



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUI**

**GILVANA PEREIRA SIQUEIRA**

**SENSOR DE GRAFITE/ÁCIDO POLILÁTICO IMPRESSO EM 3D PARA A  
DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EXPLOSIVO 2,4,6-TRINITROTOLUENO**

Uberlândia - MG

2024

GILVANA PEREIRA SIQUEIRA

**SENSOR DE GRAFITE/ÁCIDO POLILÁTICO IMPRESSO EM 3D PARA A  
DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO EXPLOSIVO 2,4,6-TRINITROTOLUENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGQUI – UFU) como pré-requisito para obtenção do título de Mestra em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

**Área de concentração:** Química Analítica

Uberlândia - MG

2024

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

S618 Siqueira, Gilvana Pereira, 1998-  
2024 Sensor de grafite/ácido polilático impresso em 3D para  
a determinação eletroquímica do explosivo 2,4,6-  
trinitrotolueno [recurso eletrônico] / Gilvana Pereira  
Siqueira. - 2024.

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

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.138>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

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

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**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 DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 386, PPGQUI				
Data:	Seis de fevereiro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14h00	Hora de encerramento:	16h45
Matrícula do Discente:	12212QMI004				
Nome do Discente:	Gilvana Pereira Siqueira				
Título do Trabalho:	"Sensor de grafite/ácido polilático impresso em 3D para a determinação eletroquímica do explosivo 2,4,6-trinitrotolueno"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	" Sensores eletroquímicos de alto desempenho: novos materiais, e estratégias de produção"				
<a href="#">ODS</a>	Consumo e produção responsáveis ; Água potável e saneamento				

Reuniu-se, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Regina Massako Takeuchi**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Murilo Santhiago**, Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM) – 2014 - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e **Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz**, orientador da candidata

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz**, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da 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 Mestre.

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



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2024, às 16:39, 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 **Regina Massako Takeuchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2024, às 16:39, 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 **Murilo Santhiago, Usuário Externo**, em 06/02/2024, às 16:39, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5124731** e o código CRC **AA8CB73E**.

---

Dedico este trabalho a todas as pessoas que amo, as quais aprecio grandemente, e em especial ao meu avô Joanas Pereira (*in memoriam*), com todo o meu amor e gratidão.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que em sua imensa bondade tem me mostrado o seu infinito amor e zelo em cada um dos acontecimentos em minha vida.

Aos meus pais Walter e Maria Girlene, minha madastra Sandra, e tia Fátima por tudo nesta vida, pelo amor, carinho e incentivo nos estudos.

Ao meu namorado José Ribamar, que apesar da distância, tem se feito presente com seu amor e carinho, e que é capaz de me ouvir cantar por mais de duas horas em um meet de karaóke, alguns amigos dizem que isso é uma grande prova de amor hehehe.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz pela orientação, conhecimento transmitido e por sempre acreditar no meu potencial e me incentivar todos os dias.

Ao Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter por sua colaboração em minha formação e neste trabalho.

A todos os meus amigos do Núcleo de Pesquisas em Eletroanalítica – NuPE, e especialmente ao David, Amanda, Isabella, Mayane e Ana por toda ajuda, discussões, momentos de descontração/fofocas, e por todo o apoio durante o mestrado.

A Diele, Lucas Vinicius, e Tiago Matias por toda a contribuição com este trabalho durante o seu desenvolvimento e com a minha formação, aprender e sofrer com vocês tomou tudo “mais fácil”.

Aos meus amigos de longa data Maria Iraneide, Celiany, Matheus e João Pedro pela amizade, que mesmo com a distância dessa amiga aqui, quando eu digo “estou indo para o Maranhão” em questões de minutos já tenho que me preparar para ir nos “rolês”.

A todos os colegas e professores que contribuíram com a minha formação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pela bolsa de mestrado concedida, a qual foi de grande ajuda para a realização deste trabalho e minha permanência no curso de mestrado e projetos de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo fomento à pesquisa e suporte financeiro vinculado ao laboratório.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, pela estrutura e espaço físico concedido.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e por dedicarem seu tempo à leitura e avaliação deste trabalho, de forma a contribuir para seu aprimoramento e minha formação.

E a todos que me ajudaram e me ajudam, meu muito OBRIGADA!

*“O que você sonhou? Quem você vê no espelho?  
Tenho que dizer. Faça seu próprio caminho,  
mesmo que você viva apenas por um dia faça  
alguma coisa. Ponha de lado sua fraqueza.”*

*(No More Dream, BTS)*



## RESUMO

Materiais compósitos de grafite e ácido polilático (Gpt-PLA) produzidos em laboratório foram usados para fabricar eletrodos por manufatura aditiva por meio da técnica de modelagem por deposição fundida (FDM) para posterior determinação do explosivo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), considerado um poluente orgânico persistente, que pode causar sérios problemas para a saúde humana, como efeitos cancerígenos, hepatogênicos, mutagênicos, etc. A superfície do material impresso em 3D foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, que revelaram alta rugosidade e presença de defeitos na estrutura do grafite, o que potencializou a resposta eletroquímica do TNT. Caracterizações realizadas por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) indicaram uma excelente reversibilidade do processo eletroquímico e um valor baixo de resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na superfície de Gpt-PLA. O eletrodo Gpt-PLA impresso em 3D acoplado à voltametria de onda quadrada (SWV) apresentou desempenho adequado para identificar rapidamente as espécies de TNT (em torno de 7 s). Dois processos de redução em torno de -0,22 V e -0,36 V (*vs.* Ag|AgCl|KCl(sat.)) foram selecionados para detecção de TNT, com faixas lineares entre 1,0 e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Além disso, limites de detecção de 0,52 e 0,66  $\mu\text{mol L}^{-1}$  foram alcançados para ambas as etapas de redução. O método proposto foi aplicado para determinar TNT em diferentes amostras de água ambiental (água de torneira, água de rio e água de mar) preparadas em 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Valores de recuperação entre 100 e 105% confirmaram a exatidão das análises. Além disso, seletividade adequada foi alcançada mesmo na presença de outros explosivos comumente usados por agências militares, íons metálicos encontrados na água e também algumas espécies capazes de passivar o eletrodo. Tais resultados indicam que o dispositivo proposto é promissor para quantificar resíduos de TNT em amostras ambientais, uma estratégia viável de análise *in loco*.

**Palavras-chave:** Impressão 3D; Manufatura Aditiva; TNT; Filamento condutor; Amostras de água.

## ABSTRACT

Composite materials of graphite and polylactic acid (Gpt-PLA) produced in the laboratory were used to manufacture electrodes by additive manufacturing using the fused deposition modeling (FDM) technique for subsequent determination of the explosive 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), considered a persistent organic pollutant, which can cause serious problems for human health, such as carcinogenic, hepatogenic and mutagenic effects, etc. The surface of the 3D printed material was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy, which revealed high roughness and the presence of defects in the graphite structure, which enhanced the electrochemical response of the TNT. Characterizations carried out by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicated an excellent reversibility of the electrochemical process and a low value of charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) on the Gpt-PLA surface. The 3D printed Gpt-PLA electrode coupled to square wave voltammetry (SWV) showed adequate performance to quickly identify TNT species (around 7 s). Two reduction processes around -0.22 V and -0.36 V (vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) were selected for TNT detection, with linear ranges between 1.0 and 10.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Furthermore, detection limits of 0.52 and 0.66  $\mu\text{mol L}^{-1}$  were achieved for both reduction steps. The proposed method was applied to determine TNT in different environmental water samples (tap water, river water and sea water) prepared in 0.01 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl. Recovery values between 100 and 105% confirmed the accuracy of the analyses. Furthermore, adequate selectivity was achieved even in the presence of other explosives commonly used by military agencies, metal ions found in water and also some species capable of passivating the electrode. Such results indicate that the proposed device is promising for quantifying TNT residues in environmental samples, a viable strategy for on-site analysis.

**Keywords:** 3D printing; Additive manufacturing; TNT; Conductive filament; Water sample.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** (A) Forma de onda da CV em função do tempo e (B) Voltamograma para um sistema reversível, demonstrando as correntes anódicas e catódicas..... 25
- Figura 2:** (A) Forma de aplicação de potencial na SWV e (B) Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada para os processos redox (1) reversível e (2) irreversível..... 26
- Figura 3:** Estrutura molecular do grafite..... 27
- Figura 4:** Imagens dos componentes da célula eletroquímica impressa em 3D: (A) tampa inferior e três parafusos; (B) chapa de aço; (C) eletrodo de trabalho Gpt-PLA; (D) contra eletrodo e eletrodo de referência; (E) corpo da célula; (F) tampa superior; (G) Oring e (H) célula eletroquímica montada.... 35
- Figura 5:** Processo de síntese e fabricação do filamento à base de grafite e PLA..... 36
- Figura 6:** Filamento obtido e eletrodo Gpt-PLA fabricado por impressão 3D..... 37
- Figura 7:** Imagens MEV de (A) PLA; (B) Gpt; (C) Compósito Gpt/PLA; (D) Filamento de Gpt/PLA; e (E) eletrodo Gpt-PLA pós polimento..... 41
- Figura 8:** Espectro Raman obtido para o PLA; Gpt; Gpt/PLA (compósito); Gpt/PLA (filamento); e eletrodo Gpt-PLA pós polimento..... 43
- Figura 9:** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para 2,0 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> (linha vermelha) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl (linha tracejada preta) (velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; incremento de potencial: -5 mV) e (B) Gráfico de Nyquist dos espectros de impedância a +0,5 V (vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) na presença de 2,0 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As medições (n=3) de um eletrodo Gpt-PLA por EIS foram realizadas em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz com amplitude de 10 mV..... 44
- Figura 10:** (A) Voltamogramas cíclicos registrados na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) de 100 μmol L<sup>-1</sup> de TNT usando solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl (pH 2,00) como eletrólito de suporte e (B) Voltamogramas cíclicos obtidos para a branco (linha preta), e primeira (linha vermelha), segunda (azul claro) e demais varreduras (n = 13) (linha verde), na presença de 100 μ mol L<sup>-1</sup> de TNT em 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl (pH 2,00). Condições da CV: velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup> e incremento de potencial: 5 mV. Redução do TNT em solução aquosa para (C) três grupos nitro na sequência mais provável e (D) uma porção nitro..... 46
- Figura 11:** (A) Voltamogramas cíclicos, subtraídos do branco, para a presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> TNT em solução tampão 0,12 mol L<sup>-1</sup> BR (pH = 2,0 a 10,0) usando o eletrodo Gpt-PLA, e (B) correlação entre

os potenciais de pico ( $E_p$ ) e pH. Condições da CV: velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e incremento de potencial:  $-5 \text{ mV}$ ..... 47

**Figura 12:** Voltamogramas cíclicos, subtraídos do branco, registrados em diferentes eletrólitos de suporte em pH 2,00 na presença de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT. Condições da CV: velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e incremento de potencial:  $-5 \text{ mV}$ ..... 48

**Figura 13:** (A) Voltamogramas cíclicos de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  TNT em solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00) em diferentes taxas de varredura ( $10$  a  $125 \text{ mV s}^{-1}$ ) usando Gpt-PLA como eletrodo de trabalho e relação linear (B) entre  $I_p$  e  $v$  e (C)  $I_p$  e  $v^{1/2}$  e (D)  $\log I_p$  vs.  $\log v$ . Condições da CV: incremento de potencial:  $-5 \text{ mV}$ ..... 49

**Figura 14:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para avaliar o efeito da amplitude ( $10$ - $100 \text{ mV}$ ) na resposta eletroquímica de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e (B) as respectivas correntes de pico para cada valor de parâmetro estudado. Eletrólito suporte: solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $f = 25 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -5 \text{ mV}$ ..... 50

**Figura 15:** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para avaliar o efeito da frequência ( $10$ - $50 \text{ Hz}$ ) nas respostas eletroquímicas de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e (B) as respectivas correntes de pico para cada valor de parâmetro estudado. Eletrólito suporte: solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $a = 40 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -5 \text{ mV}$ ..... 52

**Figura 16:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para avaliar o efeito do incremento de potencial ( $-1$  a  $-8 \text{ mV}$ ) na resposta eletroquímica de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e (B) as respectivas correntes de pico para cada valor de parâmetro estudado. Eletrólito suporte: solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 53

**Figura 17:** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o branco (linha tracejada) concentrações crescentes de TNT ( $1,0$  –  $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) (linhas vermelha à laranja) em solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00) como eletrólito de suporte; e respectivos gráficos de calibração para R1 (B) e R2 (C). As condições de SWV são descritas na Tabela 2. .... 55

**Figura 18:** (A) Voltamogramas de onda quadrada de medições sucessivas ( $n = 5$ ) de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl de eletrólito suporte (pH 2,00); (B) Variação respectiva das intensidades de corrente. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 56

**Figura 19:** (A) Voltamogramas de onda quadrada de medições sucessivas ( $n = 5$ ) de  $25,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em solução de eletrólito suporte  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00); (B) Variação respectiva das intensidades de corrente. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 57

**Figura 20:** Variação das intensidades de corrente obtidas para o processo de redução de R1 (A) e R2 (B) utilizando três eletrodos diferentes e  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em solução de eletrólito suporte  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 58

**Figura 21:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para a análise da amostra de água de mar (linha preta tracejada), da amostra de água de mar fortificada com  $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linha vermelha) e adições sucessivas de concentrações crescentes de  $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linhas azul escuro, verde e azul claro). (B) Respectiva curva de calibração obtida pelo método de adição padrão. **Inserido:** Voltamograma obtido apenas para R1. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 60

**Figura 22:** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a análise da amostra de água de torneira (linha preta) e da amostra fortificada com  $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linha vermelha). Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 60

**Figura 23:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para a análise da água de rio (linha preta tracejada), da amostra fortificada com  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linha vermelha) e adições sucessivas de concentrações crescentes de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linhas azul escuro, verde e azul claro). (B) Respectivo gráfico de calibração obtido pelo método de adição padrão. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . ..... 61

**Figura 24:** Influência de cada espécie interferente (A) compostos nitroaromáticos, ésteres de nitrato e nitraminas, e (B) íons metálicos e outros compostos orgânicos na resposta eletroquímica do TNT utilizando a relação de agente interferente/TNT (1:1) na concentração de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Apenas o adoçante foi testado na proporção (2:1) de TNT e adoçante, respectivamente. O eletrólito de suporte foi HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,00. Condições da SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . As linhas tracejadas indicam a faixa de interferência aceita:  $100 \pm 10\%$ . ..... 63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2:</b> Lista de reagentes e suas respectivas procedências.....	32
<b>Tabela 3:</b> Intervalos estudados e valores otimizados para a determinação de TNT usando SWV. ....	53
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros analíticos obtidos para TNT usando sensor Gpt-PLA pela técnica SWV.....	58
<b>Tabela 5:</b> Determinação de TNT em amostras de água usando eletrodo Gpt-PLA para o processo R1.62	
<b>Tabela 6:</b> Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros relatados na literatura para a determinação de TNT.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**a** – Amplitude

**AAS** – Ácido acetilsalicílico

**CV** – Voltametria cíclica, do inglês Cyclic voltammetry

**DNT** – 2,4-dinitrotolueno

**DTAB** – Brometo de dodeciltrimetilamônio, do inglês Dodecyltrimethylammonium bromide

**EIS** – Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy

**f** – Frequência

**FDM** – Modelagem por deposição fundida, do inglês Fused deposition modeling

**GC** – Cromatografia gasosa, do inglês Gas chromatography

**GC x GC** – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

**Gpt-PLA** – Eletrodo de grafite e PLA

**HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês High performance liquid chromatography

**Ip** - Corrente de pico

**Ip<sub>a</sub>** – Corrente de pico anódica

**Ip<sub>c</sub>** – Corrente de pico catódica

**IR<sub>1</sub>** – Corrente do pico de redução 1

**IR<sub>2</sub>** – Corrente do pico de redução 2

**IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry

**LOD** – Limite de detecção, do inglês Limite of detection

**LOQ** – Limite de quantificação, do inglês Limite of quantification

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**NACs** – Compostos nitroaromáticos, do inglês Nitroaromatic compounds

**NB** – Nitrobenzeno

**O1**-Pico de oxidação 1

**PA** – Ácido pícrico, do inglês Picric acid

**PETG** – Polietileno tereftalato glicol

**PETN** – Tetranitrato de pentaeritritol, do inglês Pentaerythritol tetranitrate

**PLA** – Ácido polilático, do inglês Polylactic acid

**R1** – Pico de redução 1

**R2** – Pico de redução 2

**R3** – Pico de redução 3

**R4** – Pico de redução 4

**RDX** – Ciclotrimetilenotrinitramina

**RSD** – Desvio padrão relativo, do inglês Relative standard deviation

**S<sub>b</sub>** – Desvio padrão de dez medições do sinal do branco

**SWV** – Voltametria de onda quadrada, do inglês Square wave voltammetry

**TNT** – 2,4,6-trinitrotolueno

**TOFMS** – Espectrometria de massa com tempo de voo, do inglês Time-of-flight mass spectrometry

**UV** – Ultravioleta

**S** – Sensibilidade

**ΔE** – Incremento de potencial

**ΔE<sub>p</sub>** – Separação pico a pico

**v** – Velocidade de varredura



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	Considerações Gerais	18
1.2	Explosivos	19
1.3	2,4,6-trinitrotolueno (TNT)	21
1.4	Determinação do explosivo TNT	22
1.4.1	Sensores eletroquímicos para a determinação de TNT	22
1.5	Técnicas eletroquímicas	23
1.5.1	Voltametria cíclica (CV)	24
1.5.2	Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	25
1.6	Sensores eletroquímicos a base de carbono grafite	26
1.7	Tecnologia de impressão 3D	27
1.7.1	Filamentos para a impressão 3D	28
1.7.2	Sensores impressos em 3D a partir de filamentos condutores	29
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>31</b>
2.1	Objetivo geral	31
2.1	Objetivos específicos	31
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
3.1	Reagentes e produtos químicos	32
3.2	Instrumentação e medições eletroquímicas	34
3.3	Fabricação de eletrodos Gpt-PLA	36
3.4	Caracterizações físicas e eletroquímicas	37
3.5	Aplicação analítica em amostras fortificadas	38
3.6	Limite de Detecção Quantificação	38
3.7	Testes repetibilidade e reprodutibilidade	39
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>40</b>
4.1	Caracterização da superfície do eletrodo Gpt-PLA	40

<b>4.2</b>	<b>Estudo do comportamento eletroquímico do TNT no eletrodo Gpt-PLA .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>Determinação de TNT por SWV .....</b>	<b>50</b>
4.3.1	Otimização dos parâmetros da técnica de SWV .....	50
4.3.2	Construção de curva de calibração e testes de repetibilidade e reprodutibilidade .....	54
<b>4.4</b>	<b>Aplicação em amostras fortificadas.....</b>	<b>59</b>
<b>4.5</b>	<b>Estudos de seletividade .....</b>	<b>62</b>
<b>4.6</b>	<b>Comparação do desempenho analítico obtido usando Gpt-PLA com outros sensores eletroquímicos.....</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>
	<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

Um explosivo é definido como uma substância ou um dispositivo que, quando submetido a calor, impacto, fricção ou detonação, na sua decomposição libera com extrema rapidez uma grande quantidade de energia. A súbita liberação de energia provoca enormes aumentos de temperatura e pressão, de modo que todos os materiais presentes são convertidos em gases quentes comprimidos, que se expandem rapidamente e, assim, inicia uma onda de pressão, chamada de “onda de choque” no meio circundante (López-López & García-Ruiz, 2014; Singh, 2007). O emprego de explosivos para mineração nas proximidades de ecossistemas aquáticos gera um alerta quanto à contaminação de corpos d’água. Devido aos riscos à saúde, ecológicos e de segurança causados pela exposição de longo e curto prazo a compostos explosivos, há um interesse considerável em suas medições em amostras ambientais (Alizadeh et al., 2010; Wang et al., 1998), como água natural, solo e ar (Caygill et al., 2012; Habib, 2007; Steinfeld & Wormhoudt, 1998; D. Zhang et al., 2015).

Dentre os compostos nitroaromáticos (NACs, do inglês Nitroaromatic compounds), o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) é um composto explosivo amplamente utilizado nas indústrias militar e aeronáutica, fósforos e indústrias pirotécnicas. O TNT é considerado um poluente orgânico persistente, uma vez que se acumula facilmente no solo e na água durante o uso, armazenamento e descarte (Özcan et al., 2019; Riedel et al., 2014; R. Zhang et al., 2018) e, conseqüentemente, pode representar sérios problemas para a saúde humana, pois tem efeitos cancerígenos, hepatogênicos e mutagênicos, além de poder causar anemia, desenvolvimento de catarata e irritação da pele (de Sanoit et al., 2009; Honeycutt et al., 1996; Nie et al., 2011; Yinon, 1990). Portanto, é importante desenvolver dispositivos e métodos rápidos, de custo baixo e sensíveis para detectar resíduos de TNT em amostras ambientais.

Pensando nisso, neste trabalho, eletrodos fabricados por impressão 3D usando filamento sintetizado com material compósito à base de grafite e ácido polilático (PLA) denominados Gpt-PLA, foram usados para propor um método eletroanalítico baseado em medições de voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês Square Wave Voltammetry) para detectar o TNT em amostras ambientais, como água de torneira, água de rio e água de mar.

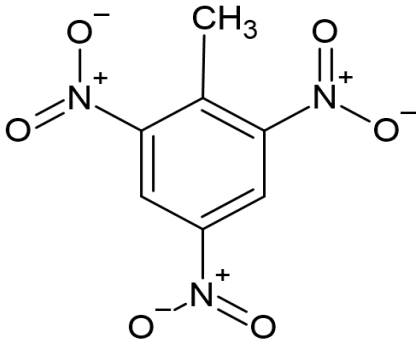
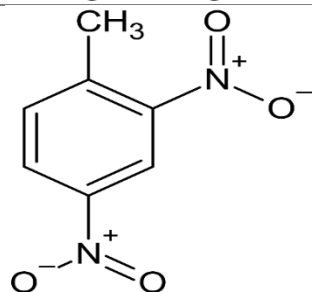
## 1.2 Explosivos

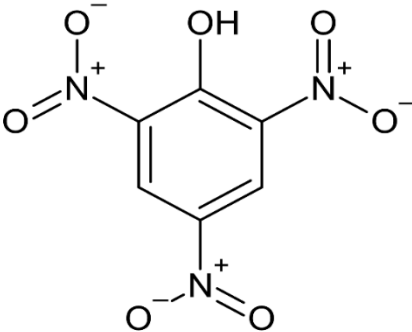
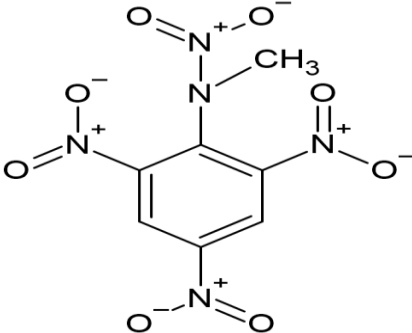
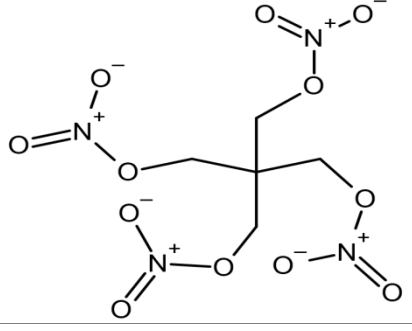
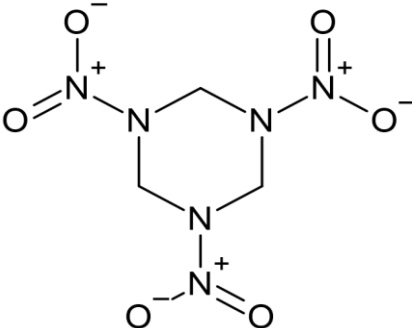
Os explosivos, como destacado anteriormente, são materiais reativos (químicos ou nucleares) contendo uma grande quantidade de energia potencial que pode ser iniciada para sofrer uma decomposição de autopropagação muito rápida e produzir uma explosão, com expansão repentina de gases e com grande liberação de energia (Akhgari et al., 2015; D. R. S. Lima et al., 2011). De acordo com a sua natureza química, os explosivos podem ser divididos em nitroaromáticos, ésteres de nitrato, nitraminas e peróxidos (Grigoriants et al., 2008).

Dentre esses, os explosivos nitroaromáticos são os mais utilizados em operações militares e atos criminosos, devido a sua estabilidade química. Os explosivos nitroaromáticos são compostos orgânicos que contêm um ou mais grupos funcionais nitro (-NO<sub>2</sub>) (Ma et al., 2015). Na Tabela 1, são apresentados os principais explosivos utilizados mundialmente.

Os explosivos podem afetar os sistemas biológicos e causar efeitos tóxicos e mutagênicos. Alguns explosivos podem penetrar rapidamente na pele e resultam em toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade em humanos e animais. Dessa forma, a detecção de explosivos é necessária para a segurança interna, limpeza ambiental e questões militares (Akhgari et al., 2015).

**Tabela 1:** Principais explosivos utilizados mundialmente.

Explosivo	Estrutura	Massa Molar (g / mol)	Encontrado em
<b>2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)</b> $C_7H_5N_3O_6$		227,1	Amatol, C2, C3, Ciclotol, Octol, Pentolite, PTX-1, PTX-2, Tetritol, CB, HBX, projéteis, minas, bombas e granadas
<b>2,4-Dinitrotolueno (DNT)</b> $C_7H_6N_2O_4$		182,1	Propelentes

<b>2,4,6-Trinitrofenol (Ácido Pírico)</b> $C_6H_3N_3O_7$		229,1	Explosivo D
<b>2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramina (Tetril)</b> $C_7H_5N_5O_8$		222,3	C3, PTX-1, Tetritol
<b>Tetranitrato de pentaeritritol (PETN)</b> $C_5H_8N_4O_{12}$		316,1	Cordéis detonantes, granadas, torpedos, bombas
<b>Ciclotrimetilenotrinitramina (RDX)</b> $C_3H_6N_6O_6$		222,1	CA, CB, H-6, C2, C3, C4, ciclotol e HBX

**Amatol:** mistura de TNT e nitrato de amônio; **C2:** explosivo plástico à base de TNT, RDX, Tetril, nitrocelulose, nitrotolueno e DNT; **C3:** explosivo plástico à base de RDX, TNT, Tetril, nitrocelulose e butil ftalato; **Ciclotol:** mistura de TNT e RDX; **Octol:** mistura de TNT e HMX (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocano); **Pentolite:** mistura de TNT e PETN; **PTX-1:** mistura de RDX, Tetril e TNT; **PTX-2:** mistura de RDX, PETN e TNT; **Tetritol:** mistura de Tetril e TNT; **CA:** explosivos de composição A (formulações de RDX e um dessensibilizante); **CB:** explosivos de composição B (misturas fundíveis de RDX e TNT); **H-6:** variação do HBX desenvolvida para uso em bombas; **C4:** mistura de RDX, plastificante e um ligante; e **HBX:** mistura de RDX, TNT, pó de alumínio e dessensibilizante.

### 1.3 2,4,6-trinitrotolueno (TNT)

O TNT (CAS No. 118-96-7) é um importante explosivo militar, usado na produção de projéteis, bombas, granadas, explosivos de demolição e composições de propulsores (Honeycutt et al., 1996), e é produzido comercialmente pela nitração do tolueno (Millar et al., 2011). Este explosivo é um material moderadamente potente e de alta energia, com estabilidade térmica satisfatória e sensibilidade mecânica reduzida (Kyprianou et al., 2020). O TNT é de grande preocupação ambiental devido à sua toxicidade e à toxicidade dos seus produtos de decomposição (Wang & Thongngamdee, 2003), sendo tóxico para os seres humanos, causando danos ao fígado e anemia, além de inibir o crescimento de muitos fungos, leveduras, bactérias gram-positivas e apresentar mutagenicidade (Ro et al., 1996).

A contaminação do ambiente por TNT é agravada durante guerras e conflitos (Wang et al., 1998). O solo e a água em locais onde o TNT foi fabricado, armazenado ou amplamente utilizado e testado são fisicamente perturbados e persistentemente corrosivos e contaminados. Além disso, o ambiente contaminado com TNT é difícil de ser remediado devido à sua natureza quimicamente inerte (Wu et al., 2016). Estima-se que durante a fabricação de TNT pode-se gerar mais de 1,8 megalitros de águas residuais por dia (Halasz et al., 2002). Amaral e colaboradores avaliaram a contaminação de águas subterrâneas por TNT, oriundo de uma fábrica de produção, e concluíram que dois aquíferos nas proximidades de Lisboa, Portugal, foram fortemente contaminados com concentrações de até 145  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (Amaral et al., 2009). Além disso, vestígios de TNT foram monitorados em várias zonas marítimas da União Europeia com atividades militares, como no mar Mediterrâneo, no mar Báltico e no oceano Atlântico, em resultado de fugas de minas submersas (de Sanoit et al., 2009).

A presença indesejada de explosivos não detonados (UXO, do inglês Unexploded Ordnance) em locais subaquáticos também tornou a detecção de TNT na água do mar de alta prioridade. Existem necessidades crescentes de segurança para a detecção de TNT em ambientes marinhos para apoiar diversas atividades de vigilância, tanto militares como anti-terrorismo. Tais aplicações ambientais e de segurança geraram grandes demandas por ferramentas eficazes que possam ser implantadas em campo para detectar TNT em ambientes marinhos (e outras águas naturais) de maneira rápida, simples, sensível, confiável e econômica (Wang & Thongngamdee, 2003).

A poluição da água tem sido um grande desafio para o desenvolvimento sustentável global (Kumar et al., 2022). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA recomenda que o nível máximo permitido de TNT na água potável seja de 8,8  $\text{nmol L}^{-1}$  (Wu et al., 2016). Foi alegado que TNT é tóxico para humanos acima de 8,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Dettlaff et al., 2020). No Brasil a portaria GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água

para consumo humano e seu padrão de potabilidade, não apresenta valores máximos permitidos para o TNT (Ministério da Saúde, 2021). Assim, fica claro que existe a necessidade de monitorar a presença de TNT no ambiente e em particular na água, um meio que pode reter uma fração significativa, com valores de solubilidade entre 50 e 200 mg L<sup>-1</sup> em função do pH e da temperatura, que pode gerar diversas consequências para a saúde humana e ecossistemas (de Sanoit et al., 2009).

#### 1.4 Determinação do explosivo TNT

A detecção e quantificação do TNT tem sido cada vez mais realizada devido as consequências que esse composto pode causar. Várias técnicas para a detecção de TNT são relatadas na literatura, incluindo cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector espectrofotométrico na região do ultravioleta (UV) (Gumuscu et al., 2014); cromatografia gasosa (GC) e GC bidimensional abrangente (GC × GC) com detecção por espectrometria de massa com tempo de voo (TOFMS) (Stefanuto et al., 2015), espectrofotometria de absorção (UV-vis) (Erçağ et al., 2009), espectroscopia Raman de superfície aumentada (Liu & Chen, 2013), fluorescência (Fan et al., 2012), espectroscopia de ressonância de plasmon de superfície (Kawaguchi et al., 2007) e eletroquímica (Salaria et al., 2021; Xi & Zhang, 2018).

Os métodos eletroquímicos são uma abordagem interessante para detectar produtos químicos nocivos (como explosivos) em locais remotos devido à sua portabilidade, resposta rápida, custo baixo e simplicidade de análise (Salaria et al., 2021). Além disso, os métodos eletroquímicos apresentam vantagens sobre os citados, que geralmente requerem procedimentos demorados (Senesac & Thundat, 2008; Yang et al., 2016; R. Zhang et al., 2015), e tratamentos de amostra trabalhosos e sofisticados (Nie et al., 2011).

##### 1.4.1 Sensores eletroquímicos para a determinação de TNT

Geralmente, os sensores eletroquímicos relatados na literatura para a determinação de TNT fazem uso de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica (CV, do inglês Cyclic Voltammetry), voltametria de varredura linear (LSV, do inglês Linear Sweep Voltammetry), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês Differential Pulse Voltammetry) ou a SWV. A CV é a técnica mais utilizada para investigar a redução completa dos grupos nitro, que geralmente originam 3 picos de redução, cada um correspondendo à redução completa de um grupo nitro de sua estrutura química (Casey & Cliffel, 2015; de Sanoit et al., 2009; Marinović et al., 2010; Yang et al., 2016). De acordo, com Chua *et al.*, a primeira

e a segunda redução no TNT ocorrem no grupo  $\text{NO}_2$  ligados na posição *orto* em relação ao grupo  $\text{CH}_3$ , e a terceira redução de  $\text{NO}_2$  ocorre na posição *para*, em seu total, no mecanismo completo de redução do TNT estão envolvidos  $18\text{e}^-/18\text{H}^+$  (Chua et al., 2012).

Diferentes sensores eletroquímicos têm sido aplicados para a detecção de TNT com base em nanomateriais de carbono, como composto macroporoso de carbono com  $\text{C}_{60}$  reduzido (Y. Zhang et al., 2013), nanofitas e nanofolhas de grafeno (Tan et al., 2013), folhas de grafite (Castro et al., 2019), combinação de nanotubos de carbono e nanopartículas de ouro (Riedel et al., 2014), nanocubos côncavos de PtPd ancorados em nanofitas de grafeno (R. Zhang et al., 2015), grafeno esfoliado eletroquimicamente em diferentes eletrólitos (Yew et al., 2016), grafeno modificado por plasma (Trammell et al., 2016), óxido de grafeno reduzido preparado em hidrogênio e argônio (Seah et al., 2014), nanofitas de grafeno co-dopadas com nitrogênio e enxofre (R. Zhang et al., 2018), pontos quânticos de carbono dopado com nitrogênio funcionalizado com areno (Ran et al., 2018), eletrodo de nanoparede de diamante/grafeno dopado com boro (Dettlaff et al., 2020), eletrodo de diamante dopado com boro (de Sanoit et al., 2009), eletrodo de grafeno e ácido polilático impresso em 3D (Cardoso et al., 2019), e eletrodos à base de ouro também foram relatados para a detecção de TNT (Yu et al., 2017).

Apesar do grande potencial para desenvolver sensores eletroquímicos, a tecnologia de impressão 3D pouco tem sido utilizada para detecção e quantificação de compostos explosivos, como o TNT, principalmente aplicada ao monitoramento dessas espécies em águas naturais.

## 1.5 Técnicas eletroquímicas

A Eletroquímica pode ser definida como o ramo da Química que lida com reações químicas de oxirredução e a interconversão de energia química em energia elétrica, ou variação de potencial (Zanoni et al., 2017). Trata-se do desenvolvimento, caracterização, entendimento e aplicação de métodos de análise química empregando fenômenos eletroquímicos. (Minteer, 2018; Zanoni et al., 2017). Os métodos eletroquímicos de análise fornecem informações qualitativas e quantitativas baseadas nas propriedades elétricas de uma solução contendo o analito, quando este faz parte de uma célula eletroquímica. Dentre esses, se destacam os métodos potenciométricos, que se baseiam na medição de potencial em um circuito aberto para iniciar reações de oxidação ou redução. (Katz & Halánek, 2016). A eletroanálise apresenta vantagens relevantes para o desenvolvimento de sensores para aplicações em campo, como instrumentação simples, análise rápida, portabilidade, facilidade de uso, custo baixo, de



fácil miniaturização e alta sensibilidade, indispensáveis em diversas áreas, principalmente para análises forenses (de Araujo et al., 2018; Wu et al., 2016).

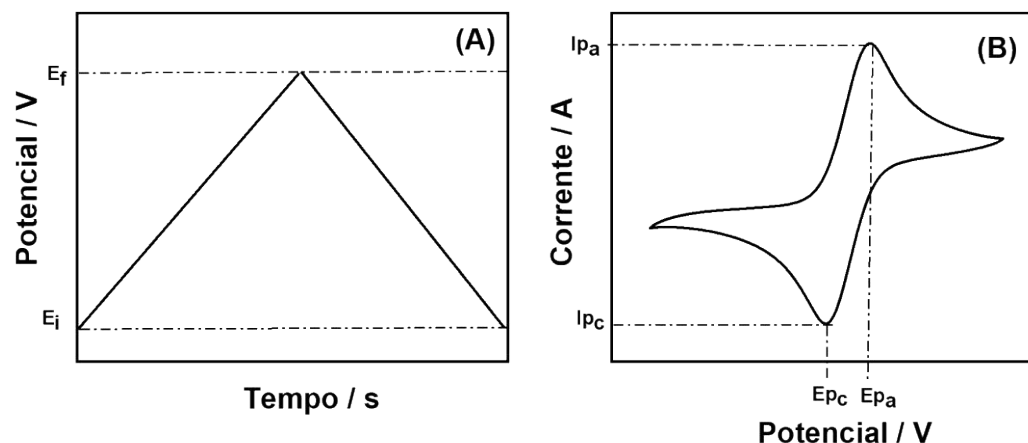
Entre as várias técnicas eletroquímicas, a voltametria se destaca como uma técnica altamente diferenciada que oferece uma visão sobre uma infinidade de fenômenos químicos e físicos. Na voltametria, a força motriz é a diferença de potencial (medida em volts) na interface do eletrodo de trabalho/solução eletrolítica, controlada por uma fonte de alimentação externa denominada potenciostato. A saída de medição na voltametria é a magnitude da corrente elétrica (medida em amperes) que resulta de uma troca interfacial de elétrons entre o eletrodo de trabalho e as espécies presentes na solução eletrolítica. Hoje em dia, a voltametria é reconhecida como uma das técnicas instrumentais mais baratas, que se tornam ainda mais acessíveis através de avanços recentes no desenvolvimento de mini-potenciostatos (Gulaboski & Mirceski, 2023).

### 1.5.1 Voltametria cíclica (CV)

A CV é uma técnica usada para determinar a natureza das reações redox que ocorrem em solução. Embora não seja tão sensível quanto às técnicas voltamétricas de pulso, a CV fornece informações sobre mecanismos de oxidação/redução, determinação de potenciais de pico, transferência de elétrons e cinética de transferência de elétrons. A forma de onda para CV é linear, em que o potencial é continuamente modificado em função do tempo (Chen & Shah, 2013).

A CV consiste em uma varredura linear de um potencial inicial ( $E_i$ ) até um potencial de reversão ( $E_f$ ), em que o sentido da varredura de potencial é revertido em direção a  $E_i$ , usualmente mantendo-se a velocidade de varredura constante. Dessa forma, a corrente flui pelo sistema nas direções  $E_i \rightarrow E_f$  e  $E_f \rightarrow E_i$  e pode ser apresentada em função do potencial (corrente *versus* potencial) e o diagrama resultante é denominado de voltamograma cíclico. Na CV há também a possibilidade de  $E_i$  ser distinto do potencial de término (Fatibello-Filho et al., 2022). A Figura 1, apresenta a forma de onda para CV em função do tempo, e um exemplo de perfil voltamétrico para um analito que possui processos de oxidação e redução.

**Figura 1:** (A) Forma de onda da CV em função do tempo e (B) Voltamograma para um sistema reversível, demonstrando as correntes anódicas e catódicas.



**Fonte:** A autora

### 1.5.2 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

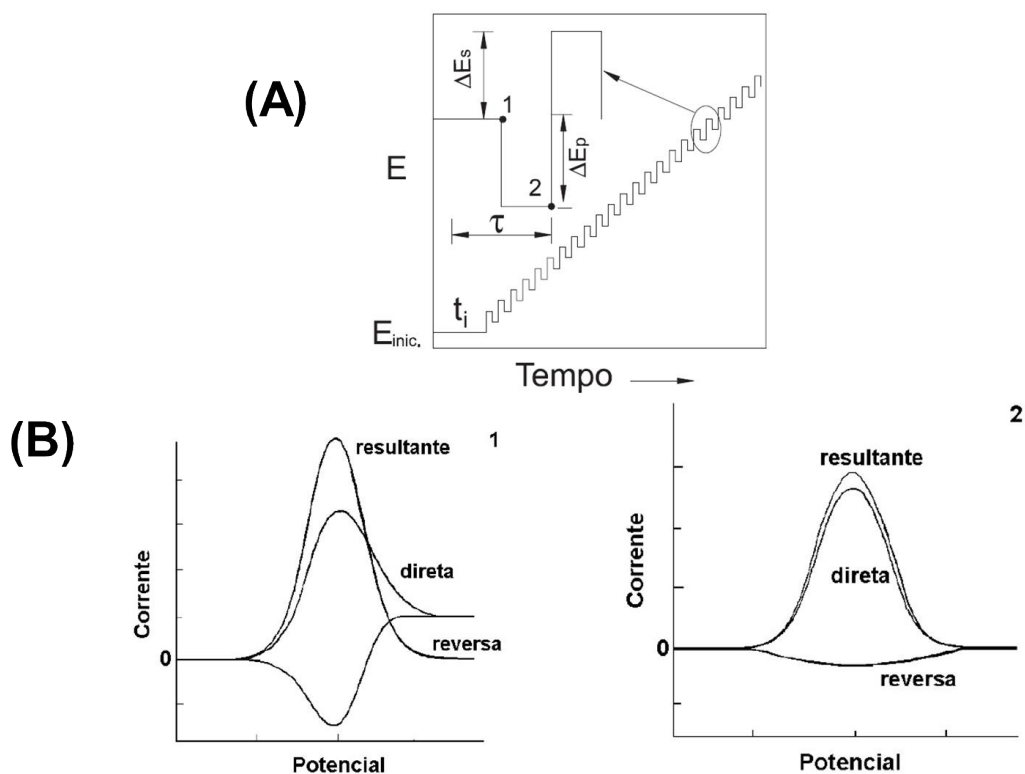
O desenvolvimento de técnicas voltamétricas de pulso foi impulsionado pela observação de que, através da modulação da função tempo-potencial de maneira pulsada durante a voltametria, pode-se reduzir significativamente o chamado efeito “não-Faradaico”, também denominado como “capacitivo” ou “carregamento”. As técnicas de pulso baseiam-se na exploração das taxas de decaimento contrastantes das correntes capacitivas e faradaicas quando submetidas a etapas de potenciais (Gulaboski & Mirceski, 2023).

A SWV, inventada por Ramaley e Krause-Jr em 1969, é uma técnica eletroquímica poderosa e adequada para aplicação analítica, estudo mecanístico de processos de eletrodos e medições eletrocinéticas (BARD & FAULKNER, 1980; Mirceski et al., 2013; Souza et al., 2003). A SWV é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis, e os limites de detecção obtidos com a técnica podem ser comparados àqueles das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (Chen & Shah, 2013; Souza et al., 2004).

Na SWV, a modulação do potencial compreende uma rampa de potencial em formato de escada combinada com pulsos de potencial em formato quadrado (Valentin Mirceski & Rubin Gulaboski, 2014), como é apresentado na Figura 2A. Geralmente é definida usando uma combinação de altura de pulso (amplitude,  $a$ ), incremento de potencial  $\Delta E$  e duração do pulso  $\tau$ , e a frequência de aplicação dos pulsos  $f$  é dada por  $(1/\tau)$  (Guziejewski, 2019; Souza et al., 2003). A velocidade de varredura do experimento

voltamétrico por SWV é definida como  $v = f \Delta E$  (Souza et al., 2003; Valentin Mirceski & Rubin Gulaboski, 2014). As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e diminuição de correntes capacitivas. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox estudado, como apresentado na Figura 2B, em (1) para um sistema reversível e (2) para um sistema irreversível (Chen & Shah, 2013; Souza et al., 2004).

**Figura 2:** (A) Forma de aplicação de potencial na SWV e (B) Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada para os processos redox (1) reversível e (2) irreversível.



Fonte: Adaptado de (Souza et al., 2003)

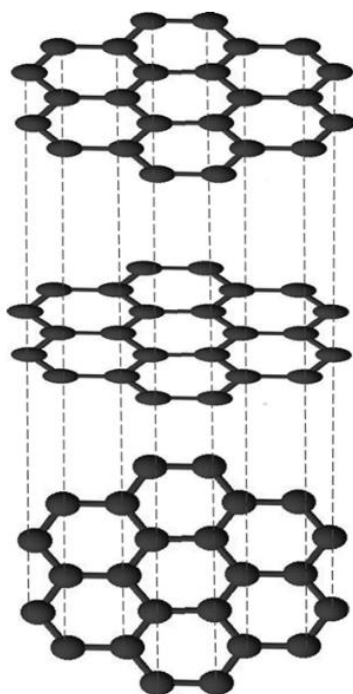
## 1.6 Sensores eletroquímicos a base de carbono grafite

Materiais à base de carbono desempenham um papel importante na ciência e tecnologia atuais (Ferrari, 2007). Podem ser classificados quanto a suas dimensões, como os de dimensão 0, como fulerenos, nano diamante, nanopartículas condutoras de negro de fumo, unidimensionais como os

nanotubos de carbono, bidimensionais como o grafeno e materiais de carbono tridimensionais, como diamante e grafite. (Gan & Hu, 2011). A espectroscopia Raman é uma das ferramentas mais poderosas para o estudo de materiais carbonáceos, especialmente materiais de carbono  $sp^2$  ou próximos a  $sp^2$ , como grafite, nanotubos de carbono e grafeno (Zólyomi et al., 2011).

A estrutura do grafite, ilustrada na Figura 3, é uma rede hexagonal de carbonos. As folhas de grafite podem ser vistas como enormes macromoléculas aromáticas nas quais a ligação entre átomos de carbono envolve orbitais hibridizados  $sp^2$  (Ebert, 1976), em que suas camadas aromáticas planares têm a espessura de um átomo (Beyssac & Rumble, 2014). Eletrodos à base de carbono grafite têm recebido grande atenção devido ao seu carbono hibridizado  $sp^2$ , que fornece boa estabilidade química, condutividade, alta sensibilidade, menor corrente de fundo, ampla janela de potencial e facilidade de preparação (McCreery, 2008).

**Figura 3:** Estrutura molecular do grafite.



**Fonte:** A autora

### 1.7 Tecnologia de impressão 3D

A tecnologia de impressão 3D é um processo de impressão em três dimensões (3D), no qual um objeto é construído tridimensionalmente adicionando sucessivas camadas do material termoplástico a

partir de projetos auxiliados por computador (CAD) (Nadagouda et al., 2020; D. P. Rocha, Ataíde, et al., 2021). Essa tecnologia oferece vantagens como velocidade, flexibilidade, sustentabilidade, redução de riscos e acessibilidade, além de permitir o desenvolvimento de dispositivos mais personalizáveis e estruturas complexas (Nadagouda et al., 2020), geração reduzida de resíduos e facilidade de reprodução em larga escala (Fagundes et al., 2022). Pequenas quantidades podem ser impressas a um custo relativamente baixo usando métodos simples, como a modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês Fused Deposition Modeling) (Nadagouda et al., 2020).

Dentre as técnicas mais utilizadas na impressão de dispositivos 3D, se destaca a técnica de impressão FDM, que vêm sendo aplicada na fabricação de dispositivos em diversas áreas como a biomédica, aeroespacial, eletrônica, automotiva, reparação ambiental, processos químicos, química analítica, entre outras (Fagundes et al., 2022), principalmente devido à sua simplicidade. Criada por Scott Crum em 1989, a FDM utiliza materiais termoplásticos que são aquecidos e extrusados a partir de um bocal para serem depositados em camadas (Abdalla & Patel, 2021).

No processo de impressão 3D de um objeto, é necessário primeiro fazer um modelo em um software. O modelo 3D do objeto é criado e convertido em um formato de arquivo STL (*STereoLithography*) adequado para salvar as informações e que pode ser usado em qualquer impressora 3D. Este formato de arquivo divide o modelo em pequenas seções triangulares, cada uma com um conjunto de coordenadas. Posteriormente, o arquivo é carregado junto com a impressora, e convertido em outro arquivo codificado, chamado de GCode, através de um processo conhecido como “fatiar” este modelo de um formato 3D em múltiplas seções transversais 2D, que quando colocadas uma acima da outra resultará no objeto 3D escolhido. O formato GCode é a forma como uma impressora 3D interpreta os comandos de posicionamento e liberação de material para a impressão de objetos em 3D (Abdalla & Patel, 2021).

### 1.7.1 Filamentos para a impressão 3D

Os filamentos têm propriedades físicas, químicas e mecânicas muito diferentes de acordo com as características de seu precursor polimérico (Carrasco-Correa et al., 2021; A. L. Silva et al., 2021). Além disso, a viscosidade e a rigidez são requisitos importantes no uso de filamento de polímero para atingir pressão de extrusão suficiente e manter a continuidade do fio extrusado (Ataíde et al., 2021; Singamneni et al., 2019; Trivedi et al., 2023). Os filamentos termoplásticos devem ser fundidos antes do processo de

deposição por se tratar de um processo de controle térmico, apresentando assim uma limitação desta tecnologia no que diz respeito aos materiais que podem ser processados (Fagundes et al., 2022).

Entre os polímeros termoplásticos, o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) são os mais populares e mais utilizados na impressão 3D FDM (Fagundes et al., 2022). Embora o ABS seja atualmente um dos materiais mais comuns na impressão 3D, é visto como insustentável por ser feito à base de petróleo (Nadagouda et al., 2020). O uso de biopolímeros (biodegradáveis e obtidos de fontes renováveis), como o ácido polilático (PLA), representa uma vantagem adicional considerando processos sustentáveis. Outro ponto importante, é que o processo de impressão usando PLA acontece em temperaturas de impressão relativamente baixas de 180 a 230°C (A. L. Silva et al., 2021).

Além dos numerosos polímeros que podem ser utilizados no processo FDM, alguns grupos de pesquisa estão desenvolvendo filamentos em laboratório produzindo compósitos a base de materiais poliméricos e condutores, com objetivo de aprimorar as propriedades do material para diferentes aplicações (Fagundes et al., 2022). Compósitos são uma classe de materiais que consistem em uma mistura de dois ou mais componentes presentes como fases separadas e são combinados para melhorar uma determinada propriedade de cada componente individual (Ezquerro et al., 2001). Portanto, muitos estudos ainda precisam ser realizados para desenvolver materiais para a produção de filamentos com as propriedades necessárias para uma aplicação específica (Fagundes et al., 2022).

### 1.7.2 Sensores impressos em 3D a partir de filamentos condutores

Sensores eletroquímicos impressos em 3D tornaram-se altamente populares na química analítica desde 2012 (Abdalla & Patel, 2021). A fabricação de sensores eletroquímicos 3D requer o uso de um filamento condutor, ou seja, uma mistura de um polímero termoplástico e um material condutor (D. P. Rocha, Ataíde, et al., 2021). Geralmente, os sensores fabricados por impressão 3D, contém excesso de matriz polimérica que pode resultar em locais condutores inacessíveis na sua interface, apresentando baixa condutividade elétrica levando a baixo desempenho em aplicações eletroanalíticas, evidenciado pela alta separação pico a pico e baixas correntes de pico em voltamogramas cíclicos de espécies redox reversíveis. Para melhorar a performance eletroquímica desses materiais é realizada a aplicação de diferentes procedimentos de tratamento de superfície, os mais utilizados fazem uso de solvente, degradação enzimática, tratamento eletroquímico, e de tratamento químico/eletroquímico; que removem o material não condutor da superfície dos sensores proporcionando maior exposição das partículas condutoras (D. P. Rocha et al., 2020; Veloso et al., 2023).

Na literatura, a maioria dos trabalhos utiliza o Black Magic® (filamento de PLA e grafeno, que não se encontra mais disponível comercialmente) ou Proto-Pasta® (filamento de PLA e negro de fumo (CB)), esses filamentos possuem alta carga do material termoplástico. Nos últimos anos, tem aumentado a produção em laboratório de filamentos condutores, com o objetivo de melhorar suas propriedades elétricas e que não precisem de pós-tratamentos químicos e/ou eletroquímicos como os citados anteriormente (D. P. Rocha, Rocha, et al., 2021).

Recentemente, Stefano e colaboradores (2022) desenvolveram um protocolo simples para a produção de um novo filamento condutor contendo grafite dentro da matriz polimérica do PLA. Esse filamento compatível com a tecnologia de impressão 3D, não precisava de nenhum procedimento de ativação de superfície, que é frequentemente aplicado quando o filamento condutor comercial é usado para fabricar eletrodos por impressão 3D. Esse filamento, até o momento, já foi utilizado para a construção de sensores para a detecção de ácido úrico, dopamina e biomarcadores do SARS-CoV-2 (Stefano et al., 2022), tetraciclina (Lopes et al., 2023), ciprofloxacina (Lisboa, de Faria, de Oliveira, Oliveira, Matos, et al., 2023), amoxicilina e paracetamol (Lisboa, de Faria, de Oliveira, Oliveira, de Souza, et al., 2023), atorvastatina (de Faria et al., 2023), e TNT (Siqueira et al., 2023), sendo esse último a publicação de resultados obtidos nesta dissertação.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver um método de detecção e de quantificação do explosivo 2,4,6-trinitrotolueno usando um sensor eletroquímico de grafite e PLA impresso em 3D.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Síntese e fabricação de eletrodos de grafite e PLA por impressão 3D
- Caracterização e avaliação da superfície dos eletrodos obtidos
- Análise do comportamento eletroquímico do TNT frente aos eletrodos
- Aplicação em amostras de água naturais



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e produtos químicos

Todas as soluções aquosas deste trabalho foram preparadas com água deionizada de alta pureza com resistividade de 18 M $\Omega$  cm obtida de um sistema de purificação de água Milli Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Na Tabela 2 estão descritos todos os reagentes utilizados na realização dos experimentos, bem como suas respectivas procedências.

**Tabela 2:** Lista de reagentes e suas respectivas procedências.

Reagente	Fórmula Química	Pureza Química	Procedência
Ácido clorídrico	HCl	37% m/v	Synth (Diadema, Brasil)
Cafeína	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99% m/m	Synth (Diadema, Brasil)
Paracetamol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	99% m/m	Synth (Diadema, Brasil)
Nitrobenzeno (NB)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	98% m/m	Synth (Diadema, Brasil)
Acetonitrila	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	99,8% v/v	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	70% v/v	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	98% m/v	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85% m/v	Labsynth (São Paulo, Brasil)
Ferrocianeto de potássio	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> FeK <sub>4</sub>	99% m/m	Labsynth (São Paulo, Brasil)
Ferricianeto de potássio	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> FeK <sub>3</sub>	99% m/m	Labsynth (São Paulo, Brasil)
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	99,8% m/m	AppliChem Panreac (Barcelona, Espanha)
Hidróxido de sódio	NaOH	98 % m/m	AppliChem Panreac (Barcelona, Espanha)
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,5% v/v	Sciavicco® (Minas Gerais, Brasil)
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	95% v/v	EasyPath Diagnostics (São Paulo, Brasil)
Cloreto de potássio	KCl	98% m/m	Dinâmica® (São Paulo, Brasil)
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	99,8% v/v	Dinâmica® (São Paulo, Brasil)

Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)	$C_{15}H_{34}BrN$	98% m/m	Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, EUA)
D-glicose	$C_6H_{12}O_6$	99,5% m/m	Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, EUA)

Soluções padrão monoelementar ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) para espectrometria atômica de cobre e ferro em 5% de ácido nítrico foram adquiridas da SpecSol (Brasil). Soluções em acetonitrila de  $100,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  ácido pícrico (PA) e  $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  de 2,4-dinitrotolueno (DNT) foram obtidas da Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, EUA) e Cerillant® (Round Rock, Texas, EUA), respectivamente.

Aspirina (ácido acetilsalicílico-AAS) e um adoçante à base de aspartame foram obtidos em lojas no comércio local. TNT, ciclotrimetilenotrinitramina (RDX) e tetranitrato de pentaeritritol (PETN) (> 96%) foram cedidos pela Polícia Federal (Uberlândia, Brasil), e suas soluções estoque ( $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foram preparadas pela dissolução de seus respectivos sólidos em acetonitrila. Para a detecção eletroquímica de TNT, uma solução padrão de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada diluindo-se uma alíquota da solução estoque inicial em eletrólito suporte. Todos os outros produtos químicos estavam disponíveis comercialmente e foram usados sem purificação adicional.

Para o estudo de seletividade,  $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT foi determinado na presença da mesma concentração de interferentes potenciais (RDX, PETN, PA, NB, DNT, DTAB, paracetamol, cafeína, AAS, D-Glucose, alguns íons metálicos como ferro(III) e cobre(II)), e adoçante à base de aspartame, para avaliar o efeito de interferência na resposta do TNT. Somente, na presença de adoçante à base de aspartame, o TNT foi determinado na proporção de 2:1 em concentração, pois em maiores concentrações do adoçante a solução eletrolítica ficava turva. A solução de AAS foi preparada a partir de um comprimido contendo 500 mg do composto, e a solução de adoçante à base de aspartame foi preparada usando um adoçante dietético líquido. Todas as soluções foram diluídas em célula eletroquímica antes das medições, para obter as concentrações indicadas anteriormente.

Soluções tampão de Britton-Robinson (BR) ( $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram preparadas misturando  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de ácidos acético, bórico e fosfórico. O ajuste dos valores de pH na faixa de 2,0 a 10,0 foi realizado com solução de NaOH ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

As pastilhas de PLA puro (sem pigmentos ou corantes) usadas para fabricar os filamentos compósitos foram adquiridas da 3DLAB (Minas Gerais, Brasil), e o pó de grafite ( $< 20 \mu\text{m}$ ) foi obtido da Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemanha). Filamentos de Polietileno Tereftalato Glicol (PETG) obtidos da

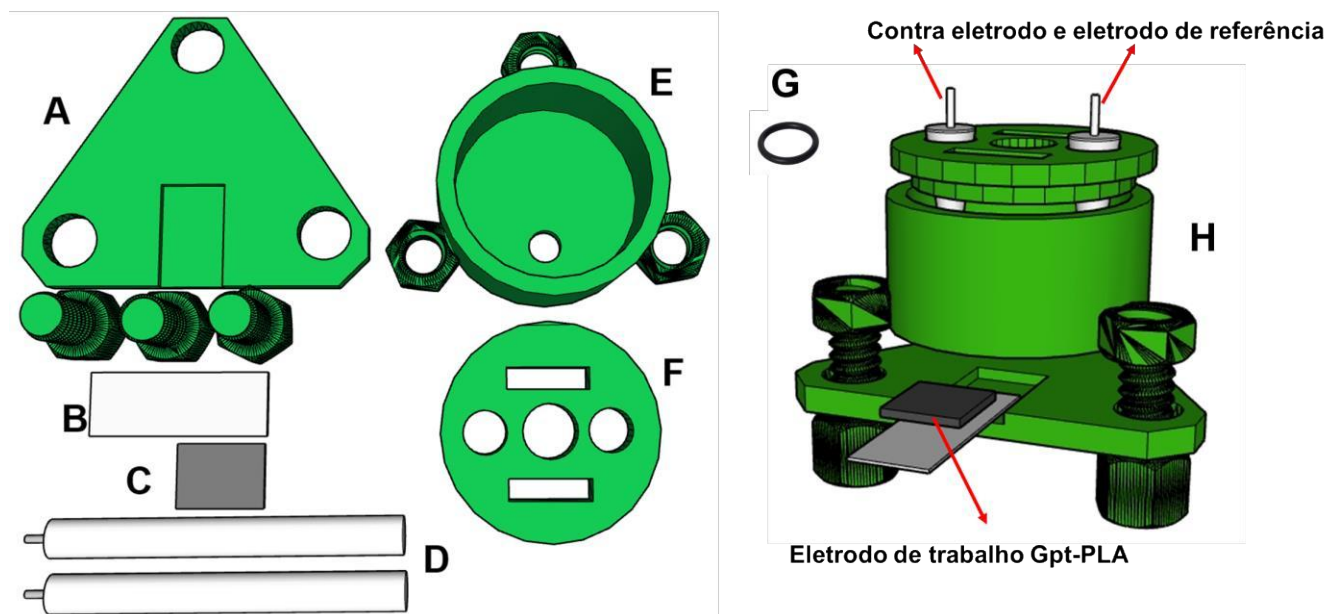
GTMax 3D (São Paulo, Brasil) foram utilizados para fabricar a célula eletroquímica utilizada neste trabalho.

### 3.2 Instrumentação e medições eletroquímicas

A técnica de impressão 3D FDM foi usada para imprimir os eletrodos de trabalho e as células eletroquímicas. Uma impressora Flashforge Dreamer NX 3D (São Paulo, Brasil) foi utilizada para fabricar os eletrodos de trabalho. Uma impressora GTMax 3D (São Paulo, Brasil) foi usada para imprimir as células eletroquímicas. Para a extrusão dos compósitos obtidos neste trabalho, foi utilizada a extrusora Filmaq3D® (Curitiba, Brasil).

Uma célula eletroquímica impressa em 3D (volume de 10 mL) foi usada em todas as medições voltamétricas de TNT. A célula eletroquímica de PETG impressa em 3D possuía uma tampa arredondada com dois espaços circulares nos quais foram posicionados um fio de platina (contra eletrodo) e o eletrodo de referência (Ag|AgCl|KCl(sat.)). Após um simples polimento mecânico com diferentes lixas úmidas (obtidas de lojas locais) (44,30 e 12,6  $\mu\text{m}$ , respectivamente) por 30 s cada, o eletrodo de trabalho (Gpt-PLA) foi posicionado na parte inferior da célula e um anel de vedação de borracha (Oring) de diâmetro interno de 0,54 cm e área interna de 0,229  $\text{cm}^2$ , foi utilizado para evitar vazamentos no sistema. Além disso, uma placa de aço foi acoplada ao eletrodo de trabalho para melhorar o contato elétrico. A Figura 4 mostra os componentes da célula eletroquímica: (A) tampa inferior e parafusos; (B) chapa de aço; (C) Eletrodo de trabalho Gpt-PLA; (D) contra eletrodo e eletrodo de referência; (E) corpo da célula; (F) tampa superior, (G) Oring e (H) célula eletroquímica montada. Mais informações sobre design da célula podem ser encontradas em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa (Cardoso et al., 2018; Castro et al., 2019).

**Figura 4:** Imagens dos componentes da célula eletroquímica impressa em 3D: **(A)** tampa inferior e três parafusos; **(B)** chapa de aço; **(C)** eletrodo de trabalho Gpt-PLA; **(D)** contra eletrodo e eletrodo de referência; **(E)** corpo da célula; **(F)** tampa superior; **(G)** Oring e **(H)** célula eletroquímica montada



**Fonte:** A autora

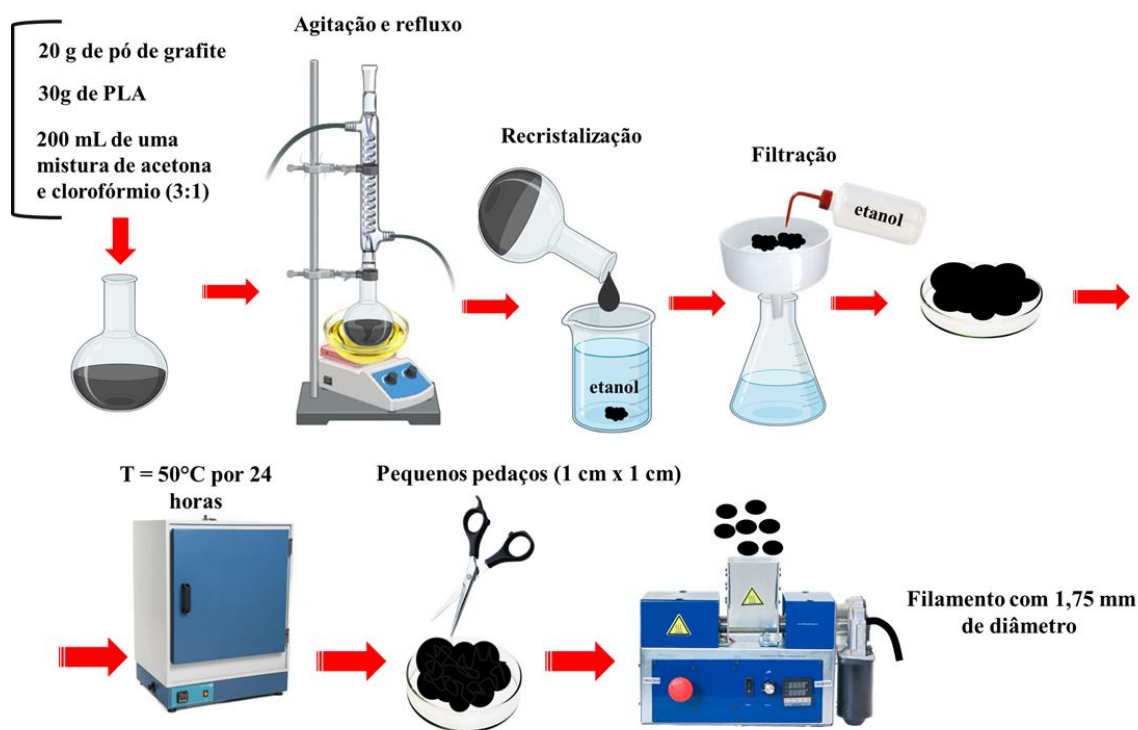
As medições por CV e SWV foram realizadas em temperatura ambiente e sem remoção de oxigênio, usando um  $\mu$ -AUTOLAB tipo III ou um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N (Metrohm Autolab BV, Utrecht, Holanda) conectado a um microcomputador e controlado pelo software NOVA 2.1.4. Os resultados eletroquímicos obtidos por SWV foram apresentados após a correção da linha de base realizada pelo software potenciostato (*moving average model*, nível 2).

Os voltamogramas cíclicos com subtração do branco foram obtidos utilizando o Origin<sup>®</sup> 9, em que as correntes do voltamogramas para a adição do TNT em célula eletroquímica foram descontadas das correntes do eletrólito de suporte (branco). Para a determinação de TNT por SWV, alguns de seus parâmetros, como amplitude (10 a 100 mV), incremento de potencial (1 a 8 mV) e frequência (10 a 50 Hz), foram adequadamente otimizados (modo univariado;  $n = 3$ ) usando  $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de solução aquosa de ácido clorídrico (pH 2,00) como eletrólito suporte. Os melhores parâmetros foram selecionados com base no maior sinal analítico, precisão e formato do pico.

### 3.3 Fabricação de eletrodos Gpt-PLA

Os eletrodos Gpt-PLA foram produzidos usando filamentos sintetizados de acordo com o procedimento descrito por Stefano *et al.* (2022), representado na Figura 5. Resumidamente, 20 g de pó de grafite e 30 g de PLA foram dispersos em 200 mL de uma mistura de acetona e clorofórmio (3:1) sob agitação e refluxo (cerca de 70°C) por 3 horas. Posteriormente, o material obtido foi recristalizado em etanol, filtrado e seco em estufa a 50°C por 24 horas. Em seguida, o composto Gpt/PLA foi cortado em pequenos pedaços (1 cm x 1 cm) e extrusado, obtendo-se um filamento de aproximadamente 1,75 mm de diâmetro e 8,28 m de comprimento.

**Figura 5:** Processo de síntese e fabricação do filamento à base de grafite e PLA.

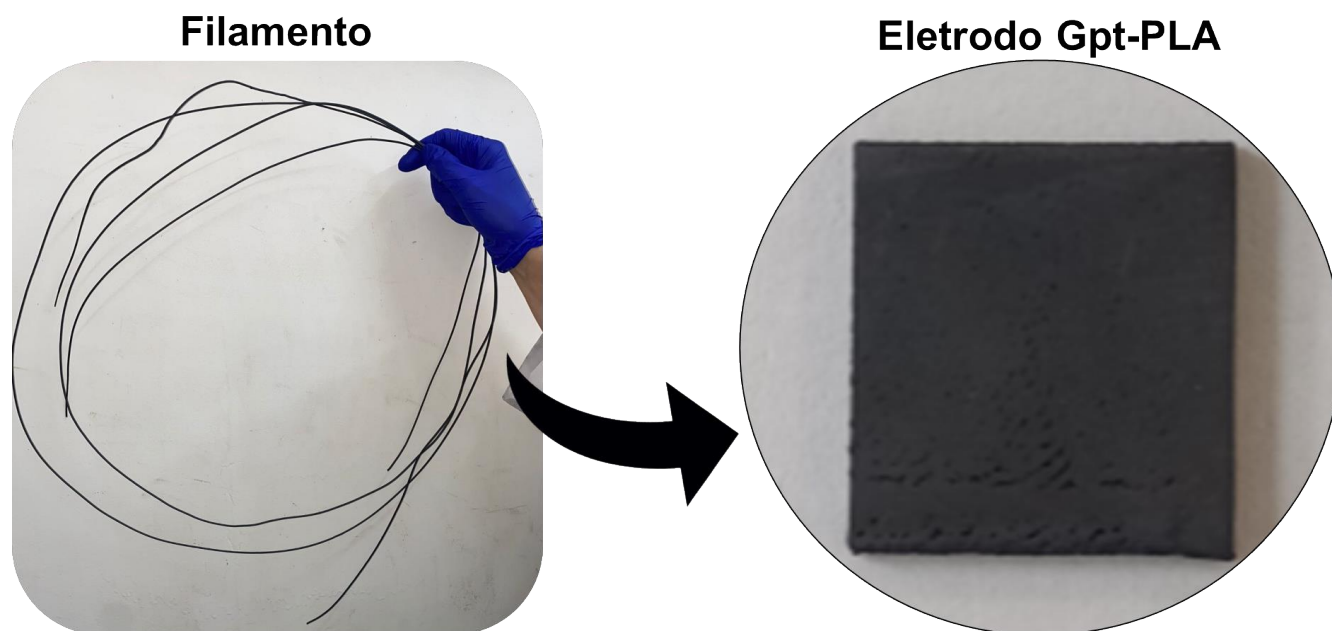


**Fonte:** Adaptado de (Stefano *et al.*, 2022).

O filamento obtido foi usado para imprimir o eletrodo de trabalho em formato quadrado (11 mm de comprimento, 11 mm de largura e 2 mm de espessura) usando os parâmetros de impressão recomendados por Rocha e colaboradores (2022) para obter maior taxa de transferência de elétrons (espessura da camada de 0,05 mm, velocidade de impressão de  $30 \text{ mm s}^{-1}$ , densidade de preenchimento de 100%, 2 de perímetro e orientação de impressão vertical), com temperatura da mesa de  $70^{\circ}\text{C}$  e de

extrusão de 220°C, e bocal de 1 mm . Para cada eletrodo foram usados 20 cm de filamento no processo de impressão. As imagens do filamento obtido e do eletrodo Gpt-PLA fabricado por impressão 3D são mostradas na Figura 6.

**Figura 6:** Filamento obtido e eletrodo Gpt-PLA fabricado por impressão 3D.



**Fonte:** A autora

### 3.4 Caracterizações físicas e eletroquímicas

A caracterização do material dos eletrodos foi primeiramente realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. As imagens MEV foram obtidas usando um microscópio Vega 3 (Tescan, República Tcheca) operado a 20 kV. Os espectros Raman foram adquiridos em um Espectrofotômetro LabRam HR Evolution (HORIBA), usando um laser de 532 nm a 50 mW de potência na faixa de 4000 a 240  $\text{cm}^{-1}$ .

As caracterizações por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) dos eletrodos impressos em 3D foram realizadas usando frequência entre 100 kHz e 0,01 Hz com amplitude de 10 mV na presença de 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  e 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KCl, como sonda redox e eletrólito suporte, respectivamente. O circuito equivalente de Randles foi aplicado para ajustar os dados experimentais para adquirir a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) entre a superfície de trabalho do eletrodo impresso

em 3D e a sonda redox. As caracterizações eletroquímicas por CV ocorreram em mesmo eletrólito e sonda redox.

### 3.5 Aplicação analítica em amostras fortificadas

Para avaliar a aplicabilidade do método proposto, experimentos de adição/recuperação foram realizados em amostras de águas ambientais: água de torneira, água de rio não tratada e água de mar. O único preparo de amostra adotado foi adicionar os reagentes químicos necessários para preparar a solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl (pH 2,00) (ou seja, adição de alíquota do HCl concentrado nas amostras para resultar em 0,01 mol L<sup>-1</sup>). A água de torneira foi coletada nas dependências da Universidade Federal de Uberlândia (Uberlândia, Brasil). A água de rio não tratada foi gentilmente cedida pelo Departamento de Água e Esgoto de Uberlândia (Uberlândia, Brasil) e a água de mar foi coletada na Praia da Avenida Litorânea (São Luís, Brasil) na maré alta. As amostras de água de rio e água de mar foram armazenadas em geladeira, e antes de serem usadas nas medições eletroquímicas foram retiradas para atingir temperatura ambiente.

Os valores de recuperação (REC) foram calculados como a relação percentual entre as quantidades recuperadas e adicionadas nas amostras, a partir da **Equação 1**.

$$REC = \frac{[TNT_{rec}]}{[TNT_{ad}]} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Na qual [TNT<sub>rec</sub>] é a concentração de TNT recuperada e [TNT<sub>ad</sub>] trata-se da concentração de TNT adicionada.

### 3.6 Limite de Detecção Quantificação

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados a partir da faixa linear da curva de calibração obtida. Os LOD e LOQ podem ser expressos pelas **Equações 2 e 3**, respectivamente.

$$LOD = \frac{3 \times DP_b}{S} \quad \text{Equação 2}$$

$$LOQ = \frac{10 \times DP_b}{S} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo  $DP_b$  o desvio padrão de dez medições do sinal do branco e  $S$  = Sensibilidade (inclinação da curva de calibração).

### 3.7 Testes repetibilidade e reprodutibilidade

A repetibilidade foi avaliada considerando-se 5 medidas sucessivas realizadas no mesmo eletrólito de suporte, contendo TNT em dois níveis de concentrações diferentes (5,0 e 25,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Para o teste de reprodutibilidade, investigaram-se os valores de correntes de pico para 5,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT, em 3 eletrodos diferentes. Para as correntes de pico avaliadas de ambos estudos, o desvio padrão relativo (RSD, do inglês Relative Standard Deviation) foi calculado de acordo com a **Equação 4**:

$$RSD\% = \frac{DP_x}{\bar{x}} \times 100$$

**Equação 4**

Na qual  $DP_x$  o desvio padrão da concentração encontrada e  $\bar{x}$  = concentração média encontrada para a série de medidas.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

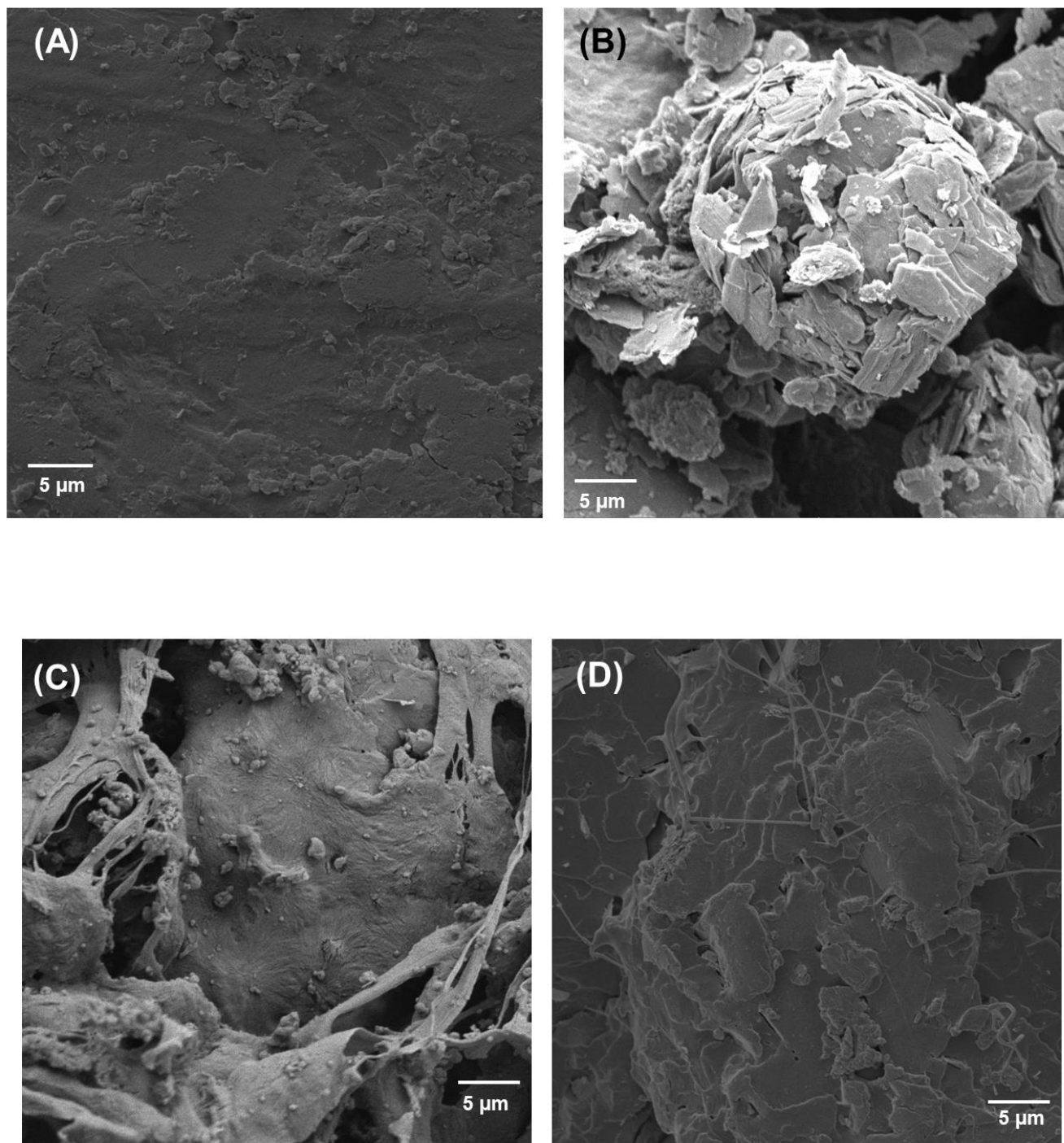
### 4.1 Caracterização da superfície do eletrodo Gpt-PLA

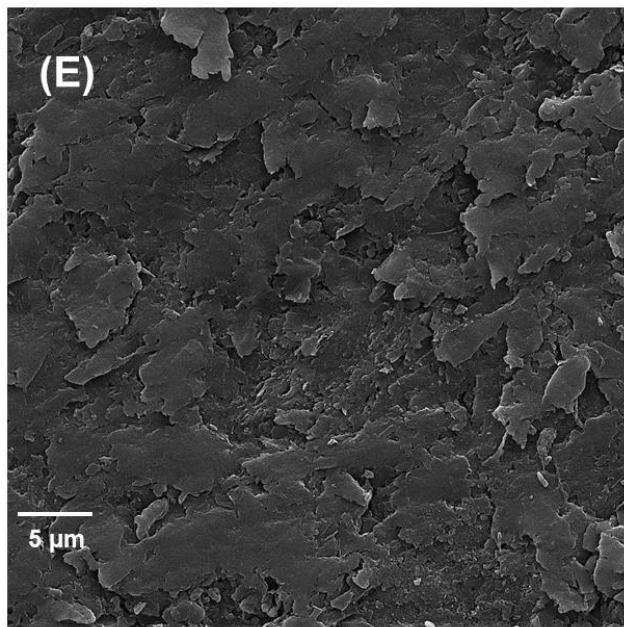
Inicialmente, foi realizada a caracterização morfológica dos eletrodos Gpt-PLA após polimento por MEV (Figura 7E). Além disso, imagens MEV foram obtidas para pastilhas de PLA (Fig. 7A), grafite em pó (Fig. 7B), para o compósito (Fig. 7C) e o filamento (Fig. 7D). A presença de Gpt na matriz polimérica demonstrou ter um efeito significativo na morfologia dos compósitos, filamentos e eletrodos. As imagens MEV revelaram algumas diferenças nas morfologias das amostras analisadas.

Observa-se na Fig. 7A que o PLA exibe uma superfície lisa. Na Fig. 7B os grãos de grafite mostraram ter uma pequena diferença em seus diâmetros, sendo formados por camadas de grafite. A morfologia do compósito Gpt/PLA apresenta uma superfície fibrosa em comparação com o PLA puro e algumas juntas e protuberâncias na superfície desses compósitos, sugerindo que as partículas Gpt foram introduzidas na matriz do PLA, Fig. 7C. Uma superfície mais lisa com a presença de linhas fibrosas, provenientes do PLA, foi obtida no filamento (ver Fig. 7D) o que provavelmente é atribuído a extrusão contínua do compósito. Isso indica que essa mesma superfície se repete por todo o filamento, o que é importante para o posterior processo de impressão dos eletrodos pois, garante que toda a extensão de filamento usado tem características semelhantes.

É possível observar na Fig. 7E uma superfície não uniforme, com a formação de folhas de grafite de formato irregular ao longo da estrutura do eletrodo, o que pode proporcionar melhor desempenho eletroquímico através da interação das espécies-alvo com os sítios ativos. A estrutura obtida do eletrodo impresso em 3D é semelhante à obtida por Stefano et al. (2022).

**Figura 7:**Imagens MEV de **(A)** PLA; **(B)** Gpt; **(C)** Compósito Gpt/PLA; **(D)** Filamento de Gpt/PLA; e **(E)** eletrodo Gpt-PLA pós polimento.





**Fonte:** A autora

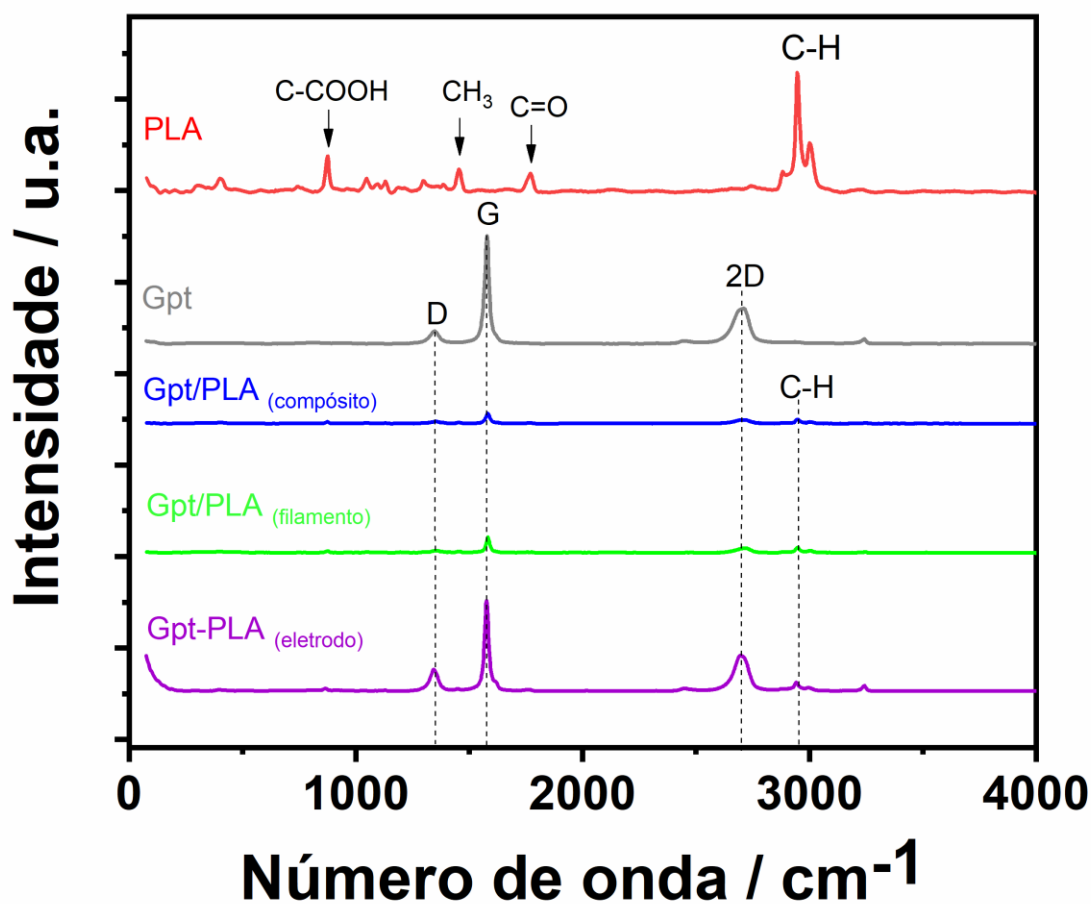
Espectros Raman foram obtidos para o PLA, o Gpt, o compósito Gpt/PLA, o filamento de Gpt/PLA, e para o eletrodo Gpt-PLA pós-polimento (pronto para uso), conforme mostrado na Figura 8. Bandas vibracionais características dos materiais grafíticos, tais como D ( $1337\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1576\text{ cm}^{-1}$ ) e 2D ( $2707\text{ cm}^{-1}$ ), foram obtidas, tanto para o grafite puro (linha preta) quanto para o grafite incorporado ao PLA na síntese (linha azul), no filamento (linha verde) e nos eletrodos fabricados por impressora 3D (linha lilás). A banda G está relacionada à presença de redes de carbono  $\text{sp}^2$ , enquanto a banda D é induzida por defeitos (presença de redes de carbono  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}$  e vacâncias). A banda vibracional 2D também é induzida por desordem e defeitos. A intensidade relativa das bandas D e G ( $I_{(D)}/I_{(G)}$ ) demonstra o nível de defeitos de materiais carbonáceos, e para o eletrodo Gpt-PLA a razão  $I_{(D)}/I_{(G)} = 0,27$  mostra incidência de defeitos estruturais excelente para materiais grafíticos. Em geral, defeitos em materiais grafíticos são importantes para melhorar seu desempenho na detecção eletroquímica, devido à alta anisotropia da força mecânica ou condutividade elétrica entre o plano e direções fora do plano basal do grafite (Pimenta et al., 2007; Reich & Thomsen, 2004; Stefano et al., 2022; Zólyomi et al., 2011).

Ainda de acordo com a Figura 8, o espectro do PLA (linha vermelha) apresentou bandas características observadas em  $2.995\text{ cm}^{-1}$ ,  $2.960\text{ cm}^{-1}$  e  $2.877\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C – H da cadeia do PLA; em  $1442\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser

atribuída à vibração de deformação assimétrica da ligação  $\text{CH}_3$ ; e em  $885\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração de alongamento da ligação  $\text{C} - \text{COO}$  (Gong et al., 2017; Pandelet al., 2020). É possível observar a presença das bandas relacionadas às ligações  $\text{C} - \text{H}$  do PLA, com menor intensidade, nos materiais do compósito, filamento e eletrodos (linhas azul, verde e lilás, respectivamente).

Todos esses resultados permitem concluir que o grafite foi introduzido na matriz polimérica do PLA. Além disso, após fabricação dos eletrodos por impressão 3D, em que ocorre o aquecimento do filamento para produção dos eletrodos, ocorre uma maior exposição do grafite presente no filamento, o que justifica o aumento das bandas vibracionais gráficas do material do eletrodo.

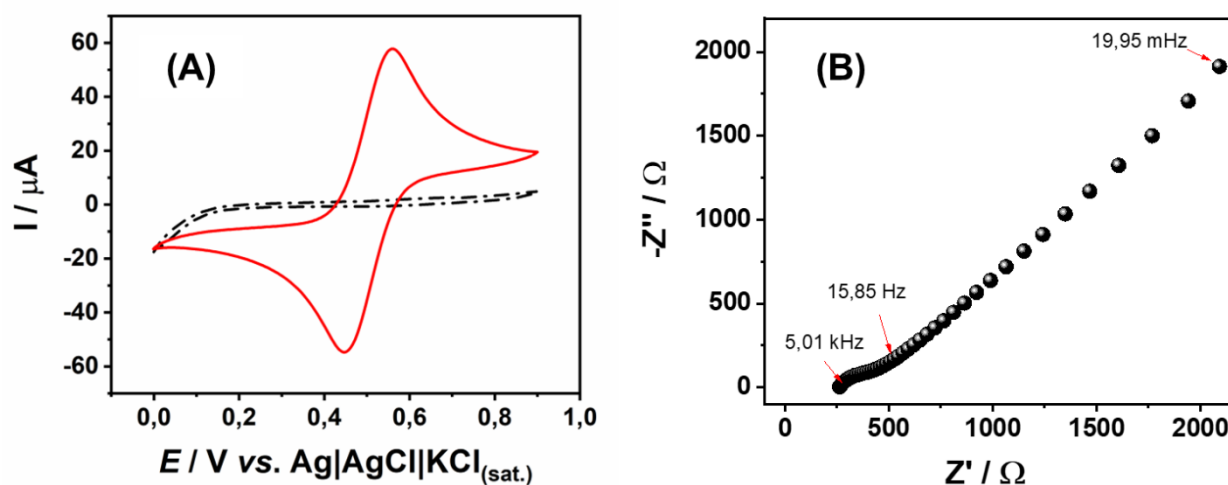
**Figura 8:** Espectro Raman obtido para o PLA; Gpt; Gpt/PLA (compósito); Gpt/PLA (filamento); e eletrodo Gpt-PLA pós polimento.



Fonte: A autora

Voltamogramas cíclicos foram registrados para avaliar o desempenho de Gpt-PLA, usando  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, como sonda redox e eletrólito de suporte, respectivamente (Figura 9A). A relação de corrente ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) próxima da unidade ( $0,92 \pm 0,05$ ) e a separação de potencial entre os picos oxidação e redução ( $\Delta E_p$ ) de  $113 \pm 7 \text{ mV}$  foram obtidas, que indicam condição próxima à condição teórica ( $I_{pa}/I_{pc} = 1$ ,  $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$  a  $20^\circ \text{ C}$  e mesmo número de elétrons e prótons de um sistema eletroquimicamente reversível), porém os  $\Delta E_p$  reportados na literatura para eletrodos fabricados por impressão 3D ou impressos (não convencionais) apresentam valores maiores (Fabri et al., 2023; R. G. Rocha et al., 2022; V. A. O. P. Silva et al., 2020). A superfície de Gpt-PLA também foi investigada por EIS (Fig. 9B), e valor de  $R_{ct}$  ( $154 \pm 4 \Omega$ ) foi obtido. Esses resultados indicam que a plataforma proposta apresenta propriedades eletroquímicas adequadas (presença de sítios ativos, defeitos e superfície com baixa resistência a transferência de carga) para aplicações eletroanalíticas.

**Figura 9:** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  (linha vermelha) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl (linha tracejada preta) (velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $-5 \text{ mV}$ ) e (B) Gráfico de Nyquist dos espectros de impedância a  $+0,5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$ ) na presença de  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  em solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As medições ( $n=3$ ) de um eletrodo Gpt-PLA por EIS foram realizadas em uma faixa de frequência de  $100 \text{ kHz}$  a  $0,01 \text{ Hz}$  com amplitude de  $10 \text{ mV}$



Fonte: A autora

## 4.2 Estudo do comportamento eletroquímico do TNT no eletrodo Gpt-PLA

O comportamento eletroquímico do TNT no eletrodo Gpt-PLA impresso em 3D foi investigado na faixa de potencial de -0,8 a 1,0 V (*vs.* Ag|AgCl|KCl(sat.)), iniciando a varredura em 0,0 V em direção ao potencial negativo (Figura 10A, linha vermelha), por meio da CV. Pode-se observar que o TNT exibiu três picos de redução, R1, R2 e R3, em torno de -0,23, -0,36 e -0,54 V (*vs.* Ag|AgCl|KCl(sat.)), respectivamente, e um par redox (O1 e R4) entre +0,1 e +0,6 V (*vs.* Ag|AgCl|KCl(sat.)). O eletrodo na ausência de TNT (Figura 10A, linha preta) não apresentou nenhuma resposta eletroquímica, além da redução de oxigênio em -0,6 V (*vs.* Ag|AgCl|KCl(sat.)).

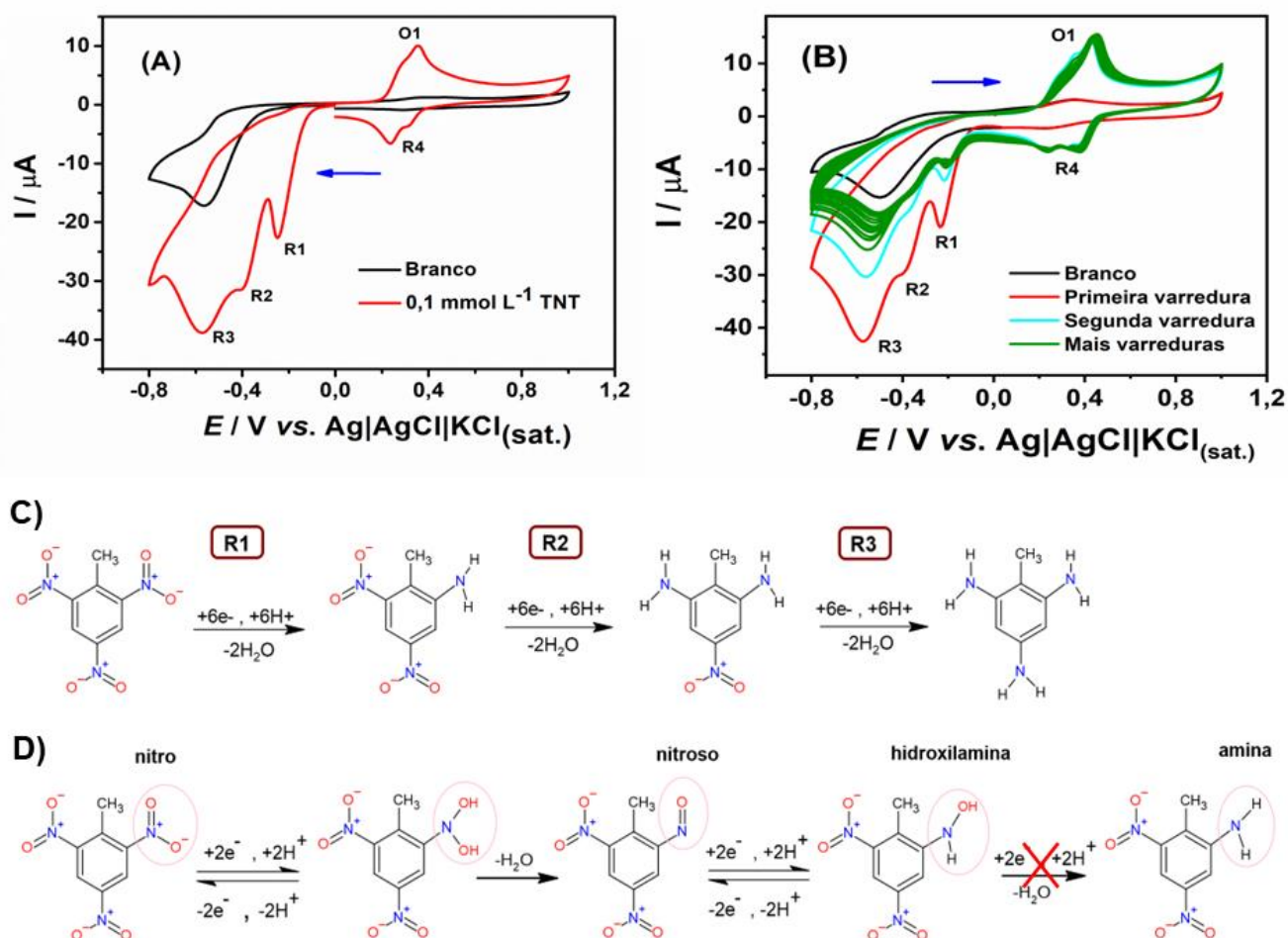
Na Figura 10B, foi realizado um estudo para investigar a origem dos processos observados entre +0,1 e +0,6 V. Este experimento consistiu em varreduras consecutivas (n=13), sem nenhuma etapa de agitação do eletrólito suporte (contendo TNT) entre as medições. Vale ressaltar que o par redox (O1 e R4) entre +0,1 e +0,6 V é estritamente dependente dos processos de redução; quando o eletrodo foi varrido de 0,0 V em direção ao potencial positivo (Figura 10B, linha vermelha), nenhum pico de oxidação é perceptível, conforme relatado na literatura (Castro et al., 2018; Dettlaff et al., 2020; A. P. Lima et al., 2019). Somente no segundo ciclo (Figura 10B, linha ciano) após realizar as etapas de redução, o par redox aparece.

De acordo com Chua et al. (Chua et al., 2012), a redução eletroquímica dos três grupos nitro no TNT é caracterizada por três picos de redução nos CVs. O processo de redução ocorre em três etapas de seis elétrons cada (conforme mostrado na Figura 10C), correspondendo à redução sucessiva dos três grupos nitro da molécula de TNT a hidroxilamina, seguida de uma nova redução a um grupo amina (conforme mostrado na Figura 10D, o processo de redução de um grupo nitro).

De acordo com o comportamento do par redox obtido, o pico O1 na Fig. 10B corresponde à oxidação de espécies de hidroxilamina (R-NHOH) formadas quando o potencial é varrido na direção catódica (Alizadeh et al., 2010). O pico R4 refere-se à redução do grupo nitroso (R-NO), originado pela oxidação da hidroxilamina, na superfície do eletrodo Gpt-PLA. Assim, o par redox obtido trata-se do processo redox R-NO/R-NHOH de porções formadas na redução do TNT. Quando medidas sucessivas foram realizadas (n=13), as correntes de pico de O1 e R4 permaneceram constantes, demonstrando que não há efeito de adsorção do par redox R-NO/R-NHOH na superfície do Gpt-PLA, uma vez que não ocorre a redução da hidroxilamina para amina, evidenciada pelo símbolo X no processo de redução da Figura 10D. Isso está de acordo com resultados relatados anteriormente na literatura (Hilmi et al., 1999; You et al., 1997). Considerando o comportamento eletroquímico do TNT na superfície Gpt-PLA, os

estudos posteriores foram focados nos processos de redução do TNT. As condições voltamétricas foram otimizadas para obter maiores correntes e melhor resolução.

**Figura 10:** (A) Voltamogramas cíclicos registrados na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT usando solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00) como eletrólito de suporte e (B) Voltamogramas cíclicos obtidos para a branco (linha preta), e primeira (linha vermelha), segunda (azul claro) e demais varreduras ( $n = 13$ ) (linhas verde), na presença de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições da CV: velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ . Redução do TNT em solução aquosa para (C) três grupos nitro na sequência mais provável e (D) uma porção nitro (o X no último processo de redução indica que para o par redox obtido não houve formação da amina).

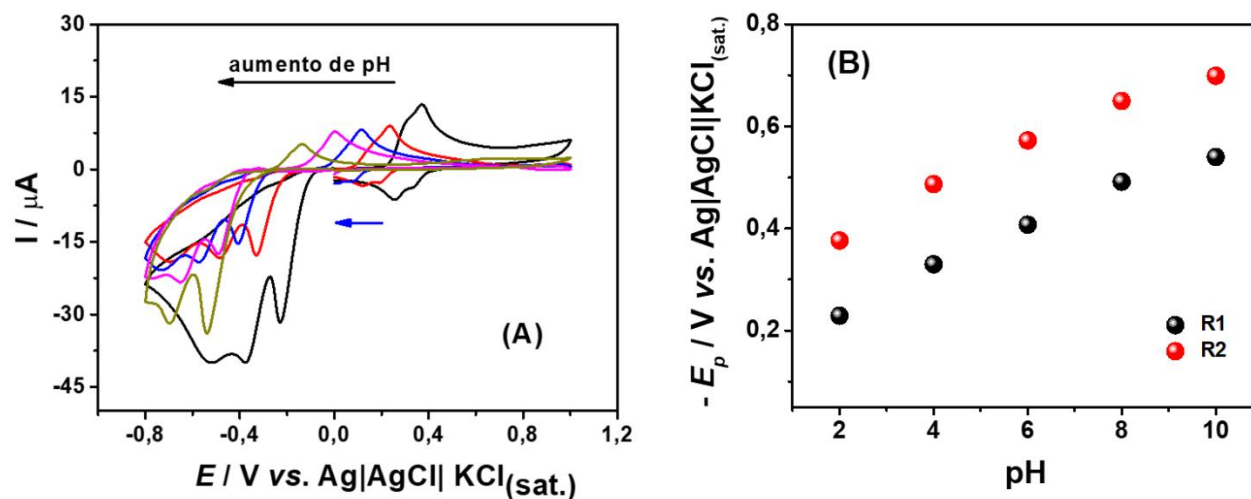


Fonte: A autora



A influência do pH do eletrólito suporte na redução eletroquímica do TNT foi avaliada usando tampão 0,12 mol L<sup>-1</sup> BR com valores de pH variando de 2,0 a 10,0. A Figura 11A mostra que à medida que o meio se torna alcalino, potenciais mais negativos são necessários para as etapas de redução, sugerindo processos energeticamente mais difíceis, pois há o consumo de H<sup>+</sup> e produção de mais espécies OH<sup>-</sup>. Além disso, em valores de pH superiores a 6,0, a resolução do último pico de redução (em torno de -0,72 V) é afetada. Considerando que em pH 2,0 foram atingidos picos mais bem definidos, este valor foi escolhido como a condição ótima para os estudos eletroquímicos posteriores. Além disso, foram obtidas relações lineares entre os potenciais de pico e o pH, cujos valores de inclinação de 44,1 e 47,4 mV pH<sup>-1</sup> foram encontrados, os quais são relativamente próximos do valor teórico 59,2 mV pH<sup>-1</sup> sugerindo os mesmos números de elétrons e prótons para o processo R1 e processos de redução de R2 (Figura 11B).

**Figura 11:** (A) Voltamogramas cíclicos, subtraídos do branco, para a presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> TNT em solução tampão 0,12 mol L<sup>-1</sup> BR (pH = 2,0 a 10,0) usando o eletrodo Gpt-PLA, e (B) correlação entre os potenciais de pico (E<sub>p</sub>) e pH. Condições da CV: velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup> e incremento de potencial: -5 mV.

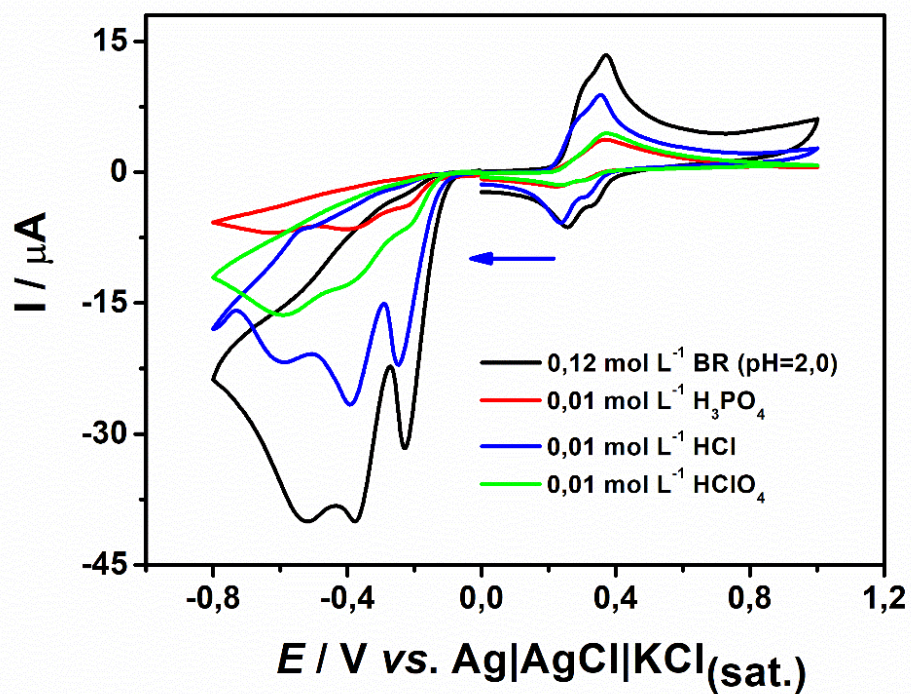


Fonte: A autora



A composição do eletrólito suporte também foi um parâmetro avaliado na resposta eletroquímica do TNT (Fig. 12). Para isso, foram utilizadas como eletrólitos suporte as seguintes soluções: 0,12 mol L<sup>-1</sup> de tampão BR; 0,01 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub>, todas em pH 2,0. Os resultados mostram que em todos os eletrólitos avaliados há a presença dos picos referentes às reduções do TNT. Pode-se apontar que a melhor resolução dos picos de redução do TNT foi obtida quando 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl foi empregado como eletrólito de suporte. Além disso, outro ponto importante é que o TNT na presença de eletrólitos como soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub> não forneceram definições de pico para R2 e R3. Portanto, a solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl foi escolhida como o eletrólito suporte para os testes posteriores.

**Figura 12:** Voltamogramas cíclicos, subtraídos do branco, registrados em diferentes eletrólitos de suporte em pH 2,00 na presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> de TNT. Condições da CV: velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup> e incremento de potencial: -5 mV.

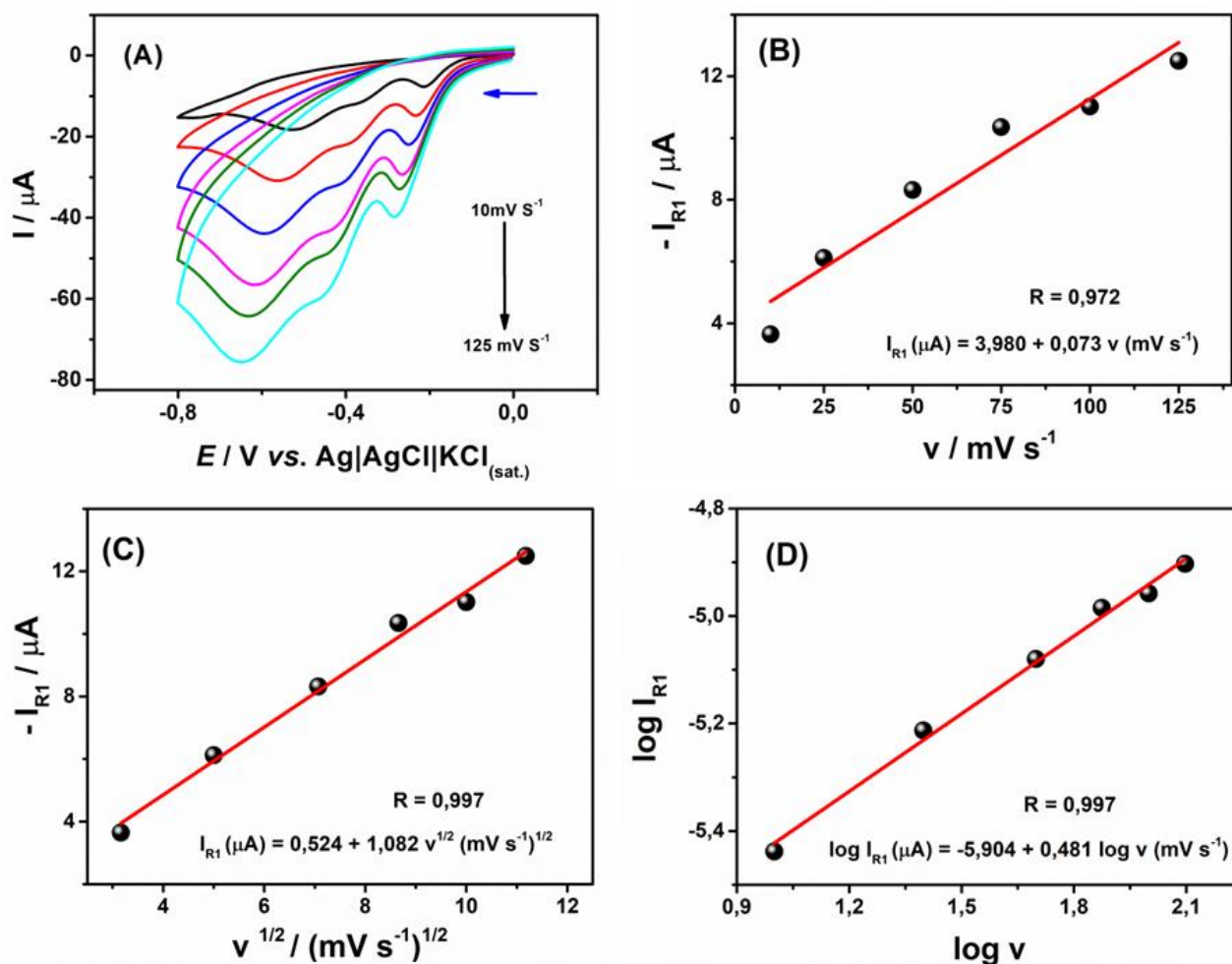


**Fonte:** A autora

Assim, a cinética do transporte de massa das espécies de 100 μmol L<sup>-1</sup> de TNT foi investigada usando esse meio, e as velocidades de varredura foram variadas de 10 a 125 mV s<sup>-1</sup> (Figura 13A). Uma melhor relação linear foi alcançada entre  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  ( $R=0,997$ , Figura 13C) quando comparada a  $I_p$  vs.  $v$

( $R=0,972$ , Figura 13B), sugerindo um transporte de massa controlado por difusão (Junior Gosser, 1993). Para confirmar esta afirmação, o gráfico de  $\log I_p$  vs.  $\log v$  ( $R=0,997$ , Figura 13D) também foi traçado, e um valor de inclinação de 0,481 foi encontrado, indicando que a cinética é predominantemente controlada por difusão (valor teórico da inclinação deste gráfico é 0,5 para este caso (composto orgânico)).

**Figura 13:** (A) Voltamogramas cíclicos de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  TNT em solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00) em diferentes taxas de varredura ( $10$  a  $125 \text{ mV s}^{-1}$ ) usando Gpt-PLA como eletrodo de trabalho e relação linear (B) entre  $I_p$  e  $v$  e (C)  $I_p$  e  $v^{1/2}$  e (D)  $\log I_p$  vs.  $\log v$ . Condições da CV: incremento de potencial:  $-5 \text{ mV}$ .



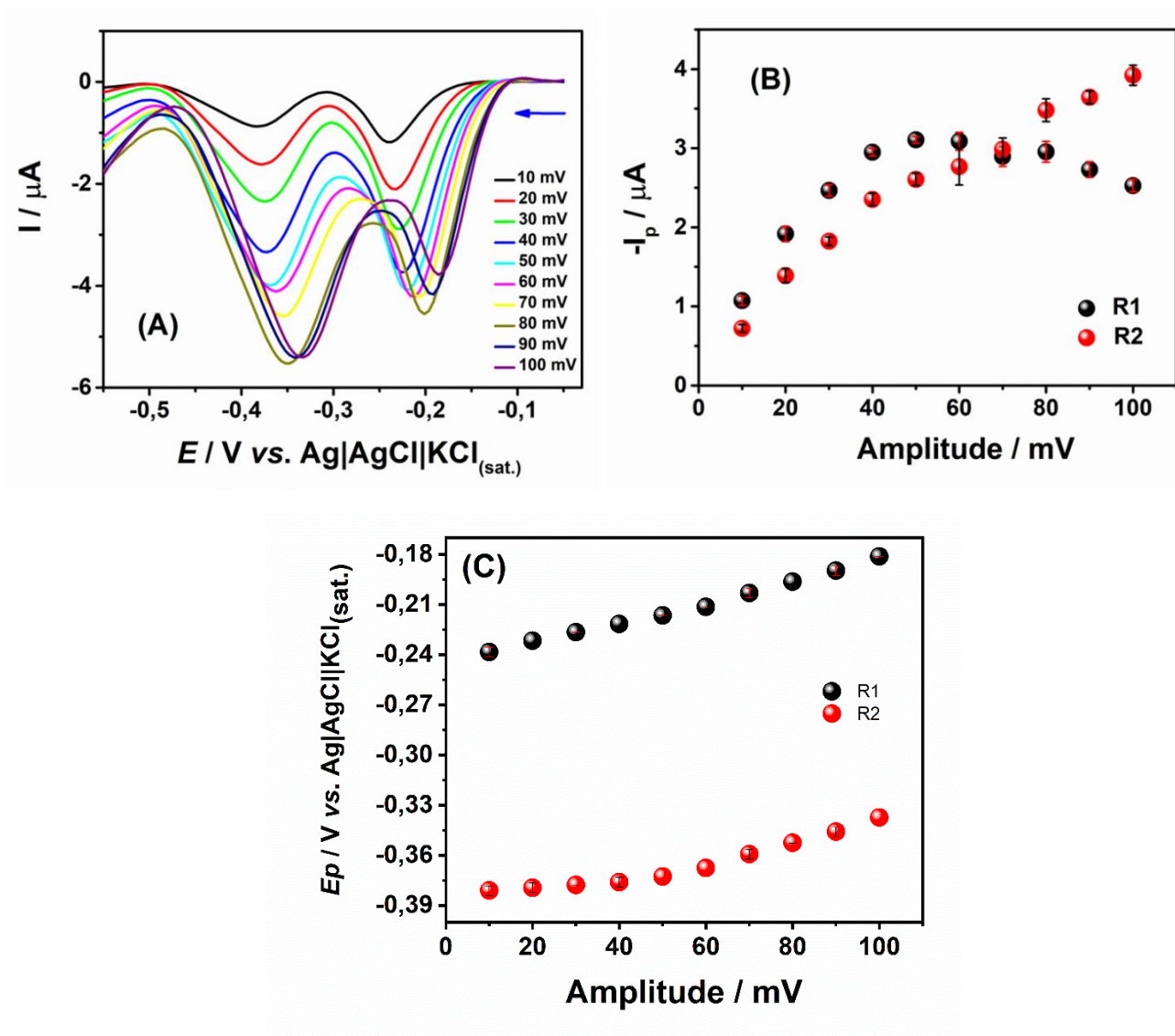
Fonte: A autora

### 4.3 Determinação de TNT por SWV

#### 4.3.1 Otimização dos parâmetros da técnica de SWV

A técnica SWV foi selecionada para o desenvolvimento do método devido à sua análise rápida e sensibilidade adequada. Os parâmetros instrumentais, como amplitude, frequência e incremento de potencial, foram cuidadosamente avaliados para melhorar a resolução de pico e o sinal analítico. Esses estudos foram realizados em triplicata ( $n=3$ ) usando  $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT. O primeiro parâmetro investigado, foi a amplitude variando de 10 a 100 mV (Figura 14A), mantendo-se constantes os valores de frequência e incremento de varredura de potencial. Pode-se observar na Figura 14A que sinais mais bem definidos, ou seja, com melhor resolução foram alcançados em 40 mV. Também se observou que acima desse valor não houve aumento significativo na corrente de pico (Figura 14B), portanto, a amplitude de 40 mV foi selecionada. Além disso, na Figura 14C se observa a diminuição dos valores dos potenciais de pico com o aumento no valor de amplitude, esse tipo de comportamento é exibido por sistemas de esfera externa em que os reagentes, produtos e intermediários não interagem fortemente com o material do eletrodo, e a transferência de elétrons ocorre por tunelamento em pelo menos uma monocamada de solvente, e seus processos redox são governados preferencialmente por processos difusionais (o que é comprovado pelo estudo de velocidade de varredura realizado anteriormente) (Laborda et al., 2011; Mirceski et al., 2013).

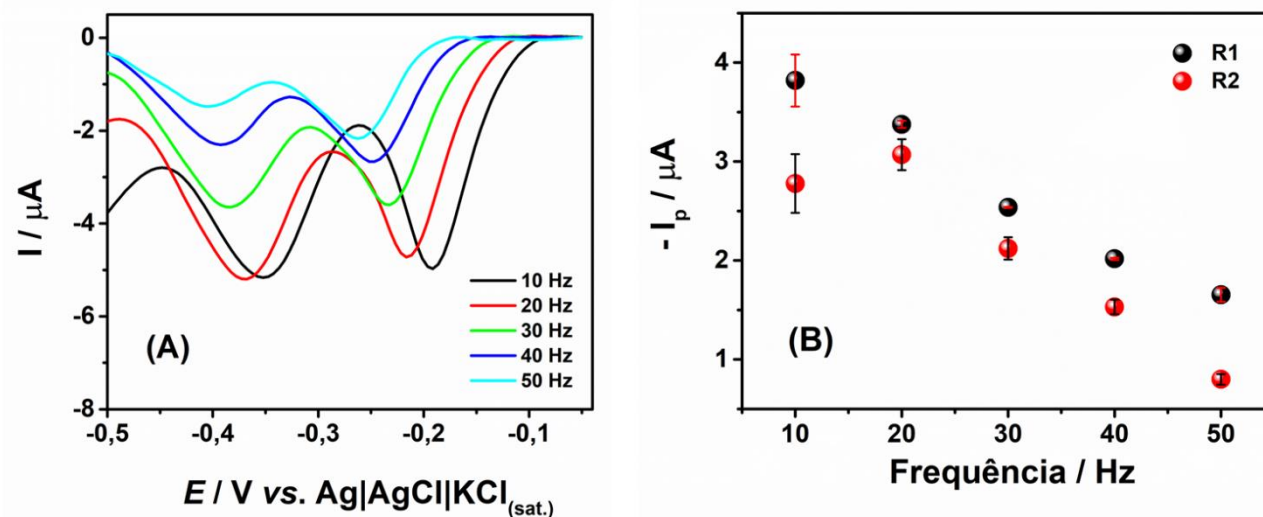
**Figura 14:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para avaliar o efeito da amplitude (10-100 mV) na resposta eletroquímica de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT; (B) correntes de pico e (C) potenciais de pico, para cada valor de amplitude estudado. Eletrólito suporte: solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $f = 25 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -5 \text{ mV}$ .



**Fonte:** A autora

Posteriormente, o efeito da frequência da aplicação dos pulsos de potencial na resposta do TNT foi estudado, com valores variando de 10 a 50 Hz (Figura 15A), fixando os valores de amplitude e incremento de potencial. À medida que a frequência aumentava, as correntes de pico diminuíam consideravelmente. Considerando que a frequência de 10 Hz forneceu maiores desvios (de 6,9 a 10,7%) entre as varreduras, e que o valor de 20 Hz resultou em medições mais repetitivas (desvios abaixo de 5,1%) com intensidade de corrente de pico adequada (Figura 15B), a frequência de 20 Hz foi escolhida como a condição ideal.

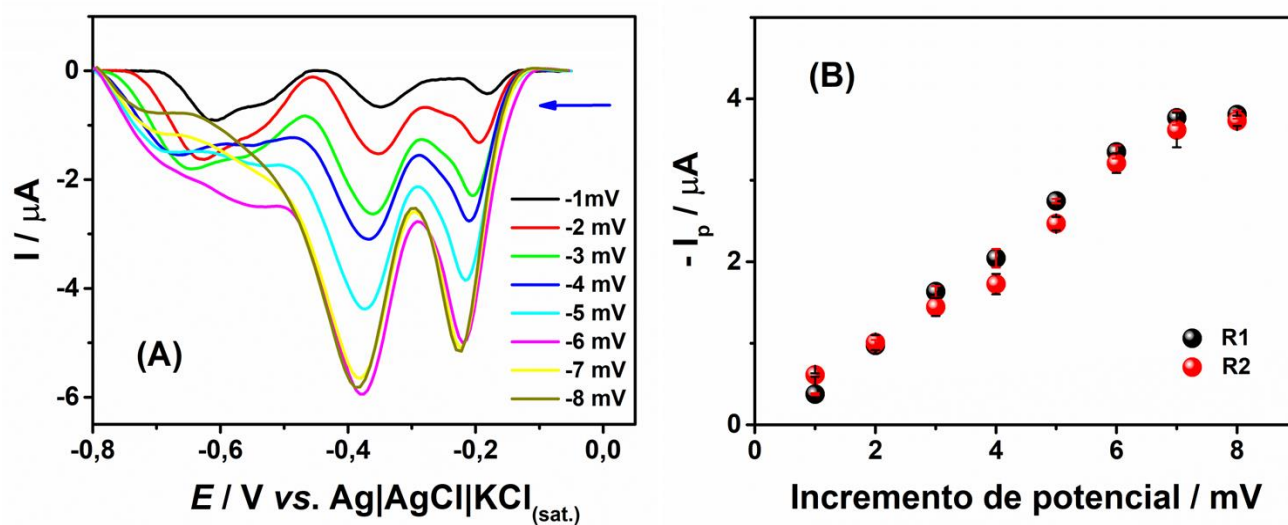
**Figura 15:** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para avaliar o efeito da frequência (10-50 Hz) nas respostas eletroquímicas de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e (B) as respectivas correntes de pico para cada valor de parâmetro estudado. Eletrólito suporte: solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $a = 40 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -5 \text{ mV}$ .



**Fonte:** A autora

O último parâmetro verificado foi o incremento de potencial usando uma faixa de -1 a -8 mV (Figura 16A), mantendo-se fixos a amplitude e a frequência dos pulsos de aplicação dos pulsos de potencial. Variando o incremento de potencial de -1 a -6 mV, foi encontrado um comportamento linear entre a corrente de pico e o incremento de potencial (ver Fig. 16B). Além disso, obteve-se melhor precisão e resolução entre os dois processos de redução. Assim, foi escolhido o valor de -6 mV, o que conferiu uma taxa de varredura de  $120 \text{ mV s}^{-1}$  para as análises, ou seja, cada medição exigiu apenas 7 s.

**Figura 16:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para avaliar o efeito do incremento de potencial (-1 a -8 mV) na resposta eletroquímica de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e (B) as respectivas correntes de pico para cada valor de parâmetro estudado. Eletrólito suporte: solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



Fonte: A autora

Os parâmetros estudados e selecionados são também descritos na Tabela 2.

**Tabela 3:** Intervalos estudados e valores otimizados para a determinação de TNT usando SWV.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor otimizado
Amplitude / mV	10 - 100	40
Frequência/ Hz	10 - 50	20
Incremento de potencial / mV	-1 a -8	-6

Fonte: A autora

### 4.3.2 Construção de curva de calibração e testes de repetibilidade e reprodutibilidade

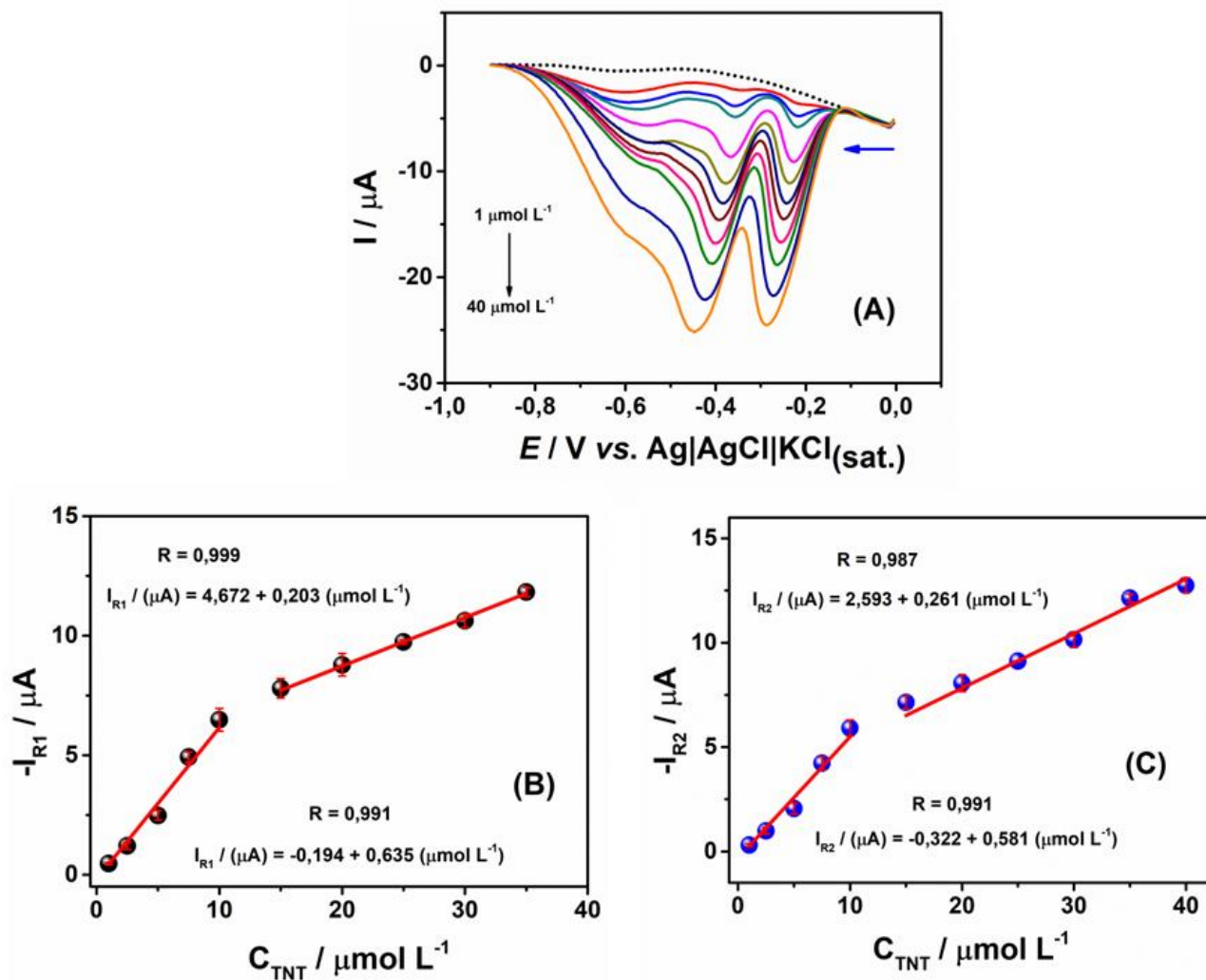
A capacidade do sensor Gpt-PLA impresso em 3D para detectar TNT foi avaliada nas condições ideais. A Figura 17A mostra as respostas de SWVs obtidas em diferentes níveis de concentração de TNT. Em baixas concentrações de TNT (linha vermelha), os três picos de redução em potenciais em torno de -0,22, -0,36 e -0,59 V (*vs.* Ag|AgCl|KCl(sat.)) são detectáveis. No entanto, apenas dois processos de redução apresentam comportamento linear com o aumento da concentração (Figuras 17B e 17C). Faixas de trabalho lineares entre 1,0 e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R=0,991$ ) e 15,0 e 35,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R=0,999$ ) foram alcançadas para o processo de redução R1, enquanto 1,0 e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R = 0,991$ ) e 15,0 e 40,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R= 0,987$ ) foram atingidos para a etapa de redução R2.

As distintas faixas lineares obtidas para o TNT podem ser atribuídas ao saturamento da superfície do eletrodo Gpt-PLA em níveis de concentrações acima de 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Isso ocorre porque em superfícies rugosas, o analito é depositado no interior e sobre a estrutura rugosa. Em baixas concentrações de analito, a área de superfície ativa mais acessível pode ser completamente coberta devido à menor competição pela superfície, levando a uma maior sensibilidade em baixas concentrações (Gao et al., 2014). Comportamento semelhante foi observado por outros autores usando eletrodos à base de carbono (Dettlaff et al., 2020; A. P. Lima et al., 2019).

Os limites teóricos de detecção e quantificação (LOD e LOQ, respectivamente) foram estimados seguindo as diretrizes da IUPAC (Mocak et al., 1997). Os valores obtidos de LOD foram de 0,52 e 0,66  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e LOQ foram de 1,56 e 1,98  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , para os processos de redução R1 e R2, respectivamente.



**Figura 17:** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o branco (linha tracejada) concentrações crescentes de TNT ( $1,0 - 40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) (linhas vermelha à laranja) em solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00) como eletrólito de suporte; e respectivos gráficos de calibração para R1 (B) e R2 (C). As condições de SWV são descritas na Tabela 2.

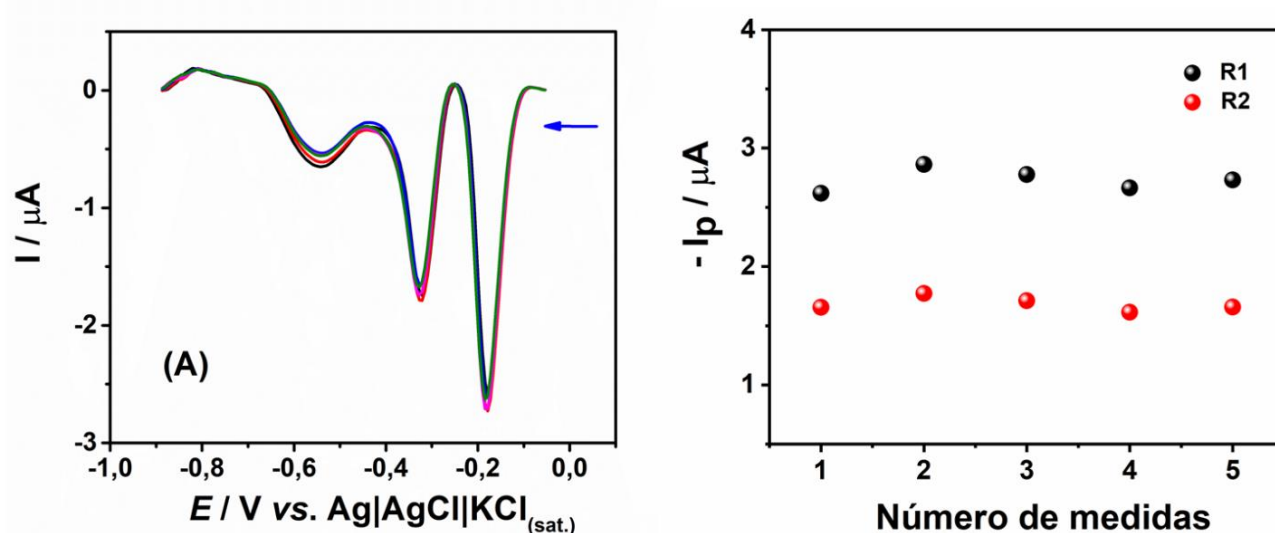


Fonte: A autora



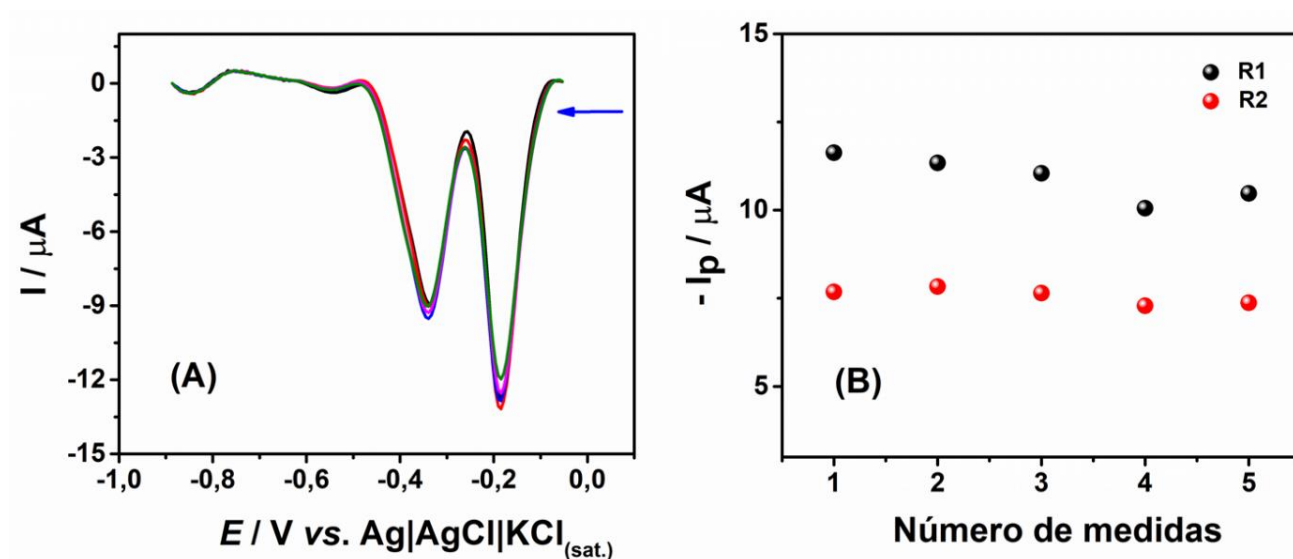
A precisão do método usando o sensor Gpt-PLA foi avaliada a partir de um estudo de repetibilidade ( $n = 5$ ) em dois níveis de concentração de TNT ( $5,0$  e  $25,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) (ver Fig. 18A e 19A). Os desvios padrão relativos (RSD) das correntes de pico para R1 foram 3,5 e 5,8%, e para R2 foram 3,6 e 2,9%, em níveis de concentração baixo e alto, respectivamente (Figuras 18B e 19B). Esses resultados evidenciam que o Gpt-PLA pode ser usado como um sensor analítico eficaz para determinação de TNT, uma vez que nenhum efeito de incrustação (ou envenenamento) do eletrodo foi observado. Além disso, a mesma superfície foi utilizada por um dia inteiro sendo renovada apenas no início do dia de estudos.

**Figura 18:** (A) Voltamogramas de onda quadrada de medições sucessivas ( $n = 5$ ) de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl de eletrólito suporte (pH 2,00); (B) Variação respectiva das intensidades de corrente. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



Fonte: A autora

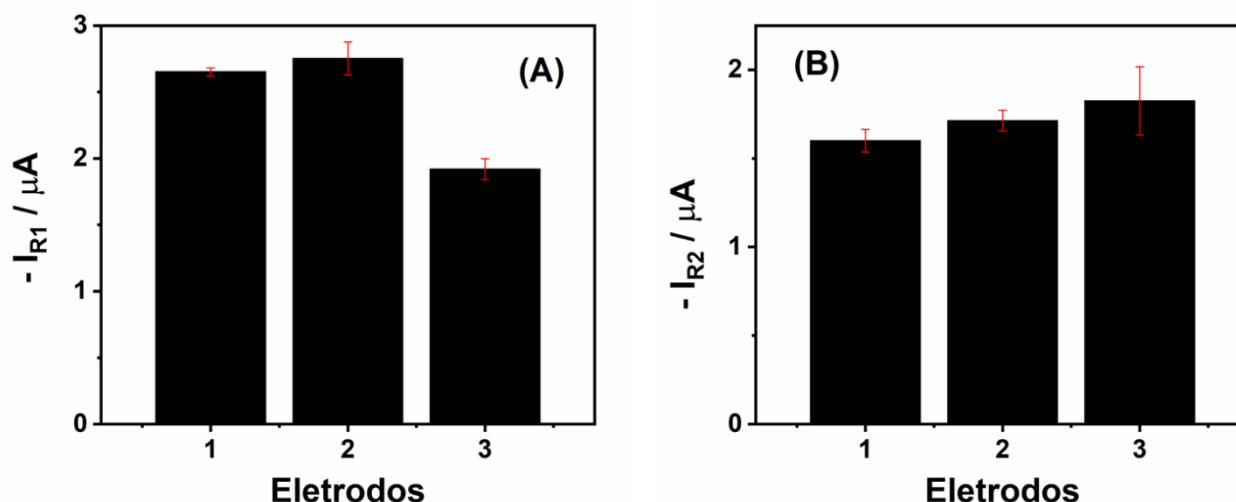
**Figura 19:** (A) Voltamogramas de onda quadrada de medições sucessivas ( $n = 5$ ) de  $25,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em solução de eletrólito suporte  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00); (B) Variação respectiva das intensidades de corrente. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



**Fonte:** A autora

A reprodutibilidade da fabricação dos eletrodos também foi verificada usando três eletrodos diferentes ( $n = 3$ ) em  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (Figuras 20A e B). Valores de RSD de 16,4 e 8,4% foram encontrados para R1 e R2, respectivamente. Esses resultados mostram que a síntese do compósito, extrusão do filamento e a impressão 3D dos eletrodos fornecem reprodutibilidade aceitável para a detecção de TNT. É importante ressaltar que nenhum efeito de degradação foi observado durante os estudos, portanto, os eletrodos somente foram descartados quando a espessura do eletrodo foi significativamente reduzida após vários polimentos.

**Figura 20:** Variação das intensidades de corrente obtidas para o processo de redução de R1 (A) e R2 (B) utilizando três eletrodos diferentes e  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em solução de eletrólito suporte  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (pH 2,00). Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



**Fonte:** A autora

A Tabela 3 resume os parâmetros analíticos obtidos para a determinação de TNT utilizando o Gpt-PLA como sensor eletroquímico.

**Tabela 4:** Parâmetros analíticos obtidos para TNT usando sensor Gpt-PLA pela técnica SWV.

Parâmetros analíticos	R1	R2
Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,0 – 10,0*/15,0 – 35,0**	1,0 – 10,0*/15,0 – 40,0**
R	0,991*/0,999**	0,991*/0,987**
R <sup>2</sup>	0,978*/0,997**	0,978*/0,969**
Intercepto / $\mu\text{A}$	-0,194*/4,672**	-0,322*/2,593**
Sensibilidade / $\mu\text{mol}^{-1} \text{ L } \mu\text{A}$	0,635*/0,203**	0,581*/0,261**
LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,52*/2,39**	0,66*/6,12**
LOQ / $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,56*/7,17**	1,98*/18,36**
RSD (repetibilidade, n = 5; 5,0 e 25,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) /%	3,5 <sup>#</sup> /5,9 <sup>##</sup>	3,6 <sup>#</sup> /2,9 <sup>##</sup>

RSD (reprodutibilidade/eletrodos diferentes, n = 3; 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) %	16,4	8,4
--	------	-----

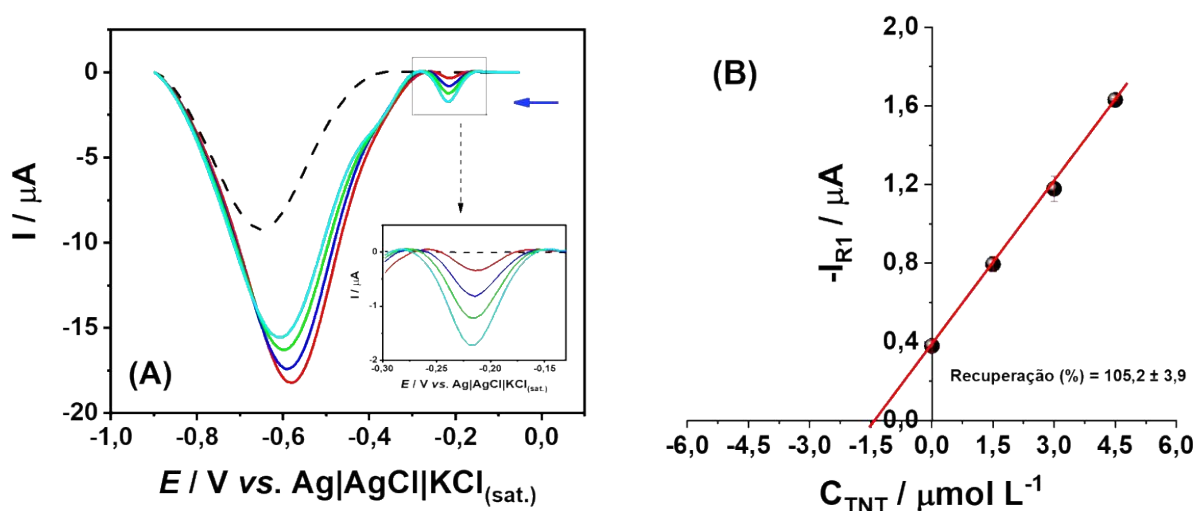
---

Valores para a curva de calibração na \*menor e \*\*maior faixa de concentração; #5,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e ##25,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT.

#### 4.4 Aplicação em amostras fortificadas

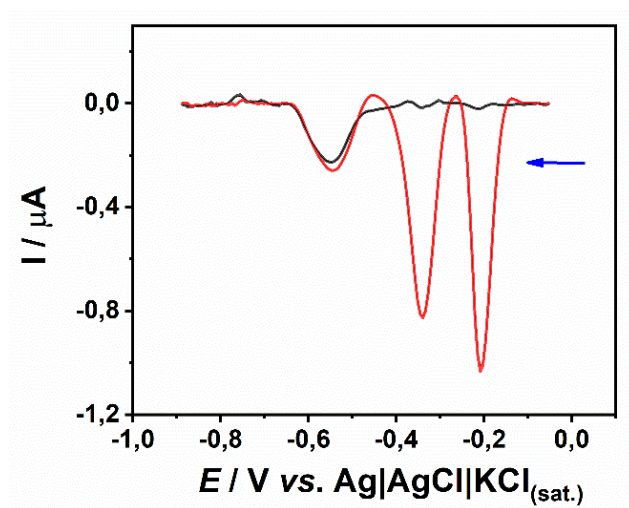
A aplicabilidade do eletrodo Gpt-PLA para a detecção de TNT foi avaliada na menor faixa de concentração para o processo de redução R1, em três amostras de água ambiental: água de toneira, água de rio e água de mar. De acordo com os resultados, nenhum sinal voltamétrico de TNT foi observado nas amostras originais, indicando que TNT está ausente ou sua concentração está abaixo do LOD. Assim, essas amostras foram submetidas a experimentos de adição-recuperação adicionando-lhes uma concentração conhecida de TNT (1,0 a 2,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). É importante ressaltar que apesar da complexidade das amostras, nenhum procedimento trabalhoso foi adotado para preparação da amostra, apenas a quantidade necessária para preparar o eletrólito de suporte (0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  de HCl) foi adicionada diretamente à amostra de água para manter o pH da solução. As Figuras 21-23 mostram as respostas registradas para as amostras de água (sem fortificação com TNT), as amostras de água fortificadas com TNT e para as adições de solução padrão. Todas as determinações foram realizadas em triplicata usando o método de adição padrão (para eliminar ou minimizar o efeito de matriz) e os resultados estão resumidos na Tabela 3.

**Figura 21:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para a análise da amostra de água de mar (linha preta tracejada), da amostra de água de mar fortificada com  $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linha vermelha) e adições sucessivas de concentrações crescentes de  $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linhas azul escuro, verde e azul claro). **Inserido:** Ampliação do voltamograma apenas para R1. (B) Respectiva curva de calibração obtida pelo método de adição padrão. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



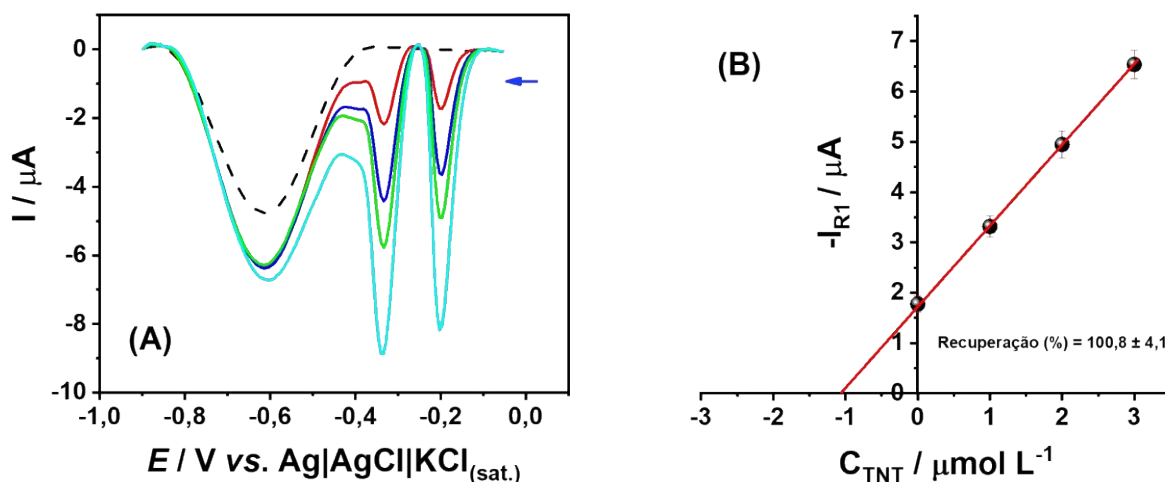
Fonte: A autora

**Figura 22:** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a análise da amostra de água de torneira (linha preta) e da amostra fortificada com  $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linha vermelha). Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



Fonte: A autora

**Figura 23:** (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados para a análise da água de rio (linha preta tracejada), da amostra fortificada com  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linha vermelha) e adições sucessivas de concentrações crescentes de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (linhas azul escuro, verde e azul claro). (B) Respetivo gráfico de calibração obtido pelo método de adição padrão. Condições SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ .



**Fonte:** A autora

A Tabela 4 mostra as porcentagens de recuperação variando de 100 a 105 %, indicando exatidão satisfatória para o método. Além disso, percentuais de recuperação próximos a 100% são indicativos de que o método proposto está livre de resíduos de efeitos de matriz nas amostras ambientais. Essas amostras são de alta complexidade química, pois podem conter outros compostos poluentes, produtos químicos, bactérias, coloides, entre outros. Além disso, valores baixos de RSD foram alcançados, demonstrando precisão satisfatória das análises. Portanto, este conjunto de resultados demonstrou que o eletrodo Gpt-PLA pode ser usado de forma confiável como um sensor eletroquímico para determinação de TNT.

**Tabela 5:** Determinação de TNT em amostras de água usando eletrodo Gpt-PLA para o processo R1.

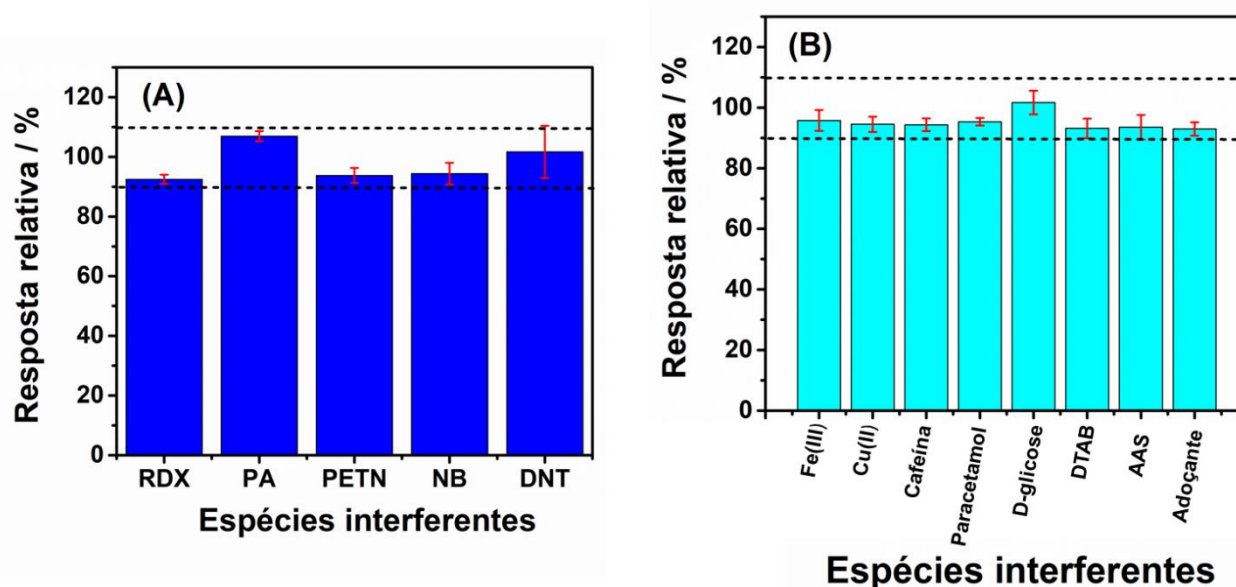
<b>Amostra</b>	<b>Adicionado (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Encontrado (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperado (%)</b>
Água de torneira	2,00	2,1 ( $\pm 0,1$ )	105 ( $\pm 5$ )
Água de rio	1,00	1,01 ( $\pm 0,04$ )	101 ( $\pm 4$ )
Água de mar	1,50	1,5 ( $\pm 0,1$ )	100 ( $\pm 7$ )

Os valores determinados são a resposta média de três medições para cada amostra.

#### 4.5 Estudos de seletividade

Para o estudo de seletividade, os possíveis agentes interferentes, como explosivos nitroaromáticos, ésteres de nitrato e nitraminas (RDX, PETN, PA, NB, e DNT), espécies que podem passivar a superfície de eletrodos como paracetamol, cafeína, AAS, D-glicose, adoçante a base de aspartame; íons metálicos (ferro (III) e cobre (II)) comumente encontrados em águas, e o surfactante DTAB foram estudados, considerando o processo de redução R1. Os estudos foram conduzidos usando a razão (1:1) entre TNT e espécies interferentes em um nível de concentração de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Especificamente para o adoçante à base de aspartame, foi utilizada uma proporção (2:1) entre TNT e aspartame. Na Figura 24, as linhas tracejadas indicam a faixa de interferência aceita de  $100 \pm 10\%$ . Como as variações na resposta eletroquímica do TNT variaram entre 92,5 e 106,9% (Fig. 24), pode-se concluir que esses compostos não interferem e que, conseqüentemente, o método é seletivo nas condições ótimas testadas.

**Figura 24:** Influência de cada espécie interferente **(A)** compostos nitroaromáticos, ésteres de nitrato e nitraminas, e **(B)** íons metálicos e outros compostos orgânicos na resposta eletroquímica do TNT utilizando a relação de agente interferente/TNT (1:1) na concentração de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Apenas o adoçante foi testado na proporção (2:1) de TNT e adoçante, respectivamente. O eletrólito de suporte foi HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,00. Condições da SWV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ;  $\Delta E = -6 \text{ mV}$ ;  $a = 40 \text{ mV}$ . As linhas tracejadas indicam a faixa de interferência aceita:  $100 \pm 10\%$ .



Fonte: A autora.

#### 4.6 Comparação do desempenho analítico obtido usando Gpt-PLA com outros sensores eletroquímicos

O desempenho do sensor Gpt-PLA proposto para a detecção de TNT foi comparado com outros sensores eletroquímicos relatados na literatura, em termos de técnica utilizada, amostras analisadas e valores de LOD (Tabela 5). Embora a literatura relate métodos com melhor desempenho analítico para TNT, a maioria desses métodos requer etapas de tratamento de superfície de eletrodos que são trabalhosas e demoradas, assim como a modificação de superfície com nanopartículas de metais e materiais caros para fabricação de sensores, o que pode inviabilizar aplicações práticas em locais remotos. Considerando apenas os métodos baseados em eletrodo de carbono, o eletrodo Gpt-PLA fornece LOD satisfatório para a quantificação de TNT, mesmo usando um filamento feito em laboratório para produção do eletrodo. Além de ter excelente desempenho analítico e custo baixo, o sensor Gpt-PLA também pode ser uma alternativa interessante para produção em larga escala, tornando-se uma opção adequada para aplicações



forenses *in loco*. Além disso, este sensor impresso em 3D produzido com filamento feito em laboratório é o primeiro aplicado para quantificação de TNT em diferentes amostras de água (água de torneira, água de rio e água de mar).

**Tabela 6:** Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros relatados na literatura para a determinação de TNT.

Sensor	Técnica Analítica	Amostra	LOD* ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ref.
PtPd-rGONRs/GCE	LASV	Água de torneira e de lago	0,0035	(R. Zhang et al., 2015)
Nanopartículas de CdS	Amp	Água de torneira, rio e lago	0,001	(Salaria et al., 2021)
Eletrodo de amalgama de mercúrio-ouro	FIA microchip	–	0,03	(Wang & Pumera, 2006)
P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-AuNPs/GCE	CV	Mistura real e sintética de explosivos	9,25	(Sağlam et al., 2015)
B:DGNW	DPV	Lixiviação de aterro	0,32	(Dettlaff et al., 2020)
Nanofitas de grafeno multicamadas	DPV	Água de mar	4,4	(Goh & Pumera, 2011)
G Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /GCE	DPV	Água de mar	17,0	(Yew et al., 2016)
G LiClO <sub>4</sub> /GCE			8,9	
MIP-CP	SWV	Água de torneira e subterrânea; solo	0,0015	(Alizadeh et al., 2010)
B-NCD	SWV	Água de mar	0,044	(de Sanoit et al., 2009)
GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub>	SWV	Mistura de explosivos de uso militar	0,11	(Sağlam et al., 2018)
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GCE	SWV	–	0,15 e 0,60	(A. P. Lima et al., 2019)
G-PLA	SWV	Resíduos de TNT	0,40	(Cardoso et al., 2019)

<b>Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono</b>	SWV	Água de mar	0,44	(Wang et al., 2004)
<b>Gpt-PLA</b>	SWV	Água de torneira, rio e mar	0,52 e 0,66	<b>Este trabalho</b>

**P(o-PDA-co-ANI)-AuNPs/GCE**: eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanopartículas de ouro/poli(o-fenilenediamina-anilina); **PtPd-rGONRs/GCE**: eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos côncavos de PtPd ancorados em nanofitas de grafeno; **B:DGNW**: eletrodo de nanoparede de diamante/grafeno dopado com boro; **G Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/GCE**: Folha de grafeno obtida a partir da esfoliação anódica eletroquímica de folhas de grafite em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; **G LiClO<sub>4</sub>/GCE**: Folha de grafeno obtida a partir da esfoliação anódica eletroquímica de folhas de grafite em LiClO<sub>4</sub>; **MIP-CP**: Polímero impresso molecularmente em pasta de carbono; **B-NCD**: eletrodo de diamante dopado com boro; **GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub>**: eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanopartículas de ouro/poli(carbazol-anilina);  **$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GCE**: eletrodo de carbono vítreo modificado com alumina; **G-PLA**: eletrodo de grafeno e ácido polilático; **Gpt-PLA**: eletrodo de grafite e ácido polilático; **LASV**: voltametria de adsorção linear; **Amp**: amperometria; **FIA microchip**: análise de injeção em fluxo usando microchip; **CV**: voltametria cíclica; **DPV**: voltametria de pulso diferencial; **SWV**: voltametria de onda quadrada; \*diferentes unidades de concentração foram convertidas para  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

## 5 CONCLUSÃO

O sensor eletroquímico impresso em 3D baseado no compósito Gpt-PLA foi acoplado a SWV e permitiu a detecção e quantificação do explosivo TNT, considerado um composto orgânico persistente. O processo de fabricação dos eletrodos de grafite e PLA, a partir da síntese em laboratório do filamento para impressão 3D, é de fácil reprodução. Estudos eletroquímicos em pH e eletrólitos otimizados permitiram entender o comportamento eletroquímico do TNT na superfície do eletrodo Gpt-PLA. Após otimização dos parâmetros da técnica SWV, valores de LOD e LOQ foram obtidos para o processo de redução R1, 0,52 e 1,56  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados dos testes de repetibilidade evidenciaram que não ocorre no Gpt-PLA nenhum efeito de incrustação ou envenenamento do eletrodo. Os resultados dos testes de reprodutibilidade são aceitáveis e comprovam que o procedimento completo, que inclui a síntese e extrusão do filamento, impressão 3D dos eletrodos e análise voltamétrica, é reprodutível. O sensor desenvolvido também é livre de interferência de outros compostos nitroaromáticos e contaminantes emergentes, como produtos farmacêuticos e espécies metálicas, nas condições testadas. Isso permitiu a análise direta de amostras de água do ambiente (água de torneira, água de rio e água de mar), característica importante que, associada à portabilidade do dispositivo proposto, facilita a análise *in loco*, uma vez que potenciostatos portáteis estão disponíveis comercialmente. A abordagem aqui proposta é promissora para a detecção de TNT em ambientes aquáticos, que é fundamental para a remediação de águas residuais de fábricas de explosivos, que é de interesse público e de segurança ambiental.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Congressos e premiações

- Apresentação de pôster no XXXIV Encontro Regional da SBQ-MG em 2022, com o trabalho intitulado “Comportamento eletroquímico do explosivo trinitrotolueno em eletrodo fabricado por impressão 3D usando filamento obtido em laboratório”;
- Apresentação de pôster no III Workshop Mineiro de Ciências Forenses em 2023, com o trabalho intitulado “Determinação eletroquímica de trinitrotolueno em amostra de água usando eletrodo impresso em 3D com filamento obtido em laboratório” (premiado como um dos melhores pôsteres).
- Apresentação oral no XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, em 2023, com o trabalho intitulado “Sensor de grafite/ácido polilático impresso em 3D para a determinação eletroquímica de explosivos nitroaromáticos”.

### Artigos publicados

SIQUEIRA, G. P. et al. A novel 3D-printed graphite/polylactic acid sensor for the electrochemical determination of 2,4,6-trinitrotoluene residues in environmental waters. *Chemosphere*, 340, p. 139796, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139796>

### Capítulos de livros

SIQUEIRA, G. P., FARIA, L. V., MUÑOZ, R. A. A. Electrochemistry at additively manufactured electrodes. In C. Banks (Ed.), *Electrochemistry: Volume 17*. The Royal Society of Chemistry, 2023. (publicado)

SIQUEIRA, G. P., FARIA, Lucas V., SWAIN, K. K., TRINDADE, M. A. G., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A. A. Three-dimensional printed electrochemical sensors. Submetido na editora Elsevier (editoria pelo Prof. Manuel Miró).

## REFERÊNCIAS

- Abdalla, A., & Patel, B. A. (2021). 3D Printed Electrochemical Sensors. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 14(1), 47–63. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-091120-093659>
- Akhgari, F., Fattahi, H., & Oskoei, Y. M. (2015). Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 867–878. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.146>
- Alizadeh, T., Zare, M., Ganjali, M. R., Norouzi, P., & Tavana, B. (2010). A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(5), 1166–1172. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2009.10.003>
- Amaral, H. I. F., Fernandes, J., Berg, M., Schwarzenbach, R. P., & Kipfer, R. (2009). Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and  $3\text{H}$ – $3\text{He}$  groundwater dating: A case study in Portugal. *Chemosphere*, 77(6), 805–812. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.011>
- Ataide, V. N., Rocha, D. P., de Siervo, A., Paixão, T. R. L. C., Muñoz, R. A. A., & Angnes, L. (2021). Additively manufactured carbon/black-integrated polylactic acid 3Dprinted sensor for simultaneous quantification of uric acid and zinc in sweat. *Microchimica Acta*, 188(11), 388. <https://doi.org/10.1007/s00604-021-05007-5>
- BARD, A. J., & FAULKNER, L. R. (1980). *Electrochemical methods : fundamentals and applications* (2° ed, Vol. 1). John Wiley & Sons.
- Beysac, O., & Rumble, D. (2014). Graphitic Carbon: A Ubiquitous, Diverse, and Useful Geomaterial. *Elements*, 10(6), 415–420. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.6.415>
- Cardoso, R. M., Castro, S. V. F., Silva, M. N. T., Lima, A. P., Santana, M. H. P., Nossol, E., Silva, R. A. B., Richter, E. M., Paixão, T. R. L. C., & Muñoz, R. A. A. (2019). 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292, 308–313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>
- Cardoso, R. M., Mendonça, D. M. H., Silva, W. P., Silva, M. N. T., Nossol, E., da Silva, R. A. B., Richter, E. M., & Muñoz, R. A. A. (2018). 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. *Analytica Chimica Acta*, 1033, 49–57. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>
- Carrasco-Correa, E. J., Simó-Alfonso, E. F., Herrero-Martínez, J. M., & Miró, M. (2021). The emerging role of 3D printing in the fabrication of detection systems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 136, 116177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116177>
- Casey, M. C., & Cliffel, D. E. (2015). Surface adsorption and electrochemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene on vanadium dioxide. *Analytical Chemistry*, 87(1), 334–337. <https://doi.org/10.1021/ac503753g>

- Castro, S. V. F., Cardoso, R. M., Santana, M. H. P., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2019). Graphite sheet as a novel material for the collection and electrochemical sensing of explosive residues. *Talanta*, 203, 106–111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.048>
- Castro, S. V. F., Silva, M. N. T., Tormin, T. F., Santana, M. H. P., Nossol, E., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2018). Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. *Analytica Chimica Acta*, 1035, 14–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>
- Caygill, J. S., Davis, F., & Higson, S. P. J. (2012). Current trends in explosive detection techniques. *Talanta*, 88, 14–29. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2011.11.043>
- Chen, A., & Shah, B. (2013). Electrochemical sensing and biosensing based on square wave voltammetry. *Analytical Methods*, 5(9), 2158. <https://doi.org/10.1039/c3ay40155c>
- Chua, C. K., Pumera, M., & Rulišek, L. (2012). Reduction Pathways of 2,4,6-Trinitrotoluene: An Electrochemical and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(6), 4243–4251. <https://doi.org/10.1021/jp209631x>
- de Araujo, W. R., Cardoso, T. M. G., da Rocha, R. G., Santana, M. H. P., Muñoz, R. A. A., Richter, E. M., Paixão, T. R. L. C., & Coltro, W. K. T. (2018). Portable analytical platforms for forensic chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1034, 1–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.014>
- de Faria, L. V., do Nascimento, S. F., Villafuerte, L. M., Semaan, F., Pacheco, W., & Dornellas, R. (2023). Novel Graphite/Polylactic Acid Conductive Filament for 3d Printing of Improved Electrodes: A Low-Cost and Portable Strategy Towards Atorvastatin Detection. *SSRN*. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4441133>
- de Sanoit, J., Vanhove, E., Mailley, P., & Bergonzo, P. (2009). Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5688–5693. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.05.013>
- Dettlaff, A., Jakóbczyk, P., Ficek, M., Wilk, B., Szala, M., Wojtas, J., Ossowski, T., & Bogdanowicz, R. (2020). Electrochemical determination of nitroaromatic explosives at boron-doped diamond/graphene nanowall electrodes: 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4,6-trinitroanisole in liquid effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121672. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121672>
- Ebert, L. B. (1976). Intercalation Compounds of Graphite. *Annual Review of Materials Science*, 6(1), 181–211. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.06.080176.001145>
- Erçağ, E., Üzer, A., & Apak, R. (2009). Selective spectrophotometric determination of TNT using a dicyclohexylamine-based colorimetric sensor. *Talanta*, 78(3), 772–780. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2008.12.042>
- Ezquerro, T. A., Connor, M. T., Roy, S., Kuleszcza, M., Fernandes-Nascimento, J., & Baltá-Calleja, F. J. (2001). Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber

polymeric composites. *Composites Science and Technology*, 61(6), 903–909. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00176-7)

Fabri, J., Silva, L. R. G., Stefano, J. S., Pereira, J. F. S., Cocco, D. R., Muñoz, R. A. A., & Rocha, D. P. (2023). In situ electrochemical determination of resorcinol using a fully 3D printed apparatus. *Microchemical Journal*, 191, 108810. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108810>

Fagundes, A. P., Lira, J. O. de B., Padoin, N., Soares, C., & Riella, H. G. (2022). Additive manufacturing of functional devices for environmental applications: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 108049. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108049>

Fan, L., Hu, Y., Wang, X., Zhang, L., Li, F., Han, D., Li, Z., Zhang, Q., Wang, Z., & Niu, L. (2012). Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT. *Talanta*, 101, 192–197. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2012.08.048>

Fatibello-Filho, O., Silva, T. A., De Moraes, F. C., & Sitta, E. (2022). *Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos* (1<sup>o</sup> ed, Vol. 1). EdUFSCar. <https://doi.org/978-65-86768-60-2>

Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

Gan, T., & Hu, S. (2011). Electrochemical sensors based on graphene materials. *Microchimica Acta*, 175(1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0639-7>

Gao, Y. S., Xu, J. K., Lu, L. M., Wu, L. P., Zhang, K. X., Nie, T., Zhu, X. F., & Wu, Y. (2014). Overoxidized polypyrrole/graphene nanocomposite with good electrochemical performance as novel electrode material for the detection of adenine and guanine. *Biosensors and Bioelectronics*, 62, 261–267. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2014.06.044>

Goh, M. S., & Pumera, M. (2011). Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(1), 127–131. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4338-8>

Gong, M., Zhao, Q., Dai, L., Li, Y., & Jiang, T. (2017). Fabrication of polylactic acid/hydroxyapatite/graphene oxide composite and their thermal stability, hydrophobic and mechanical properties. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(2), 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.04.001>

Grigoriants, I., Markovsky, B., Persky, R., Perelshtein, I., Gedanken, A., Aurbach, D., Filanovsky, B., Bourenko, T., & Felner, I. (2008). Electrochemical reduction of trinitrotoluene on core–shell tin–carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(2), 690–697. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.005>

- Gulaboski, R., & Mirceski, V. (2023). Calculating of square-wave voltammograms—a practical on-line simulation platform. *Journal of Solid State Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05520-y>
- Gumuscu, B., Erdogan, Z., Guler, M. O., & Tekinay, T. (2014). Highly Sensitive Determination of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Byproducts Using a Diol Functionalized Column for High Performance Liquid Chromatography. *PLoS ONE*, 9(6), e99230. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0099230>
- Guziejewski, D. (2019). Square-wave Amplitude Effect in Cathodic and Anodic Stripping Square-wave Voltammetry. *Electroanalysis*, 31(2), 231–238. <https://doi.org/10.1002/elan.201800425>
- Habib, M. K. (2007). Controlled biological and biomimetic systems for landmine detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2007.05.005>
- Halasz, A., Groom, C., Zhou, E., Paquet, L., Beaulieu, C., Deschamps, S., Corriveau, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., Dubois, C., & Hawari, J. (2002). Detection of explosives and their degradation products in soil environments. *Journal of Chromatography A*, 963(1–2), 411–418. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00553-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00553-8)
- Hilmi, A., Luong, J. H. T., & Nguyen, A. L. (1999). Determination of explosives in soil and ground water by liquid chromatography–amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, 844(1–2), 97–110. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00392-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00392-1)
- Honeycutt, M. E., Jarvis, A. S., & McFarland, V. A. (1996). Cytotoxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitrotoluene and Its Metabolites. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 35(3), 282–287. <https://doi.org/10.1006/EESA.1996.0112>
- Junior Gosser, D. K. (1993). Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. *Wiley-VCH*, 24(7), 1237–1238. <https://doi.org/10.1080/00945719408001398>
- Katz, E., & Halánek, J. (2016). Forensic Science – Chemistry, Physics, Biology, and Engineering – Introduction. *Em Forensic Science* (p. 1–4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527693535.ch1>
- Kawaguchi, T., Shankaran, D. R., Kim, S. J., Gobi, K. V., Matsumoto, K., Toko, K., & Miura, N. (2007). Fabrication of a novel immunosensor using functionalized self-assembled monolayer for trace level detection of TNT by surface plasmon resonance. *Talanta*, 72(2), 554–560. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2006.11.020>
- Kumar, P., Legge, A., Gregory, D. A., Nichols, A., Jensen, H., Ebbens, S. J., & Zhao, X. (2022). 3D printable self-propelling sensors for the assessment of water quality via surface tension. *JCIS Open*, 5, 100044. <https://doi.org/10.1016/j.jciso.2022.100044>
- Kyprianou, D., Berglund, M., Emma, G., Rarata, G., Anderson, D., Diaconu, G., & Exarchou, V. (2020). Synthesis of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Using Flow Chemistry. *Molecules*, 25(16), 3586. <https://doi.org/10.3390/molecules25163586>



- Laborda, E., Wang, Y., Henstridge, M. C., Martínez-Ortiz, F., Molina, A., & Compton, R. G. (2011). Quantitative weaknesses of the Marcus-Hush theory of electrode kinetics revealed by Reverse Scan Square Wave Voltammetry: The reduction of 2-methyl-2-nitropropane at mercury microelectrodes. *Chemical Physics Letters*, *512*(1–3), 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.008>
- Lima, A. P., Almeida, P. L. M. R., Sousa, R. M. F., Richter, E. M., Nossol, E., & Munoz, R. A. A. (2019). Effect of alumina supported on glassy-carbon electrode on the electrochemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene: A simple strategy for its selective detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *851*, 113385. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.113385>
- Lima, D. R. S., Bezerra, M. L. S., Neves, E. B., & Moreira, F. R. (2011). Impact of ammunition and military explosives on human health and the environment. *Reviews on Environmental Health*, *26*(2). <https://doi.org/10.1515/reveh.2011.014>
- Lisboa, T. P., de Faria, L. V., de Oliveira, W. B. V., Oliveira, R. S., de Souza, C. C., Matos, M. A. C., Dornellas, R. M., & Matos, R. C. (2023). Simultaneous monitoring of amoxicillin and paracetamol in synthetic biological fluids using a 3D printed disposable electrode with a lab-made conductive filament. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-05009-7>
- Lisboa, T. P., de Faria, L. V., de Oliveira, W. B. V., Oliveira, R. S., Matos, M. A. C., Dornellas, R. M., & Matos, R. C. (2023). Cost-effective protocol to produce 3D-printed electrochemical devices using a 3D pen and lab-made filaments to ciprofloxacin sensing. *Microchimica Acta*, *190*(8), 310. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05892-y>
- Liu, M., & Chen, W. (2013). Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronics*, *46*, 68–73. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2013.01.073>
- Lopes, C. E. C., de Faria, L. V., Araújo, D. A. G., Richter, E. M., Paixão, T. R. L. C., Dantas, L. M. F., Muñoz, R. A. A., & da Silva, I. S. (2023). Lab-made 3D-printed electrochemical sensors for tetracycline determination. *Talanta*, *259*, 124536. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124536>
- López-López, M., & García-Ruiz, C. (2014). Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *54*, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.10.011>
- Ma, Y., Wang, S., & Wang, L. (2015). Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *65*, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.09.007>
- Marinović, V., Marinović, S., Jovanović, M., Jovanović, J., & Štrbac, S. (2010). The electrochemical reduction of trinitrotoluene on a platinum wire modified by chemisorbed acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *648*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2010.07.008>
- McCreery, R. L. (2008). Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews*, *108*(7), 2646–2687. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>

- Millar, R. W., Arber, A. W., Endor, R. M., Hamid, J., & Colclough, M. E. (2011). Clean Manufacture of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) via Improved Regioselectivity in the Nitration of Toluene. *Journal of Energetic Materials*, 29(2), 88–114. <https://doi.org/10.1080/07370652.2010.484411>
- Ministério da Saúde. (2021). PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. Em *DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO*.
- Minteer, S. D. (2018). Advances in Electroanalytical Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 140(8), 2701–2703. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00986>
- Mirceski, V., Gulaboski, R., Lovric, M., Bogeski, I., Kappl, R., & Hoth, M. (2013). Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress. *Electroanalysis*, 25(11), 2411–2422. <https://doi.org/10.1002/elan.201300369>
- Mocak, A., M. A., Mitchell, & Scollaryb, G. (1997). A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 69(2), 297–328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/pac199769020297>
- Nadagouda, M. N., Ginn, M., & Rastogi, V. (2020). A review of 3D printing techniques for environmental applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 28, 173–178. <https://doi.org/10.1016/J.COACHE.2020.08.002>
- Nie, D., Jiang, D., Zhang, D., Liang, Y., Xue, Y., Zhou, T., Jin, L., & Shi, G. (2011). Two-dimensional molecular imprinting approach for the electrochemical detection of trinitrotoluene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(1), 43–49. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2011.03.071>
- Özcan, E., Tümay, S. O., Keşan, G., Yeşilot, S., & Çoşut, B. (2019). The novel anthracene decorated dendrimeric cyclophosphazenes for highly selective sensing of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 220, 117115. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2019.05.020>
- Pandele, A. M., Constantinescu, A., Radu, I. C., Miculescu, F., Ioan Voicu, S., & Ciocan, L. T. (2020). Synthesis and Characterization of PLA-Micro-structured Hydroxyapatite Composite Films. *Materials*, 13(2), 274. <https://doi.org/10.3390/ma13020274>
- Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., & Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. Em *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 9, Número 11, p. 1276–1291). <https://doi.org/10.1039/b613962k>
- Ran, X., Qu, Q., Qian, X., Xie, W., Li, S., Li, L., & Yang, L. (2018). Water-soluble pillar[6]arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, 362–371. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.10.185>
- Reich, S., & Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. Em *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 362, Número 1824, p. 2271–2288). Royal Society. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>

- Riedel, J., Berthold, M., & Guth, U. (2014). Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives. *Electrochimica Acta*, 128, 85–90. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.11.067>
- Ro, K. S., Venugopal, A., Adrian, D. D., Constant, D., Qaisi, K., Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J., & Roy, D. (1996). Solubility of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(4), 758–761. <https://doi.org/10.1021/jc950322w>
- Rocha, D. P., Ataide, V. N., de Siervo, A., Gonçalves, J. M., Muñoz, R. A. A., Paixão, T. R. L. C., & Angnes, L. (2021). Reagentless and sub-minute laser-scribing treatment to produce enhanced disposable electrochemical sensors via additive manufacture. *Chemical Engineering Journal*, 425, 130594. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130594>
- Rocha, D. P., Rocha, R. G., Castro, S. V. F., Trindade, M. A. G., Munoz, R. A. A., Richter, E. M., & Angnes, L. (2021). Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols. *Electrochemical Science Advances*, n/a(n/a), 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elsa.202100136>
- Rocha, D. P., Squissato, A. L., da Silva, S. M., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2020). Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. *Electrochimica Acta*, 335, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135688>
- Rocha, R. G., Ramos, D. L. O., de Faria, L. V., Germscheidt, R. L., dos Santos, D. P., Bonacin, J. A., Munoz, R. A. A., & Richter, E. M. (2022). Printing parameters affect the electrochemical performance of 3D-printed carbon electrodes obtained by fused deposition modeling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 925, 116910. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116910>
- Sağlam, Ş., Üzer, A., Erçağ, E., & Apak, R. (2018). Electrochemical Determination of TNT, DNT, RDX, and HMX with Gold Nanoparticles/Poly(Carbazole-Aniline) Film-Modified Glassy Carbon Sensor Electrodes Imprinted for Molecular Recognition of Nitroaromatics and Nitramines. *Analytical Chemistry*, 90(12), 7364–7370. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00715>
- Sağlam, Ş., Üzer, A., Tekdemir, Y., Erçağ, E., & Apak, R. (2015). Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine-aniline) film modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 139, 181–188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.059>
- Salaria, K., Mehta, N., Krishna, C. R., & Mehta, S. K. (2021). Electrochemical detection of TNT using CdS nanoparticles via cyclic voltammetry and amperometry. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100166. <https://doi.org/10.1016/J.CRGSC.2021.100166>
- Seah, T. H., Poh, H. L., Chua, C. K., Sofer, Z., & Pumera, M. (2014). Towards Graphane Applications in Security: The Electrochemical Detection of Trinitrotoluene in Seawater on Hydrogenated Graphene. *Electroanalysis*, 26(1), 62–68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.201300228>

- Senesac, L., & Thundat, T. G. (2008). Nanosensors for trace explosive detection. *Materials Today*, 11(3), 28–36. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70017-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70017-8)
- Silva, A. L., Salvador, G. M. da S., Castro, S. V. F., Carvalho, N. M. F., & Munoz, R. A. A. (2021). A 3D Printer Guide for the Development and Application of Electrochemical Cells and Devices. *Frontiers in Chemistry*, 9, 1–19. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2021.684256>
- Silva, V. A. O. P., Fernandes-Junior, W. S., Rocha, D. P., Stefano, J. S., Munoz, R. A. A., Bonacin, J. A., & Janegitz, B. C. (2020). 3D-printed reduced graphene oxide/polylactic acid electrodes: A new prototyped platform for sensing and biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 170, 112684. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112684>
- Singamneni, S., Warnakula, A., Smith, D. A., & le Guen, M. J. (2019). Biopolymer Alternatives in Pellet Form for 3D Printing by Extrusion. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 6(4), 217–226. <https://doi.org/10.1089/3dp.2018.0152>
- Singh, S. (2007). Sensors—An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 15–28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.018>
- Siqueira, G. P., Araújo, D. A. G., de Faria, L. V., Ramos, D. L. O., Matias, T. A., Richter, E. M., Paixão, T. R. L. C., & Muñoz, R. A. A. (2023). A novel 3D-printed graphite/polylactic acid sensor for the electrochemical determination of 2,4,6-trinitrotoluene residues in environmental waters. *Chemosphere*, 340, 139796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139796>
- Souza, D. de, Codognoto, L., Malagutti, A. R., Toledo, R. A., Pedrosa, V. A., Oliveira, R. T. S., Mazo, L. H., Avaca, L. A., & Machado, S. A. S. (2004). Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, 27(5), 790–797. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500019>
- Souza, D. de, Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. (2003). Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 26(1), 81–89. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>
- Stefano, J. S., Guterres e Silva, L. R., Rocha, R. G., Brazaca, L. C., Richter, E. M., Abarza Muñoz, R. A., & Janegitz, B. C. (2022). New conductive filament ready-to-use for 3D-printing electrochemical (bio)sensors: Towards the detection of SARS-CoV-2. *Analytica Chimica Acta*, 1191, 339372. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339372>
- Stefanuto, P.-H., Perrault, K., Focant, J.-F., & Forbes, S. (2015). Fast Chromatographic Method for Explosive Profiling. *Chromatography*, 2(2), 213–224. <https://doi.org/10.3390/chromatography2020213>
- Steinfeld, J. I., & Wormhoudt, J. (1998). EXPLOSIVES DETECTION: A Challenge for Physical Chemistry. *Annu. Rev. Phys. Chem*, 49, 203–235. <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.49.1.203>
- Tan, S. M., Chua, C. K., & Pumera, M. (2013). Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater. *Analyst*, 138(6), 1700–1704. <https://doi.org/10.1039/C3AN00089C>

- Trammell, S. A., Hernández, S. C., Myers-Ward, R. L., Zabetakis, D., Stenger, D. A., Gaskill, D. K., & Walton, S. G. (2016). Plasma-modified, epitaxial fabricated graphene on SiC for the electrochemical detection of TNT. *Sensors (Switzerland)*, 16(8). <https://doi.org/10.3390/s16081281>
- Trivedi, A. K., Gupta, M. K., & Singh, H. (2023). PLA Based Biocomposites for Sustainable Products: A Review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. <https://doi.org/10.1016/J.AIEPR.2023.02.002>
- Valentin Mirceski, & Rubin Gulaboski. (2014). RECENT ACHIEVEMENTS IN SQUARE-WAVE VOLTAMMETRY (A REVIEW). *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33(1), 1–12. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.20450/mjccce.2014.515>
- Veloso, W. B., Ataide, V. N., Rocha, D. P., Nogueira, H. P., de Siervo, A., Angnes, L., Muñoz, R. A. A., & Paixão, T. R. L. C. (2023). 3D-printed sensor decorated with nanomaterials by CO<sub>2</sub> laser ablation and electrochemical treatment for non-enzymatic tyrosine detection. *Microchimica Acta*, 190(2), 63. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05648-8>
- Wang, J., Bhada, R. K., Lu, J., & MacDonald, D. (1998). Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 361(1–2), 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00702-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00702-2)
- Wang, J., Hocevar, S. B., & Ogorevc, B. (2004). Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene. *Electrochemistry Communications*, 6(2), 176–179. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2003.11.010>
- Wang, J., & Pumera, M. (2006). Microchip flow-injection analysis of trace 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using mercury-amalgam electrochemical detector. *Talanta*, 69(4), 984–987. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2005.12.001>
- Wang, J., & Thongngamdee, S. (2003). On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 485(2), 139–144. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00419-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00419-7)
- Wu, P., Deng, D., Zhang, H., & Cai, C. (2016). Electrochemical detection of trinitrotoluene in water samples based on a natural mineral attapulgite modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.047>
- Xi, J., & Zhang, B. (2018). A non-reductive electrochemical sensor for ultrasensitive detection of pM-level TNT. *Analytical Methods*, 10(38), 4639–4643. <https://doi.org/10.1039/C8AY01522H>
- Yang, T., Yu, R., Chen, H., Yang, R., Wang, S., Luo, X., & Jiao, K. (2016). Electrochemical preparation of thin-layered molybdenum disulfide-poly(m-aminobenzenesulfonic acid) nanocomposite for TNT detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781, 70–75. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.09.009>



- Yew, Y. T., Ambrosi, A., & Pumera, M. (2016). Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. *Scientific Reports*, 6(1), 33276. <https://doi.org/10.1038/srep33276>
- Yinon, Jehuda. (1990). Toxicity and metabolism of explosives. *CRC Press*, 1, 1–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781439805299>
- You, T., Wu, M., & Wang, E. (1997). Determination of Hydroxylamine by Capillary Electrophoresis-Electrochemical Detection with a Palladium-Particle Modified Carbon Fiber Microdisk Array Electrode. *Analytical Letters*, 30(5), 1025–1036. <https://doi.org/10.1080/00032719708002315>
- Yu, H. A., Lee, J., Lewis, S. W., & Silvester, D. S. (2017). Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene Using a Miniaturized, Disposable Electrochemical Sensor with an Ionic Liquid Gel-Polymer Electrolyte Film. *Analytical Chemistry*, 89(8), 4729–4736. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00679>
- Zanoni, M., Borges, A., Benedetti, A., Yamanaka, H., Sotomayor, M. del P., Bessegato, G., Stradiotto, N., Zanta, C. L., & Andrade, A. (2017). PANORAMA DA ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA NO BRASIL. *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170072>
- Zhang, D., Jiang, J., Chen, J., Zhang, Q., Lu, Y., Yao, Y., Li, S., Logan Liu, G., & Liu, Q. (2015). Smartphone-based portable biosensing system using impedance measurement with printed electrodes for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 70, 81–88. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2015.03.004>
- Zhang, R., Sun, C. L., Lu, Y. J., & Chen, W. (2015). Graphene Nanoribbon-Supported PtPd Concave Nanocubes for Electrochemical Detection of TNT with High Sensitivity and Selectivity. *Analytical Chemistry*, 87(24), 12262–12269. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03390>
- Zhang, R., Zhang, C., Zheng, F., Li, X., Sun, C. L., & Chen, W. (2018). Nitrogen and sulfur co-doped graphene nanoribbons: A novel metal-free catalyst for high performance electrochemical detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT). *Carbon*, 126, 328–337. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.10.042>
- Zhang, Y., Bo, X., Luhana, C., Wang, H., Li, M., & Guo, L. (2013). A partially reduced C60-grafted macroporous carbon composite for the enhanced electrocatalysis of nitroaromatic compounds. *RSC Advances*, 3(38), 17300–17306. <https://doi.org/10.1039/C3RA42449A>
- Zólyomi, V., Koltai, J., & Kürti, J. (2011). Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene. *Phys. Status Solidi B*, 248(11), 2435–2444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.201100295>