos níveis de concentração.

9. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste trabalho é apresentada uma nova célula eletroquímica portátil, prática e versátil contendo três eletrodos integrados impressos com caneta 3D nas paredes de uma pequena ponteira de micropipeta comum, que é normalmente descartada após os usos convencionais. A célula opera com pequeno volume de solução (mínimo de $10 \mu\text{L}$), pode ser acoplada a diferentes micropipetas comerciais (manuais e eletrônicas), que realizam a aspiração da solução para dentro da célula antes ou durante a eletroanálise (modos estacionário e hidrodinâmico, respectivamente) além de permitir a fácil troca de solução através de simples operação de dispensação/aspiração. Como prova de conceito, foram demonstradas medidas voltamétricas (voltametria estacionária, voltametria hidrodinâmica, voltametria de redissolução anódica por onda quadrada) usando a 3PE-MT montadas com diferentes micropipetas na presença de soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$, catecol e chumbo, além da aplicação analítica para a determinação do catecol e chumbo em amostras de água. A célula também pode ser utilizada aplicada a outras técnicas eletroquímicas (por exemplo, amperometria) e outros sistemas de fluxo (por exemplo,

análise de injeção de fluxo). Esta é a primeira célula construída em ponteira que utiliza a caneta 3D para confecção de eletrodos, representando não apenas uma considerável redução de custos em comparação com outras células baseadas em ponteiras (que utilizam fios de metais nobres como eletrodos), mas também devido ao fato de ser menor e mais versátil. Por fim, a célula é adequada para análises *in loco* e fins educacionais, além estar alinhada com alguns princípios da Química Analítica Verde (uso de dispositivos miniaturizados, economia de energia, redução de reagentes, geração mínima de resíduos e reaproveitamento de resíduos).

10. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese foi demonstrado o potencial da caneta 3D e outros instrumentos portáteis e de baixo custo para a confecção artesanal de novos dispositivos eletroanalíticos miniaturizados, práticos e versáteis. Essa abordagem é pouco abordada na literatura, que explora em maior número a construção de dispositivos eletroquímicos com impressoras 3D. Além disso, apenas substratos comuns e acessíveis (não impressos em 3D) foram utilizados como corpo da célula, tal como placas de fenolite (circuito impresso) e ponteiras de micropipeta, o que dispensa a aquisição de uma impressora 3D. Deste modo, dispositivos eletroanalíticos podem ser construídos em qualquer local e por usuários com mínima experiência. A caneta 3D se mostrou um instrumento promissor para a fabricação de eletrodos e sensores eletroquímicos, uma vez que requer uma menor quantidade de filamentos, possui simples operação e apresenta custo bastante reduzido em comparação com impressora 3D (R\$ 50 vs 1200).

Os dois dispositivos desenvolvidos foram aplicados com sucesso para o monitoramento de poluentes ambientais orgânicos (compostos fenólicos) e inorgânicos (íons cádmio e chumbo) em amostras de água, além de apresentaram características analíticas (sensibilidade, precisão e seletividade) comparáveis a eletrodos convencionais comerciais (p.ex. carbono vítreo e eletrodo impresso). Vale ressaltar que a obtenção deste desempenho analítico satisfatório só foi possível após procedimentos de polimento e ativação química/eletroquímica, que são etapas um pouco tediosas e que demandam certo tempo. Deste modo, o desenvolvimento de novos dispositivos com filamentos mais condutivos (com menor porcentagem de polímero) capazes de produzir eletrodos e sensores que não necessitam de pós-impressão (p.ex. polimento ou ativação química/eletroquímica) é uma tendência recente na área de impressão 3D aplicada à eletroanalítica. Assim, como perspectivas futuras deste trabalho pode ser estudado a fabricação de filamentos compósitos mais condutivos e eficientes do que os filamentos comerciais para a

produção de outro dispositivo portátil empregando caneta 3D e substrato comum “ready to use” aplicado para a determinação de analitos diversos.

REFERÊNCIAS

ABBAS, H. A. et al. Improving of photocatalytic activity of barium ferrate via bismuth and copper co-doping for degradation of paracetamol under visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 112, p. 331-342, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.008>

ADESOKAN, B. J. et al. Experimentation and numerical modeling of cyclic voltammetry for electrochemical micro-sized sensors under the influence of electrolyte flow. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 763, p. 141-148, fev. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.029>

AGRAWAAL, H.; THOMPSON, J. E. Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry. *Talanta Open*, v. 3, p. 100036, ago. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100036>

AHMED, J. et al. Efficient hydroquinone sensor based on zinc, strontium and nickel based ternary metal oxide (TMO) composites by differential pulse voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 256, p. 383-392, mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.076>

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. *Revista Chemkeys*, n. 3, p. 1-21, 17 set. 2018. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>

AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 10, p. 2740-2755, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>

ASADIAN, E.; GHALKHANI, M.; SHAHROKHIAN, S. Electrochemical sensing based on carbon nanoparticles: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 293, p. 183-209, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.075>

AWAD, R. H.; HABASH, S. A.; HANSEN, C. J. 3D Printing Methods. Em: 3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 11-32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00002-X>

AZEVEDO, G. C. et al. 3D Printed Adapter to Commercial Electronic Micropipettes for Electroanalysis Directly Inside Disposable Tips. *Electroanalysis*, v. 30, n. 10, p. 2434-2439, out. 2018. <https://doi.org/10.1002/elan.201800416>

BARRAGAN, J. T. C.; KUBOTA, L. T. Minipotentiostat controlled by smartphone on a micropipette: A versatile, portable, agile and accurate tool for electroanalysis. *Electrochimica Acta*, v. 341, p. 136048, maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136048>

BERNARD, P.; MENDEZ, J. D. Drawing in 3D: Using 3D printer pens to draw chemical models. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, v. 48, n. 3, p. 253-258, 3 maio 2020. <https://doi.org/10.1002/bmb.21334>

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1993.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; MITOSERIU, L. C. Amperometric batch injection analysis: Theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous flow. *Electroanalysis*, v. 7, n. 3, p. 225-229, mar. 1995. <https://doi.org/10.1002/elan.1140070305>

BROWNE, M. P. et al. 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 46, p. 40294-40301, 21 nov. 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>

CAMPANHÃ VICENTINI, F. et al. A biosensor based on gold nanoparticles, dihexadecylphosphate, and tyrosinase for the determination of catechol in natural water.

Enzyme and Microbial Technology, v. 84, p. 17-23, mar. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.12.004>

CARDOSO, R. et al. Drawing Electrochemical Sensors Using a 3D Printing Pen. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020a. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200129>

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

CARDOSO, R. M. et al. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. Analytica Chimica Acta, v. 1118, p. 73-91, jun. 2020b.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>

CARDOSO, R. M. et al. 3D-printing pen versus desktop 3D-printers: Fabrication of carbon black/polylactic acid electrodes for single-drop detection of 2,4,6-trinitrotoluene. Analytica Chimica Acta, v. 1132, p. 10-19, out. 2020c.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.034>

CARVALHO, R. M.; FERREIRA, V. S.; LUCCA, B. G. A novel all-3D-printed thread-based microfluidic device with an embedded electrochemical detector: first application in environmental analysis of nitrite. Analytical Methods, v. 13, n. 11, p. 1349-1357, 2021.
<https://doi.org/10.1039/D1AY00070E>

CHETANKUMAR, K.; SWAMY, B. E. K.; SHARMA, S. C. Fabrication of voltammetric efficient sensor for catechol, hydroquinone and resorcinol at MgO modified pre-treated carbon paste electrode. Materials Chemistry and Physics, v. 252, p. 123231, set. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123231>

CINTI, S. et al. A lab-on-a-tip approach to make electroanalysis user-friendly and decentralized: Detection of copper ions in river water. Analytica Chimica Acta, v. 1029, p. 1-7, out. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.065>

CONAMA. Brazilian parameters for effluent release over water bodies, Resolution No 430.

CUI, L.; WU, J.; JU, H. Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 63, p. 276-286, jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.052>

CYNTHIA G. ZOSKI. *Handbook of Electrochemistry*. 1st ed. ed. Oxford: Elsevier, 2007.

DE FARIA, L. V. et al. Direct analysis of ascorbic acid in food beverage samples by flow injection analysis using reduced graphene oxide sensor. *Food Chemistry*, v. 319, p. 126509, jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126509>

DE OLIVEIRA, F. M.; DE MELO, E. I.; DA SILVA, R. A. B. 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 321, 15 out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128528>

DE OLIVEIRA, F. M.; DE MELO, E. I.; DA SILVA, R. A. B. A versatile user-friendly electrochemical cell with three 3D-pen-printed electrodes in a tiny micropipette tip. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 360, 1 jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131650>

DEVASENATHIPATHY, R. et al. Electrodeposition of gold nanoparticles on a pectin scaffold and its electrocatalytic application in the selective determination of dopamine. *RSC Adv.*, v. 4, n. 99, p. 55900-55907, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA08818B>

DOS SANTOS, P. L. et al. Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: Role of exposed graphene sheets. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 281, p. 837-848, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.013>

FANJUL-BOLADO, P. et al. Electrochemical study and flow injection analysis of paracetamol in pharmaceutical formulations based on screen-printed electrodes and carbon nanotubes. *Analytica Chimica Acta*, v. 638, n. 2, p. 133-138, abr. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.02.019>

FARAHANI, R. D.; DUBÉ, M.; THERRIAULT, D. Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications. *Advanced Materials*, v. 28, n. 28, p. 5794-5821, jul. 2016. <https://doi.org/10.1002/adma.201506215>

FAROON, O. et al. Toxicological Profile for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), Atlanta (GA), 2012. Disponível em: <<http://europemc.org/abstract/MED/24049863>>

FERREIRA, P. A. et al. Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. *Analytica Chimica Acta*, v. 1169, p. 338568, jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338568>

FOSTER, C. W. et al. Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms. *Chemical Engineering Journal*, v. 381, p. 122343, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122343>

GAN, X. et al. Three-Dimensional Porous H Nanosheet-Polyaniline Nanocomposite Electrodes for Directly Detecting Trace Cu (II) Ions. *Analytical Chemistry*, v. 87, n. 11, p. 5605-5613, 2 jun. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00500>

GANESH, P. S.; KUMARA SWAMY, B. E. Simultaneous electroanalysis of hydroquinone and catechol at poly (brilliant blue) modified carbon paste electrode: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 756, p. 193-200, nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.027>

GARCIA-ORDIALES, E. et al. Occurrence and speciation of arsenic and mercury in estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain). *Chemosphere*, v. 198, p. 281-289, maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.146>

GARZON-HERNANDEZ, S.; ARIAS, A.; GARCIA-GONZALEZ, D. A continuum constitutive model for FDM 3D printed thermoplastics. *Composites Part B: Engineering*, v. 201, p. 108373, nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108373>

GOKHARE, V.; RAUT, D.; SHINDE, D. A Review paper on 3D-Printing Aspects and Various Processes Used in the 3D-Printing. *International Journal of Engineering and Technical Research*, v. 6, p. 953-958, jan. 2017. Disponível em <<https://www.ijert.org/research/a-review-paper-on-3d-printing-aspects-and-various-processes-used-in-the-3d-printing-IJERTV6IS060409.pdf>>

GUO, Q. et al. Highly sensitive simultaneous electrochemical detection of hydroquinone and catechol with three-dimensional N-doping carbon nanotube film electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 760, p. 15-23, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.11.034>

HARRIS, D. *Explorando a Química Analítica*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HARTINGS, M. R.; AHMED, Z. Chemistry from 3D printed objects. *Nature Reviews Chemistry*, v. 3, n. 5, p. 305-314, 26 abr. 2019. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0097-z>

HAŠŠO, M.; ŠVORC, I. Batch injection analysis in tandem with electrochemical detection: the recent trends and an overview of the latest applications (2015-2020). *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, v. 153, n. 11, p. 985-1000, 23 nov. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00706-022-02898-9>

HENRIQUE, J. M. M. et al. Integrated-electrochemical approaches powered by photovoltaic energy for detecting and treating paracetamol in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 876, p. 114734, nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114734>

HONG, Y. et al. 3D Printed Microfluidic Device with Microporous Mn₂O₃-Modified Screen Printed Electrode for Real-Time Determination of Heavy Metal Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 48, p. 32940-32947, 7 dez. 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10464>

HOSSAIN, N. et al. 3D-Printed Objects for Multipurpose Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 30, n. 7, p. 4756-4767, 26 jul. 2021. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05664-w>

HUANG, J. et al. Simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers using electrospun nitrogen-doped carbon nanofiber film electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 224, p. 568-576, mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.102>

JOÃO, A. F. et al. 3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 876, p. 114701, nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114701>

JYOTI et al. 3D-printed nanocarbon sensors for the detection of chlorophenols and nitrophenols: Towards environmental applications of additive manufacturing. *Electrochemistry Communications*, v. 125, p. 106984, abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106984>

KALINKE, C. et al. Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: electrochemical properties and application for sensing of dopamine. *The Analyst*, v. 145, n. 4, p. 1207-1218, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9AN01926J>

KALSOOM, U.; NESTERENKO, P. N.; PAULL, B. Current and future impact of 3D printing on the separation sciences. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 105, p. 492-502, ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.006>

KATSELI, V. et al. Miniature 3D-printed integrated electrochemical cell for trace voltammetric Hg(II) determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 308, p. 127715, abr. 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127715>

KATSELI, V. et al. Miniature 3D-printed integrated electrochemical cell for trace voltammetric Hg(II) determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 308, p. 127715, abr. 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127715>

KATSELI, V.; ECONOMOU, A.; KOKKINOS, C. Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications. *Electrochemistry Communications*, v. 103, p. 100-103, jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.008>

KATSELI, V.; ECONOMOU, A.; KOKKINOS, C. A novel all-3D-printed cell-on-a-chip device as a useful electroanalytical tool: Application to the simultaneous voltammetric determination of caffeine and paracetamol. *Talanta*, v. 208, p. 120388, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120388>

KUMAR, K. P. A.; PUMERA, M. 3D-Printing to Mitigate COVID-19 Pandemic. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 22, p. 2100450, 24 maio 2021a. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100450>

KUMAR, K. P. A.; PUMERA, M. 3D-Printing to Mitigate COVID-19 Pandemic. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 22, p. 2100450, 24 maio 2021b. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100450>

LI, X. et al. Synthesis of morphology-controlled N-doped porous carbon for simultaneous electrochemical sensing of dihydroxybenzene isomers. *Microchimica Acta*, v. 189, n. 10, p. 381, 13 out. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05475-3>

LIU, W. et al. Fabrication of PLA Filaments and its Printable Performance. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 275, p. 012033, dez. 2017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/275/1/012033>

LIU, Z. et al. Highly sensitive microbial biosensor based on recombinant *Escherichia coli* overexpressing catechol 2,3-dioxygenase for reliable detection of catechol. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 126, p. 51-58, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.10.050>

MACHADO ALENCAR, L. et al. Fast and Selective Simultaneous Determination of Acetaminophen, Aspirin and Caffeine in Pharmaceutical Products by Batch Injection Analysis with Multiple Pulse Amperometric Detection. *Electroanalysis*, v. 30, n. 2, p. 296-303, fev. 2018. <https://doi.org/10.1002/elan.201700721>

MEYER, V. R. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. [s.l.] Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470688427>

MOHAMED HASSAN. Disponível em < <https://pixabay.com/pt/> >

MUÑOZ, J.; PUMERA, M. Accounts in 3D-Printed Electrochemical Sensors: Towards Monitoring of Environmental Pollutants. *ChemElectroChem*, v. 7, n. 16, p. 3404-3413, 2020a. <https://doi.org/10.1002/celec.202000601>

MUÑOZ, J.; PUMERA, M. Accounts in 3D-Printed Electrochemical Sensors: Towards Monitoring of Environmental Pollutants. *ChemElectroChem*Wiley-VCH Verlag, 17 ago. 2020b. <https://doi.org/10.1002/celec.202000601>

NATHASHA S. REIS et al. Métodos Eletroquímicos usados para Avaliação da Atividade Antioxidante de Produtos Naturais. Latin American Journal of Pharmacy, v. 28, n. 6, p. 949-953, 2009. Disponível em <http://www.latamjpharm.org/trabajos/28/6/LAJOP_28_6_3_2_CXNVVPMJM.pdf>

NG, O.-L.; SINCLAIR, N.; DAVIS, B. Drawing off the page: How new 3D technologies provide insight into cognitive and pedagogical assumptions about mathematics. The Mathematics Enthusiast, v. 15, n. 3, p. 563-578, 1 jul. 2018. <https://doi.org/10.54870/1551-3440.1445>

NGUYEN, P. K. Q.; LUNSFORD, S. K. Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/zirconium dioxide in the detection of heavy metals: Lead and cadmium. Talanta, v. 101, p. 110-121, nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.004>

NUNES, C. N. et al. Rapid Screening Method for Detecting Ethinyl Estradiol in Natural Water Employing Voltammetry. Journal of Analytical Methods in Chemistry, v. 2016, p. 1-7, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/3217080>

OLDHAM, K. B. Analytical expressions for the reversible Randles-Sevcik function. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 105, n. 2, p. 373-375, dez. 1979. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80132-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80132-1)

O'NEIL, G. D. et al. Single-step fabrication of electrochemical flow cells utilizing multi-material 3D printing. Electrochemistry Communications, v. 99, p. 56-60, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.12.006>

OUYANG, R. et al. Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 656, n. 1-2, p. 78-84, jun. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.006>

PAIXÃO, T. R. L. C. et al. The use of a new twin-electrode thin-layer cell to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 596, n. 2, p. 101-108, nov. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.007>

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Fabrication of disposable voltammetric electronic tongues by using Prussian Blue films electrodeposited onto CD-R gold surfaces and recognition of milk adulteration. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 137, n. 1, p. 266-273, mar. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.045>

PALANISAMY, S. et al. Preparation and characterization of a novel hybrid hydrogel composite of chitin stabilized graphite: Application for selective and simultaneous electrochemical detection of dihydroxybenzene isomers in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 785, p. 40-47, jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.019>

PARANDOUSH, P.; LIN, D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. *Composite Structures*, v. 182, p. 36-53, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.088>

PARRIS, N. A. *Instrumental Liquid Chromatography: A Practical Manual*. 2nd. ed. Amsterdã: Elsevier, 2000. v. 27

PHAM, V. L.; KIM, D.-G.; KO, S.-O. Advanced oxidative degradation of acetaminophen by carbon catalysts: Radical vs non-radical pathways. *Environmental Research*, v. 188, p. 109767, set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109767>

PRASEK, J. et al. New Hydrodynamic Electrochemical Arrangement for Cadmium Ions Detection Using Thick-Film Chemical Sensor Electrodes. *Sensors*, v. 6, n. 11, p. 1498-1512, 6 nov. 2006. <https://doi.org/10.3390/s6111498>

RAMYA, R. et al. Functionally anchored Ag-TiO₂ nanoparticles on guar gum based nanocomposite for simultaneous determination of hydroquinone, catechol, resorcinol and nitrite. *Microchemical Journal*, v. 170, p. 106734, nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106734>

RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. Part II.-The current-voltage curves. *Trans. Faraday Soc.*, v. 44, n. 0, p. 327-338, 1948. <https://doi.org/10.1039/TF9484400327>

RANJITH, K. S. et al. Hybridized 1D-2D MnMoO₄-MXene nanocomposites as high-performing electrochemical sensing platform for the sensitive detection of dihydroxybenzene isomers in wastewater samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 421, p. 126775, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126775>

REMAGGI, G.; ZACCARELLI, A.; ELVIRI, L. 3D Printing Technologies in Biosensors Production: Recent Developments. *Chemosensors*, v. 10, n. 2, p. 65, 7 fev. 2022. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10020065>

RICHARD G. COMPTON; CRAIG E. BANKS. *Understanding voltammetry*. 2 ed ed. [s.l.] Singapore: Imperial College Press, 2011.

RICHTER, E. M. et al. Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. *Analytical Chemistry*, v. 91, n. 20, p. 12844-12851, 15 out. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>

ROCHA, D. P. et al. Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. *Electrochimica Acta*, v. 335, p. 135688, mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135688>

ROCHA, D. P. et al. Reagentless and sub-minute laser-scribing treatment to produce enhanced disposable electrochemical sensors via additive manufacture. *Chemical*

Engineering Journal, v. 425, p. 130594, dez. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130594>

ROGGE, R. W.; DREWES, C. D. Assessing sublethal neurotoxicity effects in the freshwater oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. *Aquatic Toxicology*, v. 26, n. 1-2, p. 73-89, jun. 1993.
[https://doi.org/10.1016/0166-445X\(93\)90006-M](https://doi.org/10.1016/0166-445X(93)90006-M)

SANTOS, W. T. P. DOS et al. Uso da pressão gerada por uma coluna de água para controle da vazão em sistemas de análises em fluxo. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1754-1758, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700044>

ŠEVČÍK, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 13, p. 349-377, 1948.
<https://doi.org/10.1135/cccc19480349>

SIBUG-TORRES, S. M. et al. Fully integrated 3D-printed electrochemical cell with a modified inkjet-printed Ag electrode for voltammetric nitrate analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 1160, p. 338430, maio 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338430>

SILVA, A. L. et al. A 3D Printer Guide for the Development and Application of Electrochemical Cells and Devices. *Frontiers in Chemistry*, v. 9, 2 jul. 2021.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.684256>

SILVA, R. A. B. DA et al. Three electrode electrochemical microfluidic cell: construction and characterization. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 7, p. 1235-1241, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000700006>

SILVA, V. A. O. P. et al. 3D-printed reduced graphene oxide/polylactic acid electrodes: A new prototyped platform for sensing and biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 170, p. 112684, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112684>

SILVA-NETO, H. A. et al. Fully 3D printing of carbon black-thermoplastic hybrid materials and fast activation for development of highly stable electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 349, p. 130721, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130721>

SKOOG, D.; JAMES, H.; TIMOTHY, N. *Princípios de Análise Instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SNYDER, L. R. Modern Practice of Liquid Chromatography: Before and after 1971. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 1, p. 37, 1 jan. 1997. <https://doi.org/10.1021/ed074p37>

SOUSA, L. R.; DUARTE, L. C.; COLTRO, W. K. T. Instrument-free fabrication of microfluidic paper-based analytical devices through 3D pen drawing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 312, p. 128018, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128018>

SOUZA, D. DE et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 790-797, out. 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500019>

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81-89, jan. 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

SU, A.; AL'AREF, S. J. History of 3D Printing. Em: *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1-10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>

SULTANA, S.; NOROOZIFAR, M.; KERMAN, K. Ruthenium Red-functionalized sol-gel and multi-walled carbon nanotubes for electrochemical simultaneous detection of

three dihydroxybenzene isomers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 899, p. 115644, out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115644>

SUN, L. et al. In-situ reducing platinum nanoparticles on covalent organic framework as a sensitive electrochemical sensor for simultaneous detection of catechol, hydroquinone and resorcinol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 635, p. 128114, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128114>

TÖLG, G. *Stripping Analysis. Principles, Instrumentation, and Applications*. Von J. Wang. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. VIII, 160 S., geb DM 120.00 - ISBN 3-527-26192-3. *Angewandte Chemie*, v. 98, n. 8, p. 764-764, ago. 1986. <https://doi.org/10.1002/ange.19860980840>

TORRES PIO DOS SANTOS, W. et al. Simultaneous Flow Injection Analysis of Paracetamol and Ascorbic Acid with Multiple Pulse Amperometric Detection. *Electroanalysis*, v. 20, n. 17, p. 1878-1883, set. 2008. <https://doi.org/10.1002/elan.200804262>

TRAN, H. N. et al. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 394, p. 122255, jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255>

VICKERS, S. et al. Field detection devices for screening the quality of medicines: a systematic review. *BMJ Global Health*, v. 3, n. 4, p. e000725, 29 ago. 2018. <https://doi.org/10.1136/bmjgh-2018-000725>

WANG, J. Injection analysis-From flow-injection analysis to batch-injection analysis. *Microchemical Journal*, v. 45, n. 2, p. 219-224, abr. 1992. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(92\)90011-Q](https://doi.org/10.1016/0026-265X(92)90011-Q)

WANG, L. et al. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon

electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, n. 4, p. 1323-1331, 19 abr. 2012a.

<https://doi.org/10.1007/s10008-011-1526-1>

WANG, X. et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, v. 110, p. 442-458, fev. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>

WANG, Y. et al. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 716, p. 112-118, fev. 2012b.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.007>

WATERSTON, K. et al. Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, n. 2, p. 227-232, 11 jan. 2006.

<https://doi.org/10.1007/s10800-005-9049-z>

WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3. ed. [s.l.] Wiley, 2007.

WHITTINGHAM, M. J. et al. Additive manufacturing for electrochemical labs: An overview and tutorial note on the production of cells, electrodes and accessories. *Talanta Open*, v. 4, p. 100051, dez. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100051>

WIRTH, D. M. et al. Electrolysis Activation of Fused-Filament-Fabrication 3D-Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 91, n. 9, p. 5553-5557, 7 maio 2019.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01331>

XIANG, Y. et al. One-step synthesis of three-dimensional interconnected porous carbon and their modified electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 267, p. 302-311, ago. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.051>

YIN, D. et al. Cobalt-iron selenides embedded in porous carbon nanofibers for simultaneous electrochemical detection of trace of hydroquinone, catechol and resorcinol. *Analytica Chimica Acta*, v. 1093, p. 35-42, jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.057>

ZHANG, Y. et al. A laccase based biosensor on AuNPs-MoS₂ modified glassy carbon electrode for catechol detection. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 186, p. 110683, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110683>

ATIVIDADES E PRODUÇÃO CIENTÍFICA DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Escola Estadual Professor Vicente Lopes Perez. Professor Efetivo de Química da Educação Básica. Carga horária: 24 h semanais.

Escola Estadual Clara Chaves. Professor Efetivo de Química da Educação Básica e Coordenado Pedagógico da Área de Ciências da Natureza. Carga horária: 12 h semanais.

ORIENTAÇÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Participação do Programa de Iniciação Científica na Educação Básica (ICEB) desenvolvido pela Secretaria de Estado de Educação de Minas Gerais como Professor Orientador do Núcleo de Pesquisa da Escola Estadual Professor Vicente Lopes Perez, Código 200654, localizada no município de Monte Carmelo, SRE Monte Carmelo, no período de outubro de 2021 a dezembro de 2022, com carga horária de 5 horas/aula semanais nos termos do Edital SEE nº 09/2021 e da Resolução SEE nº 4.725 de 3 de maio de 2022.

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS

MENDONÇA, M. Z. M.; **DE OLIVEIRA, F. M.**; PETRONI, J. M.; LUCCA, B. G.; DA SILVA, R. A. B.; CARDOSO, V. L.; DE MELO, E. I. Biochar from coffee husks: a green electrode modifier for sensitive determination of heavy metal ions. *Journal of applied electrochemistry*, v. 1, p. 1-11, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01853-8>.

OLIVEIRA, F. M. de; MENDONÇA, M. Z. M.; MORAES, N. C. de; PETRONI, J. M.; NEVES, M. M.; MELO, E. I. de; LUCCA, B. G.; SILVA, R. A. B. da. Exploring the coating of 3D-printed insulating substrates with conductive composites: a simple, cheap and versatile strategy to prepare customized high-performance electrochemical sensors. *Anal. Methods*, v. 360, p. 12342, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2AY00803C>.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. A versatile user-friendly electrochemical cell with three 3D-pen-printed electrodes in a tiny micropipette tip. *Sensor and Actuators B-Chemical*, v. 360, p. 131650, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131650>.

FERREIRA, P. A.; **OLIVEIRA, F. M. de**; MELO, E. I. de; CARVALHO, A. E. de; LUCCA, B. G.; FERREIRA, V. S.; SILVA, R. A. B. da. Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. *Analytica Chimica Acta*, v. 1169, p. 338568. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2021.338568>.

OLIVEIRA, F. M.; FERREIRA, P. A.; NEVES, C. G.; ROSA, T. M.; SANTOS, W. T. P.; MELO, E. I.; SILVA, R. A. B. da. Fast Screening and Determination of Tadalafil in Pharmaceutics by Batch Injection Analysis (BIA) with Amperometric Detection. *Electroanalysis*, v. 32, n. 10, p. 2253 - 2259. 2020. DOI:10.1002/elan.202060106.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. *Sensor and Actuators B-Chemical*, v. 321, p. 128528-8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128528>.

OLIVEIRA, F. M. de; SOUSA, P. A. R.; MELO, E. I. de.; COELHO, L. M. Evaluation of the Adsorption Process Using Low-Cost Agroindustry Residue for the Removal of Methylene Blue Dye. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 12, p. 76-86, 2020. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v12i2.1422>.

SOUSA, P. A. R.; FURTADO, L. T.; NETO, J. L. L.; **OLIVEIRA, F. M. de**; SIQUEIRA, J. G. M.; SILVA, L. F.; COELHO, L. M. Evaluation of the Adsorption Capacity of Banana Peel in the Removal of Emerging Contaminants present in Aqueous Media - Study based on Factorial Design. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry - BrJAC (Online)*, v. 6, p. 1-15, 2019. DOI: 10.30744/brjac.2179-3425.AR.119-2018.

PRÊMIOS

Front cover (Capa de Revista) e Artigo Destaque. Evaluation of the Adsorption Process Using Low Cost Agroindustry Residue for the Removal of Methylene Blue Dye, v. 12, p. 76-86, *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 2020.

Prêmio 1º Lugar na área de Eletroanalítica, Eletroquímica Fundamental e Sensores Eletroquímicos, II Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2020.

Prêmio 1º lugar de vídeo mais visualizado no canal da Reunião Bienal na plataforma Youtube, II Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2020.

Prêmio Divulgação Científica na 5ª Semana da Química e 7º Workshop da Pós-Graduação em Química, Instituto de Química-UFU, 2020.

ENTREVISTAS

Doutorando em Química na UFU desenvolve sensor utilizando caneta 3D. 2020.

Link: <https://comunica.ufu.br/noticia/2020/10/doutorando-em-quimica-na-ufu-desenvolve-sensor-utilizando-caneta-3d>

Projeto de pesquisa com sensores em Monte Carmelo é destaque internacional. 2020.

Link: <https://www.youtube.com/watch?v=eJ7eSmKlPjI>

Pesquisadores estudam detectores de substâncias, a baixo custo. 2020.

Link: <https://tvbrasil.ebc.com.br/reporter-brasil/2020/10/pesquisadores-estudam-detectores-de-substancias-baixo-custo>

Doutorando em Química conquista premiações: “Mudou minha vida profissional”, 2021.

Link: <https://comunica.ufu.br/noticia/2021/05/doutorando-em-quimica-conquista-premiacoes-mudou-minha-vida-profissional>

Cientistas usam caneta 3D em prol do meio ambiente. 2021.

Link: <https://portalsustentabilidade.com/cientistas-usam-caneta-3d-em-prol-do-meio-ambiente/>

Caneta 3D para ajudar a saúde e o meio ambiente. 2020.

Link: <https://minasfazciencia.com.br/infantil/2020/12/01/caneta-3d-e-sensores/>

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

OLIVEIRA, F. M. de; CUNHA, C. S.; SILVA, R. A. B. da; MELO, E. I. de. Desenvolvimento de sensor eletroquímico fabricado com caneta 3D e outros instrumentos de baixo custo para a

eletroanálise de íons zinco em solo. Apresentação oral. XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Porto Alegre-RS, 2023.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Construção e aplicação de uma célula eletroquímica contendo eletrodos impressos com caneta 3D em uma pequena ponteira de micropipeta. Apresentação de pôster. 34° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte-MG, 2022.

OLIVEIRA, F. M. de; MENDONÇA, M. Z. M.; MORAES, N. C. de; PETRONI, J. M.; NEVES, M. M.; MELO, E. I. de; LUCCA, B. G.; SILVA, R. A. B. da. Avaliação do preparo de sensores eletroquímicos pelo revestimento de substratos isolantes impressos em 3D com compósito condutor caseiro. Apresentação de pôster. 34° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte-MG, 2022.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Microcélula voltamétrica versátil e de baixo custo contendo eletrodos impressos com caneta 3D em ponteira de micropipeta. Apresentação de pôster. 7ª Semana da Química e 9º Workshop da Pós-Graduação em Química do IQ/UFU, Uberlândia-MG, 2022.

CUNHA, C. S.; **OLIVEIRA, F. M. de;** MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Detecção eletroquímica de metais em amostras de solo com sensor de baixo custo. Apresentação oral. Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. A versatile user-friendly electrochemical cell containing three 3D-pen-printed electrodes in a micropipette tip. Apresentação oral. XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul-MS, 2021.

MENDONÇA, M. Z. M.; **OLIVEIRA, F. M. de;** CARDOSO, V. L.; SILVA, R. A. B. da; MELO, E. I. de. Voltammetric sensor modified with biochar from coffee residues for the determination of cadmium and lead ions. Apresentação de pôster. XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul-MS, 2021.

FERREIRA, P. A.; **OLIVEIRA, F. M. de**; MELO, E. I. de; CARVALHO, A. E. de; LUCCA, B. G.; FERREIRA, V. S. da; SILVA, R. A. B. da. A small multi-sensor compatible 3D-printed electrochemical cell: a study for solid drug sampling and voltammetric screening in a single platform. Apresentação oral. XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul-MS, 2021.

NAVES, B. T.; MELO, E. I. de; SILVA, L. F. V. da; **OLIVEIRA, F. M. de**. Efeito da adição de biochar na volatilização em solo fertilizado com ureia. Apresentação oral. Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

SOUZA, N. M. de; SILVA, L. F. V. da; MELO, E. I. de; **OLIVEIRA, F. M. de**. Avaliação de biochar na compostagem de resíduos agroindústrias e rúmen bovino. Apresentação oral. Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

SILVA, L. F. V. da; MELO, E. I. de; MENDONÇA, J. C. F.; **OLIVEIRA, F. M. de**. Caracterização de resíduos lignocelulósicos utilizado na adsorção de contaminantes catiônicos. Apresentação de pôster. Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Uso de canetas 3D para fabricação de sensores: um instrumento mais simples, barato e portátil do que impressoras 3D. Apresentação oral. II Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica. II SBEE, 2020.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Caneta 3D: Uma ferramenta portátil e de baixo custo para a fabricação de sensores eletroquímicos impressos em 3D. Apresentação oral. 5ª. Semana da Química e 7º Workshop do PPGQUI-UFU, Uberlândia-MG, 2020.

MELO, M.; SOUZA, N. de; MELO, E. I. de; **OLIVEIRA, F. M. de**; SILVA, L. F. V. da; OKURA, M. Utilização de biochar como aditivo no processo de compostagem. In: IX Encontro da Escola Brasileira de Química Verde- Buscando o crescimento sustentável, Uberlândia, 2019.

SILVA, L. F. V. da; **OLIVEIRA, F. M. de**; MELO, E. I. de; MENDONÇA, J. C. F. Utilização de Biochar produzido a partir da serragem de *Eucalyptus sp.* aplicado na remediação de contaminantes catiônicos em meio aquoso por adsorção. Apresentação de pôster. IX Encontro da Escola Brasileira de Química Verde-Buscando o crescimento sustentável, Uberlândia-MG, 2019.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Rápida identificação de tadalafil puro e determinação em medicamentos empregando BIA com detecção amperométrica. Apresentação de pôster. 7^a Escola de Bioanalítica, Uberlândia-MG. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanalítica, INCTBio, Uberlândia, 2019.

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

CUNHA, C. S.; **OLIVEIRA, F. M. de**; SILVA, R. A. B. da; MELO, E. I. de. Detecção eletroquímica de metais em amostras de solo com sensor de baixo custo. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2021.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Construção de sensores eletroquímicos impressos com caneta 3D para determinação dos metais cádmio e chumbo. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

MENDONÇA, J. C. F.; MELO, E. I. de; NAVES, B. T.; SILVA, L. F. V. da; **OLIVEIRA, F. M. de**. Efeito da adição de biochar na simbiose de fungos micorrízicos arbusculares nativos. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

NAVES, B. T.; MELO, E. I. de; SILVA, L. F. V. da; **OLIVEIRA, F. M. de**. Efeito da adição de biochar na volatilização em solo fertilizado com ureia. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

SOUZA, N. M. de; SILVA, L. F. V. da; MELO, E. I. de; **OLIVEIRA, F. M. de**. Avaliação de biochar na compostagem de resíduos agroindústrias e rúmen bovino. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

SILVA, L. F. V. da; **OLIVEIRA, F. M. de**; MELO, E. I. de; MENDONÇA, J. C. F. Utilização de Biochar produzido a partir da serragem de *Eucalyptus sp.* aplicado na remediação de contaminantes catiônicos em meio aquoso por adsorção. In: IX Encontro da Escola Brasileira de Química Verde, Uberlândia-MG, 2019.

MELO, M.; SOUZA, N. de; MELO, E. I. de; **OLIVEIRA, F. M. de**; SILVA, L. F. V. da; OKURA, M. Utilização de biochar como aditivo no processo de compostagem. In: IX Encontro da Escola Brasileira de Química Verde, Uberlândia-MG, 2019.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

OLIVEIRA, F. M. de; CUNHA, C. S.; SILVA, R. A. B. da; MELO, E. I. de. Desenvolvimento de sensor eletroquímico fabricado com caneta 3D e outros instrumentos de baixo custo para a eletroanálise de íons zinco em solo. Apresentação oral. XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Porto Alegre-RS, 2023.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Construção e aplicação de uma célula eletroquímica contendo eletrodos impressos com caneta 3D em uma pequena ponteira de micropipeta. In: 34º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte-MG, 2022.

OLIVEIRA, F. M. de; MENDONÇA, M. Z. M.; MORAES, N. C. de; PETRONI, J. M.; NEVES, M. M.; MELO, E. I. de; LUCCA, B. G.; SILVA, R. A. B. da. Avaliação do preparo de sensores eletroquímicos pelo revestimento de substratos isolantes impressos em 3D com compósito condutor caseiro. In: 34º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte-MG, 2022.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Microcélula voltamétrica versátil e de baixo custo contendo eletrodos impressos com caneta 3D em ponteira de micropipeta. In: 7ª Semana da Química e 9º Workshop da Pós-Graduação em Química do IQ/UFU, Uberlândia-MG, 2022.

FERREIRA, P. A.; **OLIVEIRA, F. M. de**; MELO, E. I. de; CARVALHO, A. E. de; LUCCA, B. G.; FERREIRA, V. S. da; SILVA, R. A. B. da. A small multi-sensor compatible 3D-printed

electrochemical cell: a study for solid drug sampling and voltammetric screening in a single platform. In: XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul-MS, 2021.

MENDONÇA, M. Z. M.; **OLIVEIRA, F. M. de**; SILVA, R. A. B. da; MELO, E. I. de. Voltammetric sensor modified with biochar from coffee residues for the determination of cadmium and lead ions. In: XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul-MS, 2021.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. A versatile user-friendly electrochemical cell containing three 3D-pen-printed electrodes in a micropipette tip. In: XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul-MS, 2021.

SILVA, L. F. V. da; MELO, E. I. de; MENDONÇA, J. C. F.; **OLIVEIRA, F. M. de**. Caracterização de resíduos lignocelulósicos utilizado na adsorção de contaminantes catiônicos. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Caneta 3D: Uma ferramenta portátil e de baixo custo para a fabricação de sensores eletroquímicos impressos em 3D. In: 5ª. Semana da Química e 7º Workshop do PPGQUI-UFU, Uberlândia-MG, 2020.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Uso de canetas 3D para fabricação de sensores: um instrumento mais simples, barato e portátil do que impressoras 3D. In: II Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica. II SBEE, 2020.

SOUZA, N. M. de; SILVA, L. F. V. da; MELO, E. I. de; **OLIVEIRA, F. M. de**. Avaliação da fitotoxicidade de substratos orgânicos produzidos pelo processo de compostagem com adição de biochar. In: Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais, Monte Carmelo-MG, 2020.

OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SILVA, R. A. B. da. Rápida identificação de tadalafil puro e determinação em medicamentos empregando BIA com detecção amperométrica. In: 7ª Escola de Bioanalítica, Uberlândia. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanalítica, INCTBio, Uberlândia-MG, 2019.

ASSESSORIA E CONSULTORIA

Fabiano Mendonça de Oliveira. Consultor *ad hoc* de Projetos de Iniciação Científica do Edital DIRPE N° 10/2021/FAPEMIG/UFU, 2021.

Fabiano Mendonça de Oliveira. Avaliador de Trabalhos da Atividade de Extensão I Seminário de Pesquisa da UFU, 2021.

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

Luciana Melo Coelho; Katia Roberta Anacleto Belaz; Mário Godinho Júnior; **Fabiano Mendonça de Oliveira.** Participação em banca de Monique Biazon de Oliveira. Desenvolvimento de método analítico de extração e pré-concentração por ponto nuvem do agrotóxico malation em amostras de água. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Catalão.