



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQUI

MARIA MOURA CRUVINEL SOUZA

**DISPOSITIVO COLETOR-DETECTOR FABRICADO ADITIVAMENTE PARA
ANÁLISE DE EXPLOSIVOS UTILIZANDO FILAMENTO DE PLA RECICLADO
CARREGADO COM CARBON BLACK E/OU GRAFITE**

Uberlândia – MG

2024

MARIA MOURA CRUVINEL SOUZA

**DISPOSITIVO COLETOR-DETECTOR FABRICADO ADITIVAMENTE PARA
ANÁLISE DE EXPLOSIVOS UTILIZANDO FILAMENTO DE PLA RECICLADO
CARREGADO COM CARBON BLACK E/OU GRAFITE**

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).

S729 2024	<p>Souza, Maria Moura Cruvinel, 1997- DISPOSITIVO COLETOR-DETECTOR FABRICADO ADITIVAMENTE PARA ANÁLISE DE EXPLOSIVOS UTILIZANDO FILAMENTO DE PLA RECICLADO CARREGADO COM CARBON BLACK E/OU GRAFITE [recurso eletrônico] / Maria Moura Cruvinel Souza. - 2024.</p> <p>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.2024.789 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	--

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, 399, PPGQUI				
Data:	Doze de dezembro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	9h00	Hora de encerramento:	12h30
Matrícula do Discente:	12322QMI002				
Nome do Discente:	Maria Moura Cruvinel Souza				
Título do Trabalho:	Dispositivo coletor-detector fabricado aditivamente para análise de explosivos utilizando filamento de PLA reciclado carregado com carbon black e/ou grafite				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Dispositivos eletroquímicos de alto desempenho: novos materiais e estratégias de produção				
ODS 9 e 14	<p>ODS 9 - Indústria, Inovação e infraestrutura - Construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável, e fomentar a inovação.</p> <p>ODS 14 - Vida na água - Conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares, e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável.</p>				

Reuniu-se de forma híbrida, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones e na sala virtual <https://meet.google.com/odg-fksi-bfa>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Djenaine de Souza**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Jéssica Santos Stefano**, da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) (na sala virtual) 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):

Aprovada.

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 12/12/2024, às 12:26, 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 **Jéssica Santos Stefano, Usuário Externo**, em 12/12/2024, às 12:26, 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 **Djenaine de Souza, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/12/2024, às 12:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5852625** e o código CRC **F9845D67**.

*Dedico este trabalho a meus pais,
que sempre foram minha
inspiração e força para continuar
nessa caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre me guiar pelos melhores caminhos e colocar as pessoas certas na minha trajetória.

Agradeço a meus pais por tudo que já fizeram por mim para que eu pudesse estar aqui hoje. As minhas irmãs, Áurea e Isabel, por todo apoio oferecido nessa etapa. E aos meus afilhados, Matias e Daniel, que são tão pequenos e não imaginam a força que me passam para continuar.

Ao meu orientador, Prof. Rodrigo Muñoz, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa e permitido eu concluir um sonho antigo de fazer o mestrado e por ter compartilhado tanto conhecimento.

Aos meus amigos que caminharam esse período comigo, em especial, a Fernanda que sempre esteve presente, tornando a vida mais leve, me oferecendo apoio e auxiliando em momentos difíceis.

Aos amigos que encontrei no NUPE, em especial a Amanda, Ana Clara, Isabella, Mariana, Raquel, Mayane, Gilvana, Marina, Thiago e David. Vocês foram suporte nos dias tristes, me passaram conhecimento e mais do que isso, foram a parte descontraída e engraçada de muitos dias compartilhados.

A todos os professores, colegas e funcionários do IQ-UFU que contribuíram com a minha formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa concedida que foi fundamental para a realização desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG pelo apoio à pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, pela contribuição com esse trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram com esse momento. A todos, o meu muito obrigada!

“A construção mental das nossas atividades diárias, mais do que a atividade em si, é o que define a nossa realidade”

Livro: O jeito Harvard de ser feliz.

RESUMO

O 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) é um explosivo amplamente empregado em atividades militares devido seu baixo custo e baixa sensibilidade a impactos mecânicos. Muito utilizado também em ataques terroristas e eventos criminosos, seus resíduos e subprodutos se tornam vestígios em investigações forenses, sendo que alguns dos métodos utilizados por peritos para detecção de TNT são caros, trabalhosos e não portáteis. Com isso, tem-se a necessidade de desenvolver métodos sensíveis, baratos e portáteis para a detecção rápida do explosivo. Portanto, esse trabalho apresenta um dispositivo fabricado por impressão 3D com dupla função: um coletor de resíduos e detector do explosivo TNT utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada. Dois filamentos de ácido polilático reciclado (rPLA) e óleo de rícino foram produzidos em laboratório e testados. O primeiro filamento, apresenta apenas carbon black (CB) como material condutor. Enquanto o segundo, foi adicionado grafite (Gpt) a fim de manter as propriedades eletroquímicas e reduzir os custos de produção. Os eletrodos fabricados em laboratório foram comparados com eletrodos fabricados a partir de filamento comercial (que contém PLA e CB) sendo notável a superioridade eletroquímica dos filamentos produzidos, sem nenhuma etapa prévia de tratamento e/ou ativação. A resposta eletroquímica do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ mostrou uma separação de potencial de pico anódico – catódico de 180 ± 8 mV (Gpt-CB-rPLA) e 240 ± 6 mV (CB-rPLA), enquanto o eletrodo comercial apresentou uma separação de 740 ± 10 mV. Além disso, os eletrodos fabricados de material reciclável apresentaram resistência a transferência de carga (R_{ct}) inferior ($1040 \pm 50 \Omega$ Gpt-CB-rPLA, $1810 \pm 30 \Omega$ CB-rPLA e $9620 \pm 280 \Omega$ CB-PLA) e uma constante de transferência heterogênea de elétrons (k^0) superior ao eletrodo comercial ($6,91 (\pm 0,58) \times 10^{-3}$ Gpt-CB-rPLA; $5,31 (\pm 0,40) \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ CB-rPLA e $3,62 (\pm 0,38) \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ CB-PLA). Curvas de calibração foram construídas para detectar o TNT obtendo valores de limite de detecção (LOD) de 0,88 e 3,42 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para os eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA respectivamente e 1,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o eletrodo comercial. Para aplicação em amostra real, foi realizada uma simulação de explosão com o TNT e testado duas maneiras de coletar os resíduos para sua detecção, coleta por pontos e fricção. É importante destacar que os resultados obtidos foram alcançados sem tratamento ou ativação do eletrodo, o que sugere que a superfície rugosa do eletrodo fabricado é uma característica vantajosa para a

coleta de resíduos explosivos, permitindo que a plataforma seja simplesmente esfregada em diferentes superfícies em cenários de crime.

Palavras-chave: 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), impressão 3D, sensores eletroquímicos, manufatura aditiva, compostos nitroaromáticos, economia circular, polímero reciclado.

ABSTRACT

2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) is an explosive widely used in military activities due to its low cost and low sensitivity to mechanical impacts. It is also frequently used in terrorist attacks and criminal events, leaving residues and by-products that become key traces in forensic investigations. The methods employed by forensic experts for TNT detection are expensive and complex. Thus, there is a need to develop sensitive, low-cost, and portable methods for the rapid detection of this explosive. This work presents a 3D-printed device with a dual function: a residue collector and a TNT explosive detector using square-wave voltammetry. Two filaments produced in the laboratory from recycled polylactic acid (rPLA) and castor oil were tested. The first filament contained only carbon black (CB) as the conductive material. The second filament included graphite (Gpt) to maintain electrochemical properties while reducing production costs. Laboratory-fabricated electrodes were compared with electrodes made from commercial filament (composed of PLA and CB), demonstrating the superior electrochemical performance of the lab-produced filaments without requiring any prior treatment or activation. The electrochemical response of the redox pair $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ showed a peak-to-peak separation of 180 ± 8 mV (Gpt-CB-rPLA) and 240 ± 6 mV (CB-rPLA), while the commercial electrode exhibited a separation of 740 ± 10 mV. Furthermore, the electrodes fabricated from recyclable materials displayed lower charge transfer resistance (R_{ct}) ($1040 \pm 50 \Omega$ for Gpt-CB-rPLA, $1810 \pm 30 \Omega$ for CB-rPLA, and $9620 \pm 280 \Omega$ for CB-PLA) and a higher heterogeneous rate constant (k^0) than the commercial electrode ($6.91 (\pm 0.58) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for Gpt-CB-rPLA; $5.31 (\pm 0.40) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for CB-rPLA and $3.62 (\pm 0.38) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for CB-PLA). Calibration curves for TNT detection yielded limits of detection (LOD) of 0.88 and 3.42 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the Gpt-CB-rPLA and CB-rPLA electrodes, respectively, and 1.55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the commercial electrode. For real sample application, a TNT explosion simulation was performed, and two methods for collecting residues were tested: point collection and friction collection. It is noteworthy that the results were achieved without electrode treatment or activation, suggesting that the rough surface

of the fabricated electrode is advantageous for collecting explosive residues. This feature allows the platform to be simply rubbed against different surfaces at crime scenes.

Keywords: 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 3D printing, electrochemical sensor, additive manufacturing, nitroaromatic compounds, circular economy, recycled polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural dos principais componentes utilizados em explosivos industriais.	18
Figura 2: Reação química de nitração do tolueno para formação de TNT.	20
Figura 3: Possíveis rotas de redução eletroquímica da molécula de TNT	21
Figura 4: Tipos de coletores (adesivo, papel filtro e swab, respectivamente) já relatados na literatura para a coleta de resíduos em locais de interesse.	23
Figura 5: Modelo de <i>stub</i> utilizado na coleta de resíduos forenses.	24
Figura 6: Imagens dos componentes da célula eletroquímica impressa em 3D. (A) corpo da célula; (B) parafusos; (C) tampa; (D) base da célula; (E) chapa de aço; (H) célula eletroquímica montada.	40
Figura 7: Esquema da coleta e detecção dos resíduos de TNT. (A) explosão simulada realizada por especialistas em explosivos da Polícia Federal Brasileira; (B) imagens reais mostrando a coleta de TNT em placa de metal na qual o explosivo de TNT foi colocado antes da explosão; (C) eletrodo coletor fabricado aditivamente; e (D) célula eletroquímica impressa fabricada aditivamente pronta para ser montada com o eletrodo coletor colocado na parte inferior da célula.	41
Figura 8: Análise Termogravimétrica do PLA reciclado, óleo de rícino e filamentos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA.	42
Figura 9: Espectro Raman para a superfície dos eletrodos CB/rPLA (linha preta) e Gpt-CB/rPLA (linha vermelha).	44

Figura 10: Imagens MEV (A) partículas do pó de grafite; (B) partículas de pó de carbon black e das superfícies dos eletrodos (C) CB-rPLA e (D) Gpt-CB-Rpla	45
Figura 11: Dados XPS para os eletrodos (A) CB-rPLA e (B) Gpt-CB-rPLA	46
Figura 12: Imagem do ângulo de contato dos eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA antes (A, B) e depois da amostragem (C, D), respectivamente	47
Figura 13: Voltametria cíclica variando a taxa de varredura (5-500 mV s ⁻¹) com sonda de 1 mmol L ⁻¹ [Ru(NH ₃) ₆] ^{3+/2+} em solução de 0.1 mol L ⁻¹ KCl usando como eletrodos de trabalho (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA, e (C) CB-PLA comercial. Step (5 mV).	49
Figura 14: CV registrados a 2 mmol L ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ , utilizando os eletrodos fabricados em laboratório e comercial. Condições CV: taxa de varredura (50 mV s ⁻¹) e step (5 mV).	51
Figura 15: Diagramas de Nyquist EIS na presença de 2 mmol L ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ aplicando um potencial de meia onda (+0,22 V vs. Ag AgCl KCl _(sat.)). Faixa de frequência entre 0,1 a 50.000 Hz e amplitude do sinal de 10 mV.	53
Figura 16: (A) CV registrados a 0,5 mmol L ⁻¹ TNT em HCl 0,01 mol L ⁻¹ . Condições CV: taxa de varredura (50 mV s ⁻¹) e step (5 mV) e (B) Mecanismo de redução do TNT em uma solução aquosa para um grupo nitro.	56
Figura 17: SWV para aumento de concentrações sucessivas de TNT (5 a 100 μmol L ⁻¹) em HCl 0,01 mol L ⁻¹ utilizando em (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA e (C) CB-PLA comercial e a respectiva curva de calibração. Condições SWV: step = -6 mV, amplitude = 40 mV e f = 20 s ⁻¹	58
Figura 18: Repetibilidade inter eletrodo (n = 5) com 30 μmol L ⁻¹ de TNT em 0,01 mol L ⁻¹ de HCl (pH 2,00) para os eletrodos (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA e (C) CB-PLA comercial. Variação das intensidades de corrente para os eletrodos (A') Gpt-CB-rPLA, (B') CB-rPLA e (C') CB-PLA comercial. Condições SWV: f = 20 s ⁻¹ ; step = - 6 mV; a = 40 mV.	62
Figura 19: Repetibilidade intra eletrodo (n = 10) com 30 μ mol L ⁻¹ de TNT em 0,01 mol L ⁻¹ de HCl (pH 2,00) para os eletrodos (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA e (C) CB-PLA comercial. Variação respectiva das intensidades de corrente para os eletrodos (A') Gpt-CB-	

rPLA, (B') CB-rPLA e (C') CB-PLA comercial. Condições SWV: $f = 20 \text{ s}^{-1}$; $\text{step} = -6 \text{ mV}$; $a = 40 \text{ mV}$ 63

Figura 20: Repetibilidade intra dias ($n = 5$) com $30 \mu \text{ mol L}^{-1}$ de TNT em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH 2,00) para os eletrodos (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA e (C) CB-PLA comercial. Variação das intensidades de corrente para os eletrodos (A') Gpt-CB-rPLA, (B') CB-rPLA e (C') CB-PLA comercial. Condições SWV: $f = 20 \text{ s}^{-1}$; $\text{step} = -6 \text{ mV}$; $a = 40 \text{ mV}$ 64

Figura 21: Respostas de SWV para o branco (linhas tracejadas) e amostras de TNT coletadas após explosão simulada com o auxílio da Polícia Federal do Brasil (amostras 1, 2, 3 e 4), usando HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de (A, B) Gpt-CB-rPLA e (C, D) CB-rPLA foram usados como coletores (as amostras 1 e 2 foram obtidas por **fricção**, enquanto as amostras 3 e 4 **ponto a ponto**). A linha verde refere-se à resposta de SWV para uma solução padrão de TNT $50 \mu \text{ mol L}^{-1}$. Condições de SWV: amplitude = 40 mV ; $\text{step} = -6 \text{ mV}$; frequência = 20 s^{-1} . 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das características da impressão 3D	26
Tabela 2: Trabalhos relatados na literatura para produção de filamentos.	31
Tabela 3: Lista de reagentes e procedência.	37
Tabela 4: Parâmetros de impressão utilizados na fabricação dos eletrodos de trabalho.....	39
Tabela 5: Comparação entre parâmetros eletroquímicos, intensidades de correntes de pico catódicas (-I _{pc}) e anódicas (I _{pa}), separação pico a pico (ΔE_p), transferência de carga heterogênea (k^0), resistência de transferência de carga (R _{ct}) para os eletrodos CB-rPLA, Gpt-CB-rPLA e CB-PLA comercial não tratados.	54
Tabela 6: Intervalos estudados e valores otimizados para determinação de TNT usando SWV.	55
Tabela 7: Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para TNT usando eletrodos de trabalho impressos em 3D Gpt-CB-rPLA, CB-rPLA e CB-PLA comerciais.	60
Tabela 8: Comparação dos sensores eletroquímicos produzidos com outros relatados na literatura para determinação de TNT.	65

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS: Acrilonitrila butadieno estireno

BJT: Jateamento de Aglutinante

CAD: Design assistido por computador

CB/PLA: Carbon black/ ácido polilático

CB: Carbon Black

CB-rPLA: Carbon black/ácido polilático reciclado

CCD: Cromatografia em camada fina

CNTs: Nanotubos de carbono

CV: Voltametria cíclica

DED: Deposição de Energia Direcionada

DNT: 2,4-dinitrotolueno

DRX: Difração de raios X em pó

EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{pa}: Potencial de pico anódico

E_{pc}: Potencial de pico catódico

FDM: Modelagem por deposição fundida

FFF: Fabricação por filamento fundido

FRX: Fluorescência de raios X

G/PLA: Grafeno/ ácido polilático

GC: Cromatografia gasosa

GC-MS: Espectrometria de massa por cromatografia gasosa portátil

Gpt: Grafite

Gpt-CB-rPLA: Grafite-carbon black-ácido polilático

GSR: Resíduos de disparos de armas de fogo

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência

IMS: Espectrometria de mobilidade iônica

I_{pa}: Corrente de pico anódica

I_{pc}: Corrente de pico catódica

k⁰: Constante heterogênea de transferência de elétrons

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

MEX: Extrusão de Material

MJT: Jateamento de Material

PA: Ácido pícrico

PBF: Fusão em Leito de Pó

PES: Poli(succinato) de etileno

PET: Tereftalato de polietileno

PETg: Polietileno tereftalato glicol

PLA: Ácido polilático

PP: Poli(propileno)

PVA: Acetato de polivinila

Rct: Resistência de transferência de carga

RDX: trinitro-triazaciclohexano

rPLA: Ácido polilático reciclado

RSD: Desvios padrão relativos

SHL: Laminação em Folhas

SPE: Eletrodos impressos

SSA: Área de superfície específica

STL: Linguagem Triângulo Padrão

SWV: Voltametria de onda quadrada

Tetryl: trinitro-fenil-metilnitramina

TGA: Análise termogravimétrica

TNP: 2,4,6-trinitrofenol

TNT: 2,4,6-trinitrotolueno

TPU: Poliuretano

VPP: Fotopolimerização em Cuba

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

ΔE_p : Separação de potencial de pico anódico - catódico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações Gerais	17
1.2 Explosivos e seu uso	17
1.3 2,4,6-trinitrotolueno	19
1.4 Técnicas de detecção de explosivos	21
1.5 Etapa de coleta de resíduos	22
1.6 Manufatura Aditiva	25
1.6.1 Modelagem por deposição fundida (FDM)	27
1.6.2 Filamentos para impressão 3D	28
1.6.3 Tratamento da superfície dos eletrodos fabricados por impressão 3D	30
1.6.4 Síntese de filamentos condutivos	31
2. OBJETIVOS	35
2.1 Objetivos específicos	35
3. PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 Caracterizações físicas e eletroquímicas	36
3.2 Reagentes e preparo de amostras	37
3.3 Produção dos filamentos a partir de PLA reciclado	38
3.4 Fabricação dos eletrodos por impressão 3D e instrumentação eletroquímica	38

3.5 Coleta de TNT a partir de uma simulação de explosão	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Análise térmica dos filamentos	42
4.2 Espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
4.3 Espectroscopia por raios X (XPS)	45
4.4 Estudo da molhabilidade da superfície do eletrodo.....	47
4.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos fabricados.....	48
4.6 Determinação eletroquímica do explosivo TNT por voltametria de onda quadrada (SWV)	54
4.7 Curvas de calibração e testes de repetibilidade	57
4.8 Aplicação em amostra real de explosão	67
5. CONCLUSÃO.....	69
6. PERSPECTIVAS	70
7. REFERÊNCIAS	70
8. SÚMULA CURRICULAR.....	85
8.1 Produções científicas	85
8.2 Participação em eventos.....	86
8.3 Trabalhos apresentados em congressos	86

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Nos últimos anos, o número de ataques terroristas tem se intensificado, sendo que, em 2021, incidentes com explosivos ultrapassaram a marca de 1800 ataques (GLOBAL TERRORISM DATABASE, 2022). Muitos desses explosivos são compostos baseados na mistura de nitrocompostos como o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). Além de explosivo, o TNT também causa problemas ambientais já que é um poluente orgânico persistente (ÖZCAN et al., 2019), além de ser tóxico para seres humanos. Devido às questões ambientais e à necessidade de identificação de suspeitos, a detecção de explosivos tornou-se alvo de muitos estudos.

Desenvolver métodos práticos, rápidos, sensíveis, seletivos e portáteis para a detecção de TNT é uma necessidade. Para atender a demanda, técnicas eletroanalíticas têm-se mostrado uma excelente alternativa aos métodos convencionais que muitas vezes são caros e dependem de equipamentos robustos.

Nesse contexto, a impressão 3D tem se mostrado uma grande aliada da química eletroanalítica, como por exemplo na construção de sensores eletroquímicos (muitas vezes fabricados com materiais reciclados) que possibilitam a detecção de explosivos, como o TNT, em níveis traços, que é geralmente a concentração em que esses compostos são encontrados.

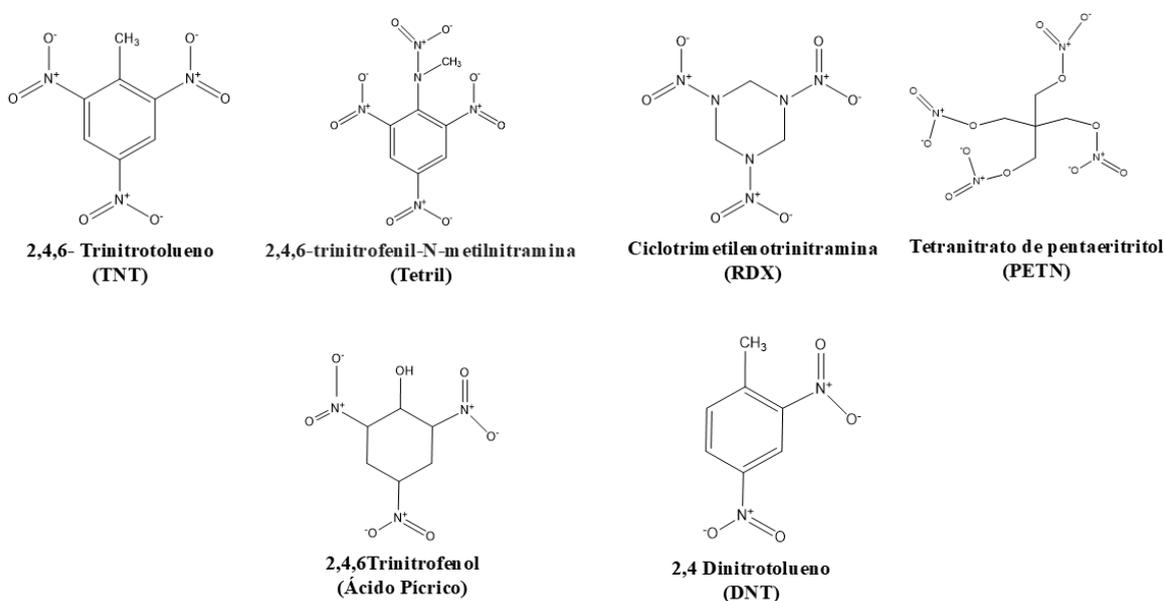
1.2 Explosivos e seu uso

Explosivos são substâncias ou dispositivos capazes de produzir rapidamente grandes volumes de gases (FARIAS, 2010) e calor, liberando energia rapidamente (AKHGARI; FATTAHI; OSKOEI, 2015; JUNAID et al., 2022) através da decomposição química na presença de estímulos térmicos, elétricos ou mecânicos (ou reações nucleares). Podem ser classificados com base em sua estrutura química em nitroaromáticos, ésteres de nitrato, nitraminas e peróxidos (GRIGORIANTS et al., 2008), sendo os nitroaromáticos os mais utilizados em operações militares e atos criminosos.

Os nitroaromáticos são compostos orgânicos que contêm um ou mais grupos funcionais nitro (-NO₂). Quando esses compostos possuem mais de um grupamento nitro, a tendência à explosão aumenta devido à maior facilidade de liberação de energia durante sua

decomposição (MA; WANG; WANG, 2015). Dentre os principais componentes de explosivos industriais estão 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), 2,4,6-trinitrofenol (TNP) ou ácido pícrico (PA), 2,4-dinitrotolueno (DNT), trinitro-triazaciclohexano (RDX), Tetranitrato de pentaeritritol (PETN) e 2,4,6-trinitro-fenil-metilnitramina (Tetрил). As estruturas de cada um desses compostos são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Fórmula estrutural dos principais componentes utilizados em explosivos industriais.



Fonte: A autora.

Apesar da diversidade de explosivos, nem sempre os comerciais são acessíveis. Com isso, uma alternativa são os caseiros, onde ocorre a produção ilegal a partir de matérias-primas com acesso facilitado no mercado ou em laboratórios químicos, como por exemplo, explosivos mistos à base de clorato de potássio, perclorato de potássio e perclorato de amônio em uma mistura com combustíveis orgânicos; explosivos à base de ácido perclórico e bases orgânicas (como etilenodiamina, fenilenodiamina, anilina) e explosivos líquidos baseados em misturas de ácido nítrico concentrado (98%) com combustíveis orgânicos (compostos nitroaromáticos) (KOTRLÝ et al., 2016).

Como destacado anteriormente, com o crescente uso de explosivos, esse torna-se um caso de preocupação da segurança pública. Embora no Brasil os ataques terroristas com uso

de explosivos não sejam tão expressivos, o uso do composto ganhou destaque em outros tipos de eventos criminosos como ataques a bancos, lotéricas e caixas eletrônicos. Entre os anos de 2022 e 2023, um total de 258 ataques a caixas eletrônicos com uso de explosivos foram registrados em todo território nacional (CONTRASP, 2023).

A análise e a investigação de crimes relacionados ao uso de explosivos são etapas essenciais para reconstruir eventos passados, contribuindo para a busca de soluções desses atos criminosos, sendo a coleta de vestígios uma fase crucial, visto que resíduos de explosivos não detonados ou produtos resultantes da reação costumam ser encontrados no local da explosão (HURI, 2017; PAWŁOWSKI et al., 2017). Estes resíduos são capazes de impregnar nas superfícies e em indivíduos que tenham manuseado o material (ROMOLO et al., 2015). Com isso, identificar esses resíduos é importante em uma investigação criminal tanto para identificar possíveis suspeitos quanto o material utilizado.

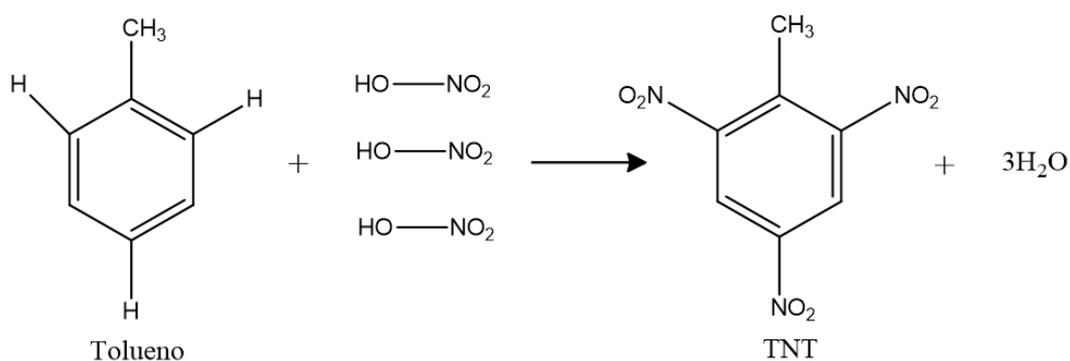
Além da importância no contexto forense, esses materiais também levantam preocupações ambientais significativas. A contaminação ambiental causada por explosivos é um problema desde a época dos grandes conflitos mundiais. Grande parte do armamento bélico pós 2ª Guerra Mundial foi descartado nos mares da Alemanha (BBC NEWS BRASIL, 2019). Estima-se que 300 mil toneladas de armas químicas ainda persistem nessas águas, sendo a maior parte armamento convencional, composto por TNT (VEDENIN et al., 2024). Pesquisadores relataram grandes riscos causados pela presença do material, como de explosão e contaminação da fauna e flora marinhas, identificando a presença de subprodutos do TNT em mexilhões e peixes de importância comercial como solha e linguado (APPEL et al., 2018; BECK et al., 2022; VEDENIN et al., 2024)

1.3 2,4,6-trinitrotolueno

Dentre as diversas classes de explosivos, como já citado anteriormente, temos os compostos nitroaromáticos como o 2,4,6-trinitrotolueno, ou como é mais conhecido, TNT. Esse que é um material de alta energia e potente, com estabilidade térmica adequada e baixa sensibilidade a impactos mecânicos, amplamente utilizado em diversas misturas explosivas tanto na indústria militar quanto em aplicações especiais, devido ao seu baixo custo e a facilidade de fusão (KYPRIANOU et al., 2020). Geralmente produzido pela reação química de nitração do tolueno (Figura 2) (KYPRIANOU et al., 2020; MILLAR et al., 2011), sendo

muito utilizado pelos militares para produção de bombas, granadas, composição de propulsores e explosivos de demolição (HONEYCUTT; JARVIS; MCFARLAND, 1996), além de ser utilizado em atos criminosos.

Figura 2: Reação química de nitração do tolueno para formação de TNT.

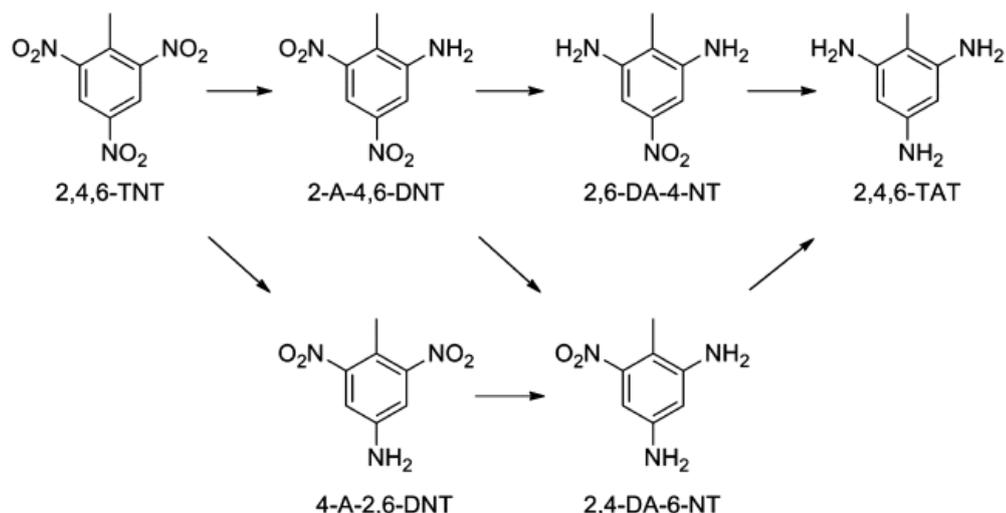


Fonte: A autora.

O risco ambiental também está presente uma vez que o TNT e seus produtos de degradação são poluentes orgânicos persistentes (ÖZCAN et al., 2019), difíceis de serem remediados devido a sua natureza quimicamente inerte (WU et al., 2016) e reconhecidos por exercer efeitos tóxicos em organismos marinhos, mamíferos e seres humanos, além de serem classificados como cancerígenos e mutagênicos (VEDENIN et al., 2024; WANG; THONGNGAMDEE, 2003).

O TNT, um dos explosivos mais amplamente usado, tem sido objeto de intensos estudos nos últimos anos. Seu mecanismo de redução eletroquímica em solventes aquosos já foi descrito na literatura (Figura 3), proporcionando uma compreensão detalhada de suas reações e características no contexto eletroquímico (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012).

Figura 3: Possíveis rotas de redução eletroquímica da molécula de TNT.



Fonte: CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012

O grupo nitro presente na molécula de TNT torna-a suscetível a reações de redução eletroquímica devido à deficiência eletrônica no átomo de nitrogênio, que age como um excelente receptor de elétrons (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012; WANG, 2007). O mecanismo, ocorre em cada um dos três grupos nitro da molécula, de forma preferencial nas posições *orto* (que é mais favorável energeticamente) e posteriormente na posição *para* levando à formação de um intermediário nitroso que é mais facilmente redutível que os outros grupos nitros. Este é então reduzido a um intermediário de hidroxilamina pelo processo de 2 elétrons e 2 prótons e posteriormente reduzido a amina aromática com eliminação da molécula de água. Assim, comumente observa-se três picos de redução para a molécula de TNT quando é empregado a voltametria cíclica e um par redox da oxidação da hidroxilamina (RNHOH) e redução do grupo nitroso (RNO), com 6 elétrons e 6 prótons envolvidos na redução de cada grupo nitro totalizando 18 elétrons e 18 prótons no mecanismo total (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012; YU et al., 2017).

1.4 Técnicas de detecção de explosivos

Com essas duas questões cruciais, a ambiental e a forense, a detecção de TNT se torna essencial. No contexto forense, a identificação de explosivos em cenas de crime envolve a coleta de resíduos não consumidos ou subprodutos da reação frequentemente encontrados (HURI, 2017). Uma vez localizados, analisados e identificados, esses resíduos

podem ser fundamentais em várias etapas da investigação, como na associação do tipo de explosivo a indivíduos suspeitos de realizar o ataque (TURILLAZZI et al., 2010).

Os cientistas forenses precisam analisar e reunir informações sobre as evidências físicas coletadas para vincular a cena do crime ao autor. Contudo, existem muitos desafios como matrizes complexas, amostras limitadas e interpretações ambíguas por meio de contaminantes (ADAMS et al., 2013). Frequentemente, as metodologias empregadas na detecção de explosivos incluem equipe canina treinada (FURTON, 2001), imagens de raio X (WELLS; BRADLEY, 2012), espectrometria de mobilidade iônica (IMS), cromatografia gasosa portátil com espectrometria de massa (GC-MS) (NA et al., 2007) e kit de teste pontual são exemplos de testes preliminares de cor frequentemente empregados na triagem laboratorial de resíduos explosivos (HURI, 2017).

A espectrometria de mobilidade iônica (IMS) é um exemplo de método espectroscópico que tem sido usado em campo para detecção de explosivos (KHAYAMIAN, 2003) sendo de alta seletividade e sensibilidade. No entanto, é um equipamento de alto valor e robusto. Outros equipamentos como cromatografia gasosa (GC), e cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC/MS) (CHAKRABORTTY; BAGCHI (CHATTARAJ); CHANDRA LAHIRI, 2015), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (MILLER et al., 2010), difração de raios X em pó (DRX) e a fluorescência de raios X (FRX) também são sensíveis, apresentando baixos limites de detecção. Entretanto, assim como o IMS apresentam alto custo de compra e manutenção. Por outro lado, métodos colorimétricos são uma alternativa a portabilidade, baixo custo e rápida detecção (HURI, 2017). Porém, tem a necessidade de preparar reagentes e eles ainda podem apresentar respostas falso positivo o que pode influenciar negativamente em um laudo onde é necessário certeza para confirmar um suspeito, por exemplo.

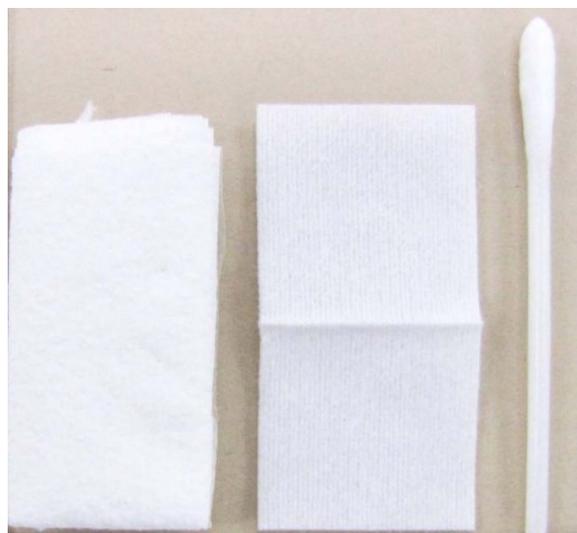
1.5 Etapa de coleta de resíduos

A técnica de coleta com *swab* (haste flexível), fita adesiva ou papel filtro é amplamente utilizada para coletar resíduos em superfícies sólidas, como metais, plásticos, pele humana e tecidos. A eficácia desse método não depende apenas da área de contato, mas também de outros fatores, incluindo o tipo de solvente utilizado, o tempo decorrido entre a

explosão e a análise, além das características específicas da amostra alvo (DETATA; COLLINS; MCKINLEY, 2013; SONG-IM; BENSON; LENNARD, 2012).

Esses materiais, quando previamente umedecidos, têm a capacidade de aderir resíduos à sua estrutura, ao serem esfregados em uma superfície contaminada. Com o resíduo aderido à superfície, geralmente será necessária uma etapa de extração assim possibilitando a análise posterior por meio de diversas técnicas analíticas (FARIAS, 2010). A Figura 4 apresenta alguns dos materiais coletores utilizados.

Figura 4: Tipos de coletores (adesivo, papel filtro e swab, respectivamente) utilizados na coleta de resíduos em locais de interesse.



Fonte: Adaptado de (SUNG, 2017)

Outra forma de coletar os resíduos é utilizando os *stubs* que consistem em um suporte de alumínio cujo diâmetro é adequado com o porta-amostra do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e cuja superfície possui uma fita adesiva dupla face de carbono (BRUNI, 2012) (Figura 5) que é friccionada na superfície com o respectivo resíduo e posteriormente realizada a análise no MEV/EDS.

Figura 5: Modelo de *stub* utilizado na coleta de resíduos forenses.



Fonte: Adaptado de (DE BRUIN et al., 2012)

Baseando-se no princípio de esfregar swabs e/ou stubs sobre superfícies contaminadas, o grupo de O'Mahony, em 2012, propôs uma ideia inovadora: usar o mesmo conceito, mas com eletrodos de trabalho como dispositivos de coleta, oferecendo uma abordagem promissora para amostragem (O'MAHONY et al., 2012). Essa etapa envolve esfregar diretamente o eletrodo de trabalho na superfície onde os resíduos estão depositados, promovendo a transferência direta do analito para a superfície do eletrodo. Essa abordagem foi implementada utilizando eletrodos impressos (SPE, do inglês *screen-printed electrodes*) para a coleta de resíduos de disparos de armas de fogo (GSR) em superfícies contaminadas. Cardoso (2019) propôs utilizar um dispositivo impresso em 3D a partir de um filamento comercial para amostrar e detectar explosivos (CARDOSO et al., 2019). Castro (2020) utilizou o mesmo tipo de eletrodo impresso por impressão 3D como amostrador e sensor na detecção simultânea de chumbo e antimônio (CASTRO et al., 2020).

O método proposto como “*Swipe and scan*” mostrou-se vantajoso em relação ao tempo de análise e eliminação de etapas de pré-tratamento, minimizando assim custos e erros associados ao armazenamento e transporte das amostras. Considerando os resultados promissores dos estudos anteriormente mencionados, surge como objetivo desse trabalho utilizar a manufatura aditiva para produzir sensores e coletores a partir de materiais reciclados, favorecendo a economia circular, para detecção de explosivos em amostras reais de explosão de TNT.

1.6 Manufatura Aditiva

A tecnologia por impressão 3D, uma das formas mais comuns de manufatura aditiva, tem ganhado destaque significativo nos últimos anos graças à sua capacidade de fabricar dispositivos tridimensionais de maneira rápida e econômica. Essa tecnologia tem encontrado aplicações em uma ampla gama de setores, como o aeroespacial, engenharia civil, engenharia de alimentos, farmacêutico e saúde (CARRASCO-CORREA et al., 2022; DEROSI et al., 2018; GUPTA et al., 2015; HUANG et al., 2013; PATI et al., 2015). Mais recentemente, áreas como a química analítica e a eletroquímica também têm se beneficiado de seus avanços (AMBROSI; PUMERA, 2016).

Diferente da manufatura subtrativa, que parte de um bloco de material e remove excessos até alcançar a forma desejada, a manufatura aditiva constrói o objeto tridimensional ao depositar material em camadas sucessivas sendo possível obter geometrias elaboradas e complexas (RYAN; DOWN; BANKS, 2021). Existem sete grupos de processo da manufatura aditiva com características específicas em relação ao processo de aplicação, cura da peça e/ou material de partida que são: 1) *Extrusão de Material* (MEX - *Material Extrusion*): processo popular que extruda o material plástico aquecido para construir objetos camada por camada; 2) *Jateamento de Aglutinante* (BJT - *Binder Jetting*): utiliza um agente de ligação para unir partículas de pó, criando peças camada por camada; 3) *Fusão em Leito de Pó* (PBF - *Powder Bed Fusion*): utiliza lasers ou outras fontes de energia para fundir seletivamente partículas de pó; 4) *Jateamento de Material* (MJT - *Material Jetting*): deposição de gotas da resina que são solidificadas camada por camada; 5) *Deposição de Energia Direcionada* (DED - *Direct Energy Deposition*): método de impressão que simultaneamente deposita e funde material, comumente utilizado para metais; 6) *Fotopolimerização em Cuba* (VPP - *Vat Photopolymerization*): utiliza luz para curar resinas líquidas formando camadas sólidas; 7) *Laminação em Folhas* (SHL - *Sheet Lamination*): objetos são construídos unindo camadas de material em folhas, que são cortadas conforme necessário; (PAGAC et al., 2021). A Tabela 1 resume algumas características da tecnologia de impressão 3D, incluindo resolução e materiais utilizados em cada técnica.

Tabela 1: Resumo de algumas características da tecnologia de impressão 3D.

Técnicas	Resolução	Material	Vantagens	Desvantagens
MEX	100-250 μm	Polímero e compósito	Velocidade de processamento rápida; Menor tempo de processamento; Menor custo do que outras tecnologias de impressão 3D	Baixa resolução; Requer suporte; Propriedades mecânicas fracas.
BJT	10-100 μm	Cerâmica, metal e polímero	Pode incorporar materiais com graduação funcional; Criação de objetos grandes	Requisitos de propriedade mecânica (e até mesmo de precisão geométrica) são limitados
PBF	10-100 μm	Pó metálico, polímero, cerâmica	Não necessita de material de suporte; Alta resolução; Alta resistência e eficiência de tempo	O pós-processamento é obrigatório devido à sua rugosidade; Material de alto custo; Baixo controle sobre a topografia da superfície
MJT	20 μm	Fotopolímeros	Menor desperdício do que outras técnicas de impressão 3D; Possibilidade de produzir objetos coloridos	Alto custo; Pós-tratamento necessário; Propriedades mecânicas ruins
DED	50-200 μm	Metais	Possibilidade de impressão de ligas metálicas	Mais caro do que outras técnicas de impressão 3D Requer laser que compromete a resolução da peça
VPP	1-150 μm	Resina de fotopolímero fotoresina (à base de acrilato ou	Alta resolução; Estrutura de suporte não é necessária; Bom para construções complexas;	Processo caro; O método de pós-processamento é obrigatório devido à sua rugosidade;

		epóxi com fotoiniciador patentado)	Alta resistência e eficiência de tempo.	Necessidade de pós-processamento sob luz UV para garantir propriedades mecânicas ótimas; Dificuldade em obter objetos coloridos.
SHL	100 µm	Chapas Metálicas de Polímero	Possibilidade de impressão de ligas metálicas	Mais caro do que outras técnicas de impressão 3D; Requer laser que compromete a resolução da peça

Dentre as técnicas citadas, a extrusão de material (MEX) é amplamente mencionada na literatura devido ao surgimento de impressoras com softwares de código aberto, facilitando o seu uso e desenvolvimento. Este método envolve a deposição de material em camadas, com a extrusão de um termoplástico através de um bico aquecido com controle de temperatura, se dividindo em duas subcategorias principais: a escrita direta assistida por laser, que envolve a deposição de uma tinta líquida e a modelagem por deposição fundida (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

1.6.1 Modelagem por deposição fundida (FDM)

A modelagem por deposição fundida (FDM - *Fused Deposition Modeling*) é a mais popular, destacando-se por sua acessibilidade, prototipagem de objetos desejados por meio de arquivos digitais com diferentes geometrias e capacidade de produção em larga escala. Além disso, apresenta outros benefícios como fabricação de baixo custo e boa qualidade de impressão; liberdade de design; diversos tipos de materiais para impressão (incluindo materiais biodegradáveis) e menor geração de resíduos quando comparada a manufatura subtrativa (AMBROSI; PUMERA, 2016; GÜLCAN; GÜNAYDIN; TAMER, 2021; KELEŞ; BLEVINS; BOWMAN, 2017; STEFANO et al., 2022b).

Na técnica FDM, o processo envolve o uso de filamentos termoplásticos que são aquecidos até o ponto de fusão ao passar por um bico de extrusão, ajustado à temperatura adequada. Uma vez fundido, o material é extrudado e depositado camada por camada sobre uma plataforma (AMBROSI; PUMERA, 2016). Após a deposição de cada camada, o

material esfria e endurece, criando a estrutura 3D desejada (MUÑOZ; PUMERA, 2020; STEFANO et al., 2022b). Esse processo ocorre de forma automatizada, o que reduz significativamente erros potenciais durante a fabricação.

O processo de impressão 3D começa com a concepção de uma imagem virtual do objeto por meio de um software de design assistido por computador (CAD). Posteriormente, o projeto 3D é convertido em um arquivo STL (*Standard Triangle Language*) que apresenta as dimensões e o design do objeto desejado, sendo compatível com o software da impressora 3D (JUNK; KUEN, 2016). Este software transforma a imagem tridimensional em uma série de camadas bidimensionais sequenciais que ao serem colocadas umas sobre as outras forma o objeto final tridimensional (DUDA; RAGHAVAN, 2016). Nesta etapa, o software separa o arquivo em várias camadas e mostra como serão as rotas de impressão e deposição por camada (direção x-y-z da impressora 3D), estima a quantidade de material necessária para imprimir o objeto e define os parâmetros de impressão. Essas informações são agrupadas em um arquivo de código G (G-code) sendo capaz de comunicar com a impressora 3D (EVANS, 2012). Por fim, a partir desse arquivo, a impressora irá construir o objeto final.

1.6.2 Filamentos para impressão 3D

Em razão do custo acessível das impressoras e dos materiais utilizados, a técnica de FDM é amplamente empregada na área da química e eletroquímica, sendo aplicada na impressão de dispositivos como as células eletroquímicas e fabricação de sensores eletroquímicos. Entre os polímeros mais utilizados na fabricação de objetos por FDM estão o ácido polilático (PLA) que é o termoplástico mais empregado por apresentar vantagens como baixa temperatura de impressão e ser biodegradável, uma vez que é produzido por fontes renováveis como amido de milho e cana-de-açúcar (TOKIWA; CALABIA, 2006) e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) que se destaca por sua boa resistência química e mecânica (CARDOSO et al., 2020). Contudo, produz vapores tóxicos de estireno (STEFANO et al., 2022b). Outros materiais como poli(propileno) (PP), poliuretano (TPU), polietileno tereftalato glicol (PETg), policarbonato, nylon, tereftalato de polietileno (PET) e acetato de polivinila (PVA) também podem ser utilizados na fabricação por FDM (CRAPNELL et al., 2023c; STEFANO et al., 2022b). No entanto, apesar de múltiplas aplicações, esses filamentos comerciais normalmente utilizados, como PLA e ABS, não

possuem condutividade elétrica para produção de sensores eletroquímicos (CARDOSO et al., 2018).

O uso da técnica de FDM pode ser expandido para a produção de sensores eletroquímicos por meio da utilização de filamentos condutores que são capazes de fornecer condutividade elétrica ao material através do uso de polímeros compósitos para impressão (RYAN et al., 2022). Nesse sentido, inserir partículas condutoras nos filamentos tornou-se uma prática comum. Um exemplo, são nanopartículas metálicas que é uma ótima opção para favorecer a condutividade elétrica. Contudo, apresentam custo mais elevado quando comparado a materiais à base de carbono. Esses materiais carbonáceos, como grafeno, grafite, negro de fumo (CB do inglês “*Carbon Black*”) e nanotubos de carbono (CNTs), têm sido amplamente utilizados na produção de filamentos compósitos devido às suas propriedades atrativas, como alta condutividade elétrica e baixo custo (RYAN et al., 2022).

Os filamentos conhecidos como Protopasta® e Black Magic® foram os primeiros filamentos condutivos disponibilizados comercialmente. Ambos são compostos a partir da mistura de PLA (polímero plastificante) com partículas condutoras: o Protopasta® utiliza carbon black (CB/PLA) como agente condutor, enquanto o Black Magic® incorpora grafeno (G/PLA), (STEFANO et al., 2022b). Devido às excelentes propriedades elétricas que o CB pode fornecer, ele torna-se ideal para a construção de sensores eletroquímicos. Além disso, é um material interessante para ser utilizado na fabricação de filamentos condutores em função do seu baixo custo, já que é obtido como subproduto da combustão de derivados de petróleo (SILVA et al., 2017). Por sua vez, o grafeno é um material 2D que tem sido explorado na impressão de diversos dispositivos condutores, com aplicações em circuitos elétricos (ZHANG et al., 2016), dispositivos para armazenamento de energia (FOSTER et al., 2017), além de seu uso como sensores eletroquímicos e biossensores (O’NEIL, 2020; STEFANO et al., 2022b), por causa de suas propriedades elétricas, ópticas e físico-químicas únicas.

1.6.3 Tratamento da superfície dos eletrodos fabricados por impressão 3D

Apesar dos eletrodos fabricados por impressão 3D apresentarem boa resposta eletroquímica, quando comparado com outros eletrodos de materiais de carbono, como o carbono vítreo, ele apresenta desempenho inferior devido à presença do material polimérico

não condutor. Eletrodos fabricados por impressão 3D muitas vezes apresentam irregularidades na superfície e uma camada superficial que pode ser inadequada para certas aplicações sem modificação. Algumas estratégias como tratamento químico, eletroquímico, químico/eletroquímico, mecânico e laser (CARVALHO et al., 2024) já foram relatadas na literatura como formas de pré-tratamento ou ativação da superfície do eletrodo com intuito de remover/eliminar o excesso de material polimérico não condutor da superfície, assim expondo de forma mais eficiente o material condutor (HASHMI et al., 2023; ROCHA et al., 2022) e conseqüentemente otimizar as propriedades condutivas e a reatividade da superfície.

Uma das técnicas de tratamento mais comuns envolve a funcionalização química da superfície. Isso pode ser feito através da imersão em soluções contendo agentes funcionalizantes, que alteram as propriedades da superfície para torná-la mais favorável à adsorção de moléculas de interesse ou para melhorar a resposta (ROCHA et al., 2022).. Modificações por plasma são uma abordagem moderna para o tratamento das superfícies, onde ocorre a exposição do eletrodo a um plasma gerado em altas temperaturas, o que pode melhorar a adesão de moléculas na superfície (SIQUEIRA et al., 2024). Além disso, o plasma é capaz de introduzir grupos funcionais como oxigênio ou nitrogênio, que podem aumentar a sensibilidade do eletrodo em detecções eletroquímicas. Cada abordagem de tratamento de superfície possui suas particularidades, e, na busca por aprimorar o desempenho eletroquímico, muitos estudos optam por combinar diferentes técnicas de pré-tratamento. Um método comum inclui o polimento mecânico, realizado antes de procedimentos adicionais de ativação ou modificação da superfície. O objetivo do polimento é suavizar a superfície do eletrodo e remover parcialmente a camada isolante de PLA, melhorando assim a condutividade e a resposta eletroquímica (HASHMI et al., 2023).

Os diferentes métodos de pré-tratamento apresentam vantagens e limitações. A escolha da abordagem ideal deve ser baseada em critérios específicos do usuário, como o tempo necessário para o procedimento, a necessidade (ou não) de usar produtos químicos ou equipamentos específicos, se o processo é manual ou automatizado, e a forma como o analito interage com a superfície do eletrodo fabricado por impressão 3D. Assim, a personalização do tratamento pode otimizar a aplicação eletroquímica desejada, equilibrando fatores de eficiência e custo.

1.6.4 Síntese de filamentos condutivos

Uma alternativa eficaz para melhorar a resposta eletroquímica envolve a fabricação de novos filamentos personalizados, com uma proporção maior de material condutor em relação ao polímero base, permitindo aumentar a condutividade elétrica e assim otimizar a eficiência do sensor ou dispositivo eletroquímico. Porém, é crucial equilibrar a proporção de componentes para preservar a condutividade elétrica constante e a qualidade de impressão. A Tabela 2 resume alguns filamentos fabricados em laboratório para impressão por FDM relatados na literatura.

Tabela 2: Trabalhos relatados na literatura para produção de filamentos.

Polímero	Compósito condutor	Método	Aplicação	Referência
ABS	rGO (0,4-5,6%)	Solvente	-	(WEI et al., 2015)
PLA	grafite ou grafeno (15-25%)		Eletrodos	(URRA SANCHEZ et al., 2023)
PLA	Grafite (40%)		Detecção de SARS-Cov-2	(STEFANO et al., 2022a)
PLA	Grafeno (20%)		Supercapacitores	(GARCÍA-MIRANDA FERRARI et al., 2021)
PLA	Grafeno (20%)		Ânodos em baterias de ferro-lítio	(FOSTER et al., 2019)
PLA	CB (28,5%)		Sensor de catecol, hidroquinona e H ₂ O ₂	(STEFANO; SILVA; JANEGITZ, 2022)
PCL	CB (15%)		-	(LEIGH et al., 2012)
PLA e PCL	GNP (10-25%)	Mistura térmica	Circuitos	(MASARRA et al., 2022)

PI-PLA	CB (29.6%)	Sensor de cafeína	(SIGLEY et al., 2023)
rPLA	CB (15%) e grafite (10%)	Sensor de oxalato	(ARANTES et al., 2023)
rPLA	CB (15%) MWNCT (10%)	Vírus da febre amarela	(KALINKE et al., 2023)
rPLA	CB (25%)	Sensor para bisfenol A	(CRAPNELL et al., 2023a)
rPLA	CB (18%) e grafite (12%)	Resíduos de TNT	(M. C. SOUZA et al., 2024)

Polímeros: PLA: ácido poli(lático); rPLA: PLA reciclado; ABS: Acrilonitrila Butadieno Estireno; PCL: Policaprolactona; PI-PLA: reciclagem de resíduos pós-industriais de poli (ácido lático). Material condutivo: CB: Carbon black; GNP: nanopartículas de grafite; MWNCT: nanotubos de carbono multicamadas.

A produção laboratorial dos filamentos surgiu com duas técnicas de fabricação. Uma que produz os compósitos condutores por meio de processos com uso de solventes e outra que utiliza métodos térmicos. Porém, em ambas as etapas é necessário o processo de extrusão para moldar os filamentos (OMAR et al., 2021). Nos métodos que utilizam solvente, o polímero termoplástico é dissolvido, permitindo que o material condutor de carbono seja disperso de maneira uniforme na matriz. O solvente também pode ser removido por filtração seguido de secagem, resultando em um compósito sólido. Embora esse método forneça uma mistura homogênea e minimize a aglomeração de partículas condutoras, ele demanda o uso de solventes perigosos, tornando-o menos seguro e ecologicamente desfavorável. Por outro lado, os procedimentos térmicos consistem no aquecimento e fusão do polímero e do material condutor em uma câmara fechada, onde são misturados. Esse método é mais rápido que o baseado em solvente e não requer solventes orgânicos tóxicos, o que é mais amigável ao meio ambiente. No entanto, ele exige equipamentos sofisticados e infraestrutura cara, o que pode limitar sua aplicação em laboratórios de pesquisa com recursos limitados (STEFANO et al., 2022a).

Além disso, outra tendência na produção de filamentos em laboratório é o uso de materiais recicláveis (SIGLEY et al., 2023), implementando assim, a economia circular

também na manufatura aditiva. Sigley (2023) e colaboradores relataram a reciclagem de resíduos de ácido polilático (PLA) de cápsulas de café para produção de filamentos condutores na detecção de cafeína em amostras reais de chá e café e filamentos não condutores para produção de células eletroanalíticas. Além da utilização de PLA reciclado, Crapnell (2023) e seu grupo adicionaram ao filamento condutor de CB, óleo de rícino como plastificante de fase biológica. O plastificante é frequentemente adicionado junto ao polímero base e altas cargas de materiais condutores para produzir filamentos utilizados na manufatura aditiva que sejam eletricamente condutivos. Isso ajuda a melhorar a processabilidade do material a baixas temperaturas, tornando-o mais flexível e maleável para a impressão, além de facilitar a dispersão homogênea das partículas condutoras (WHITTINGHAM et al., 2021). O filamento utilizado para imprimir os eletrodos foram comparados eletroquimicamente com eletrodos comerciais, obtendo bons resultados para a detecção de bisfenol A (CRAPNELL et al., 2023a)

Substituir plastificantes poliméricos por plastificantes oleosos, para produção de filamentos condutores por manufatura aditiva, como no caso do óleo de rícino é uma vantagem tanto pela sua biodegradabilidade quanto por ser facilmente extraído de uma planta (*Ricinus communis*) de escala industrial (SINGH et al., 2023). Além disso, resíduos de óleo de rícino foram previamente utilizados para produzir biochar, atuando como um modificador no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Devido a sua alta disponibilidade, o custo do óleo de rícino é consideravelmente mais baixo em comparação com outros plastificantes poliméricos tradicionais como o poli(succinato de etileno) (PES). Além disso, a substituição por um plastificante de base biológica pode ainda contribuir para aumentar a sustentabilidade na produção de filamentos (KALINKE et al., 2020a, 2020b, 2021).

Uma das vantagens de produzir filamentos sob medida é a possibilidade de modificar seus componentes, permitindo otimizar suas propriedades em comparação com os filamentos comerciais disponíveis, que geralmente apresentam níveis relativamente baixos de condutividade e desempenho. Contudo, a proporção da parte condutora deve ser analisada com cuidado para não deixar o filamento quebradiço e assim dificultando sua impressão (CRAPNELL et al., 2023c). Um dos problemas enfrentados com os filamentos comerciais é a necessidade de ativação/tratamento da superfície para remoção do PLA e aumentar a eficiência eletroquímica. No entanto, alguns trabalhos que utilizaram filamentos fabricados

por manufatura aditiva à base de grafite relataram bom desempenho eletroquímico de um biossensor pronto para uso sem qualquer tratamento eletroquímico. Isso se deve ao fato da maior proporção de material condutor no filamento. Porém, eles também eram mais quebradiços quando comparado ao comercial (STEFANO et al., 2022a).

Conciliar uma alta carga de material condutivo para garantir um bom desempenho eletroquímico com as características necessárias para impressão de qualidade, sem a utilização de solventes e integrar plastificantes biodegradáveis é uma tarefa desafiadora. Vários são os compósitos condutores que podem ser adicionados como já foi dito anteriormente. Dentre os vários materiais à base de carbono, grafite e carbon black apresentam alta área de superfície específica, excelente condutividade térmica e elétrica e propriedades mecânicas robustas (CRAPNELL et al., 2023c). A área de superfície específica das partículas é um fator importante a ser observado, pois informa a quantidade de carga que provavelmente será necessária para atingir as propriedades desejadas. Casos em que o material de enchimento é denso e apresenta alta área de superfície específica, são normalmente preferíveis, pois têm uma área de superfície por massa maior para interação com o volume e, portanto, devem ser necessárias em uma fração de volume menor para obter os mesmos efeitos nos materiais compósitos (CARDOSO et al., 2018b). Porém, , adicionar grafite (que apresenta área de superfície específica de 60-150 m²/g) a um filamento é uma vantagem devido a seu custo mais acessível em relação ao carbon black (C65), que tem área de superfície específica de 40-250 m²/g, uma vez que apresentam praticamente as mesmas características.

Portanto, esse trabalho tem o intuito de comparar filamentos flexíveis produzidos em laboratório a partir de dois compósitos condutores diferentes, grafite e/ou carbon black adicionados em PLA reciclado e utilizando como plastificante biológico o óleo de rícino para fabricar eletrodos por impressão 3D com a finalidade de aplicação em amostras de explosão real com o explosivo TNT.

2. OBJETIVOS

Avaliar um filamento condutivo composto de PLA reciclado com uma mistura de carbon black e/ou grafite para a obtenção de um dispositivo eletroanalítico obtido por impressão 3D que apresente duas funções: 1) coletor de resíduos sólidos e 2) detector eletroquímico de resíduos explosivos.

2.1 Objetivos específicos

- Analisar e comparar o desempenho eletroquímico dos eletrodos fabricados por impressão 3D sem nenhuma etapa de tratamento de superfície (pós impressão).
- Investigar o comportamento eletroquímico do TNT no eletrodo fabricado por impressão 3D.
- Aplicar os sensores eletroquímicos para a coleta e detecção do explosivo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) em amostras pós-explosão.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Caracterizações físicas e eletroquímicas

As caracterizações físico-químicas foram realizadas em parceria com a Universidade Metropolitana de Manchester. As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas utilizando um AXIS Supra (Kratos, Reino Unido), equipado com uma fonte de raios X de Al monocromatizada (1486,6 eV), operando a 225 W e um analisador de setor hemisférico. A operação foi realizada fixando o modo de transmissão com uma energia de passagem de 160 e 20 eV para varreduras de pesquisa e de região, respectivamente. O colimador foi operado em modo de fenda para uma área de análise de aproximadamente $700 \times 300 \mu\text{m}$. A largura de pico (FWHM) do pico Ag 3d_{5/2} usando uma energia de passagem de 20 eV foi de 0,616 eV.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas usando um Supra 40VP Field Emission (Carl Zeiss Ltd., Cambridge, Reino Unido) com uma média de vácuo da câmara e do canhão de $1,3 \times 10^{-5}$ e 1×10^{-9} mbar, respectivamente. As amostras foram montadas em suportes de alumínio (12 mm de diâmetro, Agar Scientific, Essex, Reino Unido). Uma fina camada de Au/Pd (8 V / 30 s) foi pulverizada na superfície do eletrodo com SCP7640 da Polaron (Hertfordshire, Reino Unido) com o objetivo de melhorar o contraste dessas imagens.

A espectroscopia Raman foi realizada em um microscópio Raman DXR (Thermo Scientific Inc., Waltham, MA, EUA) configurado com um laser de 532 nm e operado usando o software OMNIC 9.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando um Discovery Series SDT 650 controlado pelo software Trios (TA Instruments, DA, EUA). As amostras foram montadas em uma base de alumina (90 μL) e testadas usando um perfil de rampa (10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) de 0 a 800 $^{\circ}\text{C}$ sob N_2 (100 mL min^{-1}).

As imagens do ângulo de contato da superfície do eletrodo de trabalho foram capturadas usando um smartphone montado em um suporte universal. Essas imagens foram tiradas 10 segundos após a colocação de uma gota de água deionizada na superfície do eletrodo de trabalho. Em seguida, o ângulo entre a tangente traçada na interface líquido-ar da gota de água e a superfície do eletrodo foi medido ($n = 3$) usando o software GeoGebra.

As caracterizações de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) dos eletrodos impressos em 3D foram realizadas utilizando frequências entre 50 kHz e 0,01 Hz com uma amplitude de 10 mV na presença de 2,0 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{4-/3-} em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, aplicando o potencial de meia-onda (+0,22 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)). O circuito equivalente de Randles foi aplicado para ajustar os dados experimentais e adquirir a resistência de transferência de carga (R_{ct}) entre a superfície de trabalho do eletrodo impresso em 3D e a sonda redox.

3.2 Reagentes e preparo de amostras

As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada de alta pureza com resistividade de 18 MΩ cm obtida de um sistema de purificação de água Milli Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todas as soluções preparadas utilizaram reagentes de grau analítico.

O padrão de TNT foi adquirido por doação da Polícia Federal Brasileira (Uberlândia, MG, Brasil). Foi preparada uma solução estoque de 20,0 mmol L⁻¹ a partir da sua dissolução em acetonitrila. Para a realização dos estudos eletroquímicos do TNT, uma solução padrão de 1,0 mmol L⁻¹ foi preparada diluindo uma alíquota da solução estoque inicial em 0,01 mmol L⁻¹ de HCl (pH 2,00) como eletrólito de suporte. Os reagentes utilizados na realização dos experimentos, bem como sua procedência, estão listados na Tabela 3.

Para produção dos filamentos, o PLA reciclado foi adquirido da Gianeco (Turim, Itália). O Carbon Black (C65) foi obtido da PI-KEM (Tamworth, Reino Unido) e o pó de grafite (> 20 μm) foi adquirido da Merck (Gillingham, Reino Unido).

Tabela 3: Lista de reagentes e procedência.

Reagente	Fórmula química	Pureza química	Procedência
Acetonitrila	C ₂ H ₃ N	99,8 % v/v	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)
Ácido clorídrico	HCl	-	Labsynth (São Paulo, Brasil)
Cloreto de hexaaminorutênio (III)	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	98 % m/m	Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, EUA)
Cloreto de potássio	KCl	98 % m/m	Dinâmica® (São Paulo, Brasil)
Ferricianeto de potássio (III)	C ₆ N ₆ FeK ₃	99 % m/m	Labsynth (São Paulo, Brasil)

Ferrocianeto de potássio (II)	$C_6N_6FeK_4$	99 % m/m	Labsynth (São Paulo, Brasil)
Hidróxido de sódio	NaOH	-	AppliChem Panreac (Barcelona, Espanha)

3.3 Produção dos filamentos a partir de PLA reciclado

Ambos os filamentos foram preparados em parceria com a Universidade Metropolitana de Manchester. Para iniciar o processo de produção, antes de ser utilizado, o ácido polilático reciclado (rPLA) foi seco a 60 °C por 2,5 horas para remover qualquer água residual no polímero. A composição do filamento foi preparada adicionando quantidades apropriadas de PLA, carbon black e/ou grafite, e 10% em peso de óleo de rícino, utilizado como plastificante biológico. Os compostos (rPLA, materiais condutores carbonáceos e óleo de rícino) foram misturados em um misturador a 70 rpm a 190 °C por 5 minutos em um dinamômetro Thermo Haake Polydrive equipado com um Thermo Haake Rheomix 600 (Thermo-Haake, Alemanha). O composto polimérico foi então deixado para esfriar à temperatura ambiente, antes de ser granulado para criar um tamanho de grânulo mais fino usando um Granulador Rápido 1528 (Rapid, Suécia). Em seguida, o composto foi extrudado usando um Filabot EX6, que foi configurada com um único parafuso com quatro zonas de calor definidas de 60, 190, 195 e 195 °C, respectivamente.

O polímero fundido foi extrusado de um cabeçote de matriz de 1,75 mm, puxado ao longo de uma linha de resfriamento Airpath (Filabot, VA, Estados Unidos, por meio de uma medida em linha (Mitutoyo, Japão) e coletado em um spooler Filabot (Filabot, VA, Estados Unidos). O filamento estava então pronto para uso em impressoras 3D do tipo FDM. Dois filamentos condutores foram desenvolvidos, ambos contendo 60% em peso de rPLA e 10% em peso de óleo de rícino. A diferença está na composição do material condutor: o primeiro filamento contém apenas 30% em peso de carbon black (CB), enquanto o segundo é composto por 18% em peso de carbon black e 12% em peso de grafite (Gpt). Os filamentos foram nomeados CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, respectivamente.

3.4 Fabricação dos eletrodos por impressão 3D e instrumentação eletroquímica

A técnica FDM foi utilizada para imprimir os eletrodos de trabalho e as células eletroquímicas. Uma impressora 3D Flashforge Dreamer NX equipada com um bico de 0,8

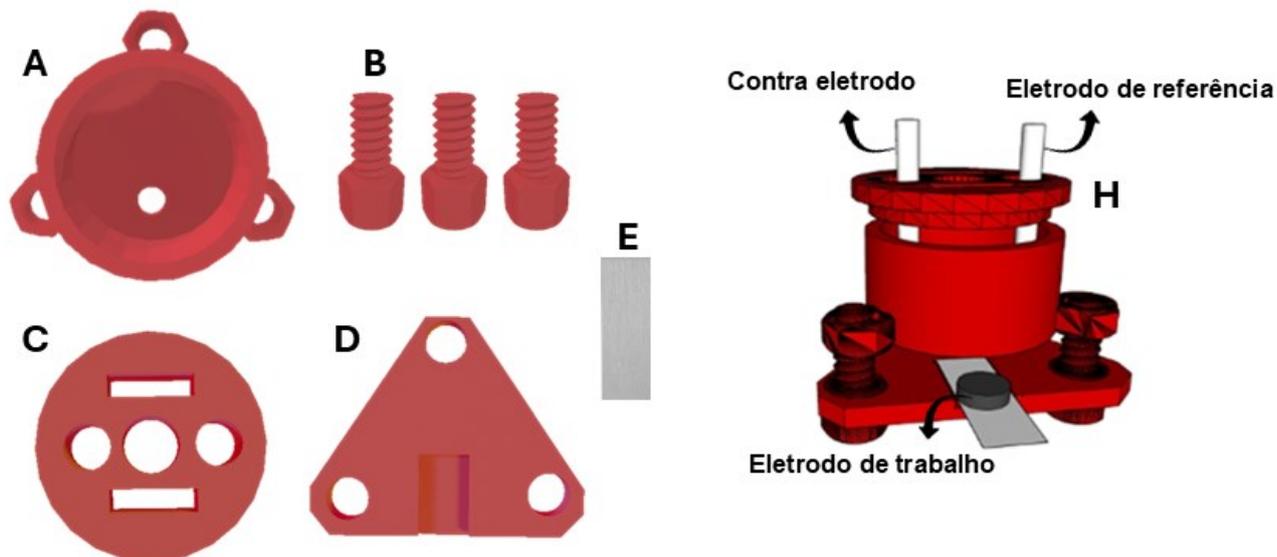
mm (São José dos Campos, São Paulo, Brasil) foi utilizada para fabricar os eletrodos de trabalho em formato circular (78,5 mm²). Os parâmetros de impressão estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de impressão utilizados na fabricação dos eletrodos de trabalho.

Parâmetros de impressão	Condições
Orientação	Horizontal
Preencimento por camada/ mm	0,18
Densidade de enchimento/ %	100
Bico de extrusão/ mm	0,8
Número de perímetro	2
Velocidade de impressão/ mm s⁻¹	70
Temperatura da mesa/ °C	90
Temperatura de extrusão / °C	215

Uma impressora GTMax 3D (São Paulo, Brasil) foi utilizada para imprimir as células eletroquímicas compostas por ABS e com volume total de 10,0 mL. A célula possui 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 d'água (obtidas de lojas locais) (44,30 e 12,6 µm, respectivamente) por 30 segundos cada, o respectivo eletrodo de trabalho 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 cm², foi utilizado para evitar vazamentos no sistema. Além disso, uma placa metálica foi acoplada ao eletrodo de trabalho para melhorar o contato elétrico. Mais informações sobre a célula são descritas em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa (CARDOSO et al., 2018). A Figura 6 mostra os componentes da célula eletroquímica.

Figura 6: Imagens dos componentes da célula eletroquímica impressa em 3D. (A) corpo da célula; (B) parafusos; (C) tampa; (D) base da célula; (E) placa metálica; (H) célula eletroquímica montada.



A voltametria cíclica (CV), a voltametria de onda quadrada (SWV) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas à temperatura ambiente na presença de oxigênio dissolvido, utilizando um potenciostato/galvanostato μ -AUTOLAB tipo III ou PGSTAT128N (Metrohm Autolab BV, Utrecht, Países Baixos) conectado a um microcomputador e controlado pelo software NOVA 2.1.6. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas em triplicata e os resultados foram expressos como uma média e seu respectivo desvio padrão. A detecção de TNT foi realizada utilizando SWV com condições relatadas previamente (SIQUEIRA et al., 2023). Os valores dos parâmetros de SWV foram amplitude (40 mV); step (-6 mV) e frequência (20 s⁻¹).

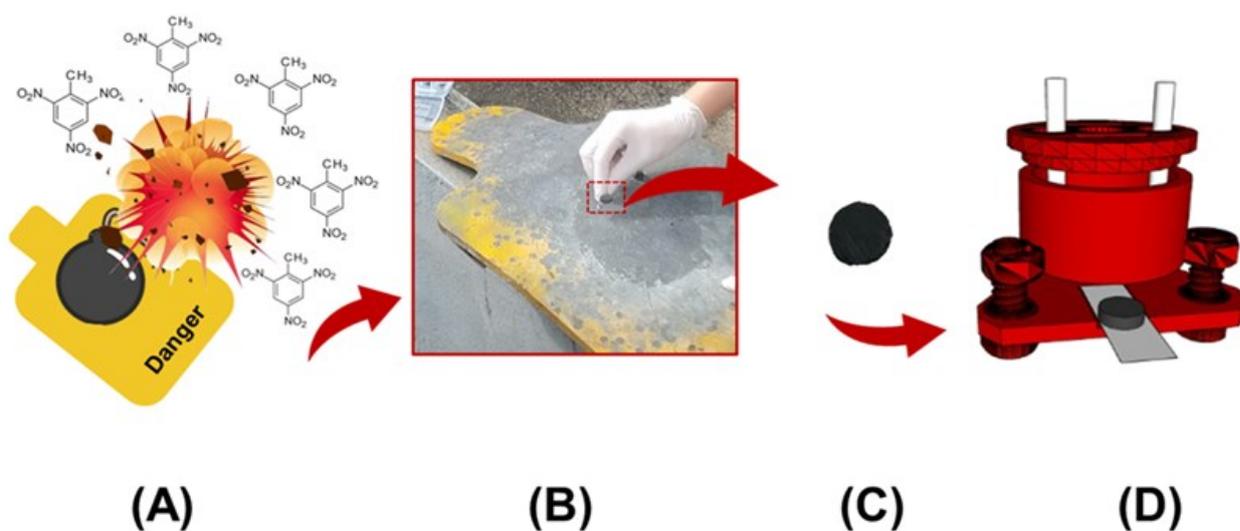
3.5 Coleta de TNT a partir de uma simulação de explosão

A simulação de explosão de TNT foi realizada na cidade de Uberlândia (Brasil, Minas Gerais) com a ajuda da Polícia Federal Brasileira (esquadrão antibomba). A simulação foi conduzida em uma superfície metálica usando uma pasta de TNT e uma mistura química de azida de chumbo e nitropenta como detonador. Os eletrodos obtidos por impressão 3D, com formato circular, foram mecanicamente polidos em lixas d'água e então feitas medições do

branco em HCl 0,01 mol L⁻¹ (pH 2,00). Em seguida, foram utilizados para amostrar a poeira residual na superfície da explosão. Foram avaliadas duas formas de coleta: (i) coleta por atrito durante um minuto em uma região de aproximadamente 30 cm × 20 cm e (ii) coleta ponto a ponto, onde o eletrodo foi colocado e removido da superfície cinquenta vezes consecutivas, cobrindo uma região de aproximadamente 30 cm × 20 cm (de maneira semelhante ao que é executado por especialistas forenses para a coleta de resíduos usando swabs de algodão úmidos).

Posteriormente, o eletrodo amostrador impresso aditivamente foi posicionado na parte inferior da célula impressa e 5,0 mL de eletrólito de suporte (0,01 mol L⁻¹ de HCl) foi adicionado para realizar medições de voltametria de onda quadrada (SWV). Após obter os voltamogramas das coletas, foi adicionado 50,0 μmol L⁻¹ da solução padrão de TNT para confirmar os picos de redução observados. A Figura 7 ilustra um esquema da amostragem e detecção de TNT.

Figura 7: Esquema da coleta e detecção dos resíduos de TNT. **(A)** explosão simulada realizada por especialistas em explosivos da Polícia Federal Brasileira; **(B)** imagens reais mostrando a coleta de TNT em placa de metal na qual o explosivo de TNT foi colocado antes da explosão; **(C)** eletrodo coletor fabricado aditivamente; e **(D)** célula eletroquímica impressa fabricada aditivamente pronta para ser montada com o eletrodo coletor colocado na parte inferior da célula.

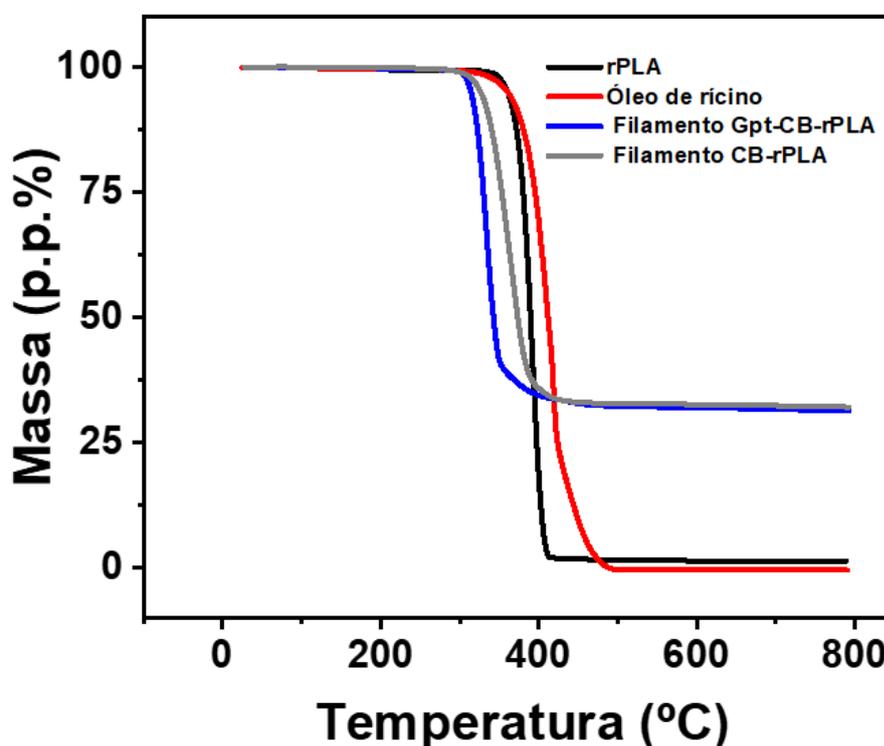


4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise térmica dos filamentos

Para investigar a estabilidade térmica de cada filamento, do plastificante e do PLA reciclado, foi realizada análise termogravimétrica (TGA) (Figura 8) que é uma técnica analítica amplamente utilizada para estudar as mudanças na massa de um material em função da temperatura ou do tempo, geralmente sob uma atmosfera controlada. Além disso, também foi possível obter a massa final de preenchimento de cada filamento e as temperaturas de decomposição. Nesta análise, uma amostra é aquecida a uma taxa constante enquanto sua massa é continuamente monitorada. A curva resultante (termograma) pode revelar pontos de perda de massa associados a processos como a evaporação de solventes, degradação térmica ou descarbonização. Com isso, é possível caracterizar materiais como polímeros, compósitos, metais e biomateriais, permitindo também a análise de comportamento de combustão e a determinação de conteúdo de carga ou de aditivos (E. A. T. A. DE OLIVEIRA, 2017).

Figura 8: Análise Termogravimétrica do PLA reciclado, óleo de rícino e filamentos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA.



Na análise termogravimétrica, para o filamento de CB-rPLA a temperatura de degradação inicial foi calculada em 268 ± 3 °C, enquanto o Gpt-CB-rPLA teve uma degradação inicial ligeiramente superior, de 279 ± 5 °C. Esse aumento sugere que a adição de grafite, com suas propriedades de transferência térmica e estabilidade estrutural, ajuda a aumentar a resistência térmica do compósito, já que ele pode atuar como uma barreira térmica, desacelerando a degradação do polímero base ao criar uma matriz mais robusta e menos suscetível ao aquecimento.

No entanto, é importante observar que tanto o CB-rPLA quanto o Gpt-CB-rPLA mostraram estabilidade térmica inferior em comparação aos constituintes individuais, rPLA e o óleo de rícino puro, com temperaturas de degradação iniciais de 327 ± 7 °C e 300 ± 7 °C, respectivamente. Esse efeito é comum em materiais compósitos, onde a combinação de diferentes componentes pode levar a uma redução na estabilidade térmica, possivelmente devido a uma menor interação entre as cadeias do polímero e as partículas de enchimento. Essa menor interação pode criar pontos de fraqueza que reduzem a resistência à degradação térmica (CRAPNELL et al., 2023b; GUO et al., 2021).

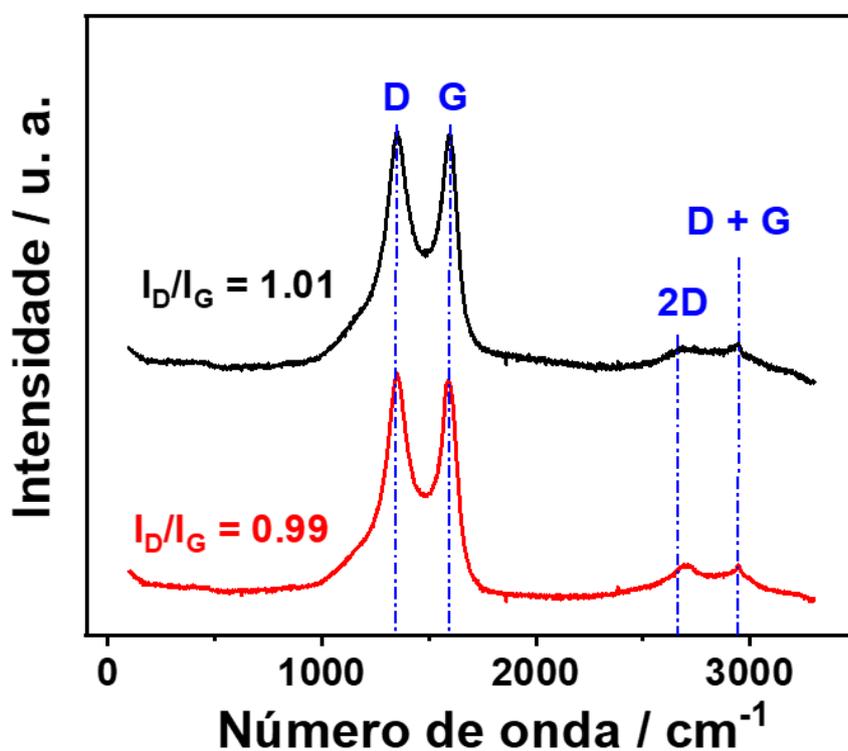
Adicionalmente, as massas finais de preenchimento calculadas foram de aproximadamente 32 ± 1 p.p.% e 31 ± 1 p.p.% para CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, respectivamente, por meio da estabilidade das curvas após a degradação do rPLA e do óleo de rícino. Confirmar esse valor é relevante para avaliar a eficiência da incorporação do material condutor, pois uma maior carga no filamento aumenta potencialmente sua condutividade, mas pode impactar na printabilidade.

4.2 Espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após a caracterização inicial do filamento, torna-se fundamental explorar as características de superfície dos eletrodos obtidos por manufatura aditiva, uma vez que a qualidade da superfície é diretamente relacionada ao desempenho eletroquímico. A Figura 9 ilustra os espectros Raman dos eletrodos de CB-rPLA (linha preta) e Gpt-CB-rPLA (linha vermelha), mostrando picos nítidos em 1338, 1572 e 2860 cm^{-1} , correspondentes às bandas D, G e 2D típicas de estruturas gráficas. A análise da razão I_D/I_G revela informações importantes sobre a desordem estrutural e a quantidade de defeitos na amostra (REICH; THOMSEN, 2004), com valores de 1,01 para CB-rPLA e 0,99 para Gpt-CB-rPLA. Esses

valores indicam uma quantidade de defeitos levemente superior e uma organização estrutural menos ordenada, especialmente em CB-rPLA, o que é consistente com as propriedades inerentes ao CB. Já para o filamento que contém Gpt-CB-rPLA, é esperado uma quantidade de defeitos um pouco menor justamente pela presença do grafite, que é uma estrutura mais organizada e ordenada.

Figura 9: Espectro Raman para a superfície dos eletrodos CB/rPLA (linha preta) e Gpt-CB/rPLA (linha vermelha).

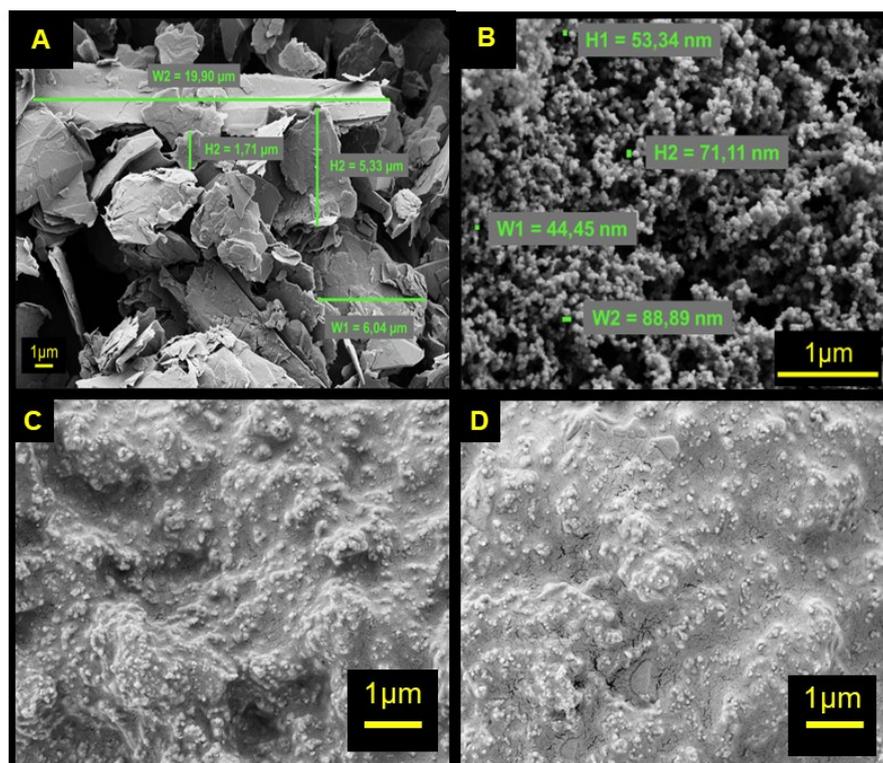


Complementando a caracterização espectroscópica, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a superfície dos materiais em nível microscópico, oferecendo detalhes estruturais e morfológicos essenciais (Figura 10). Foram obtidas imagens de MEV das partículas de pó de grafite (Figura 10A) e de carbon black (Figura 10B) a fim de confirmar o seu tamanho com os valores fornecidos pelo fabricante.

Os tamanhos das partículas do pó de grafite de forma irregular, calculados a partir das imagens de MEV, variaram de 1 a 20 μm , estando de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante. Em contraste, as partículas do pó de carbon black são predominantemente esféricas e variam de 44 a 89 nm, o que está em conformidade com os valores relatados na literatura. Esses resultados confirmam a presença de partículas de

carbon black na superfície dos eletrodos fabricados por impressão 3D (Figura 10 C e D). Observa-se que as partículas de CB se projetam na superfície de PLA reciclado, sugerindo uma boa exposição do material condutor, o que é vantajoso para a reatividade eletroquímica. Além disso, na Figura 10D, é possível observar um “flocos” de grafite, confirmando a incorporação de grafite no Gpt-CB-rPLA.

Figura 10: Imagens MEV (A) partículas do pó de grafite; (B) partículas de pó de carbon black e das superfícies dos eletrodos (C) CB-rPLA e (D) Gpt-CB-rPLA.



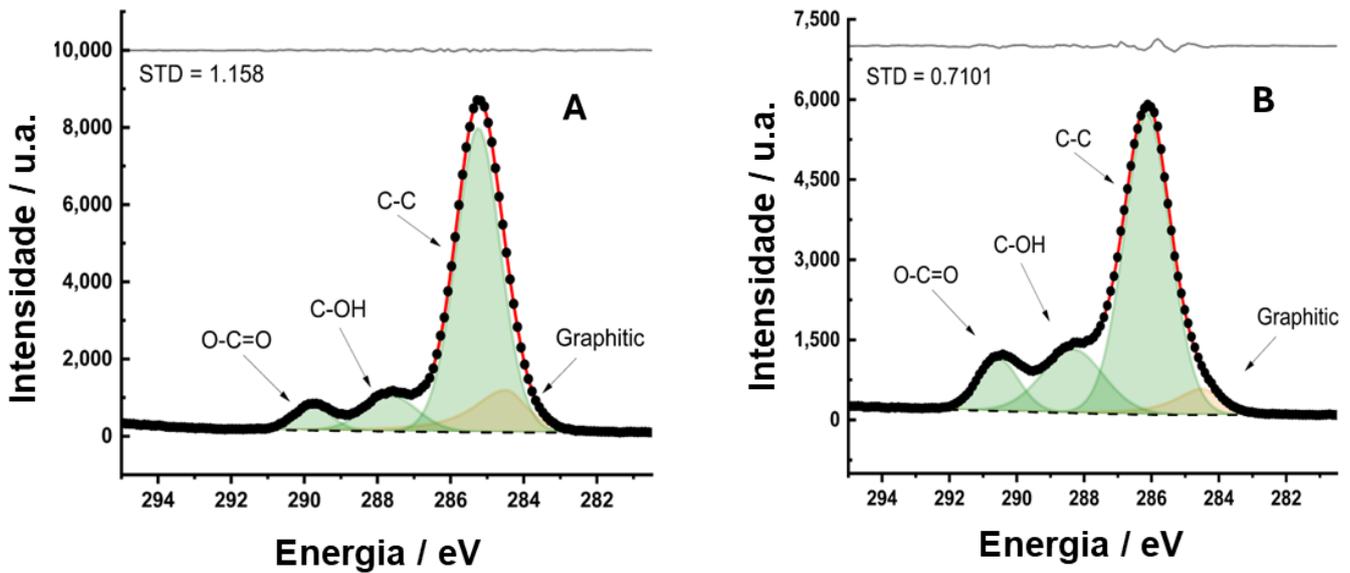
Esses resultados sugerem que a inclusão de grafite nos filamentos pode promover uma matriz mais estável e com menor suscetibilidade a defeitos estruturais, comparada ao CB-rPLA. A presença de CB e grafite expostos na superfície de forma uniforme também indica um potencial significativo para aplicações que exigem alta reatividade de superfície, destacando as possibilidades de uso desses materiais na fabricação de sensores eletroquímicos.

4.3 Espectroscopia por raios X (XPS)

XPS é uma técnica analítica usada para investigar a composição química de superfícies de materiais. Na XPS, a amostra é irradiada com raios X, o que provoca a emissão de fotoelétrons dos átomos presentes. A análise da energia desses elétrons ejetados permite

identificar quais elementos estão na superfície da amostra, bem como obter informações sobre o estado químico desses elementos, como suas ligações e oxidações (J. F. VAN DER VEEN, 2018). Para os eletrodos fabricados por impressão 3D, a XPS pode revelar informações sobre a funcionalização superficial e confirmar a presença de componentes condutivos, bem como do plastificante e polímero base. A Figura 11 apresenta os dados de XPS obtidos para ambos os eletrodos.

Figura 11: Dados XPS para os eletrodos (A) CB-rPLA e (B) Gpt-CB-rPLA



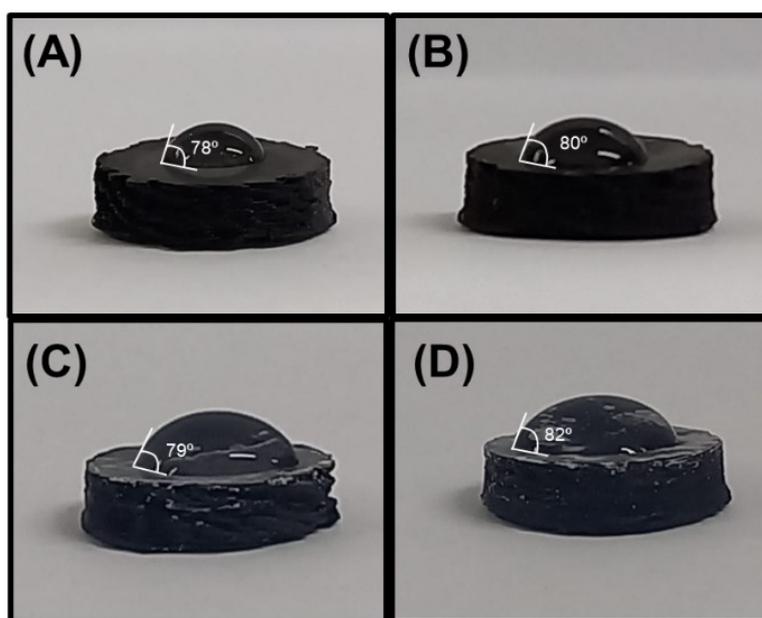
Os espectros C 1s obtidos para os eletrodos CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, apresentados nas Figuras 11A e 11B, revelam três picos distintos atribuídos às funcionalidades O-C=O, C-O e C-C. Essas características são típicas das estruturas do PLA e do óleo de rícino (CRAPNELL et al., 2023b), indicando que esses materiais estão presentes na superfície dos eletrodos. O aumento significativo na intensidade do pico de C-C sugere que o óleo de rícino está, de fato, presente na superfície dos eletrodos, uma vez que, na ausência do óleo de rícino, a intensidade entre os picos de C-O e O-C=O seria similar. Além disso, a presença de um pico assimétrico em 284,5 eV, comumente associado ao carbono grafítico, reforça a ideia de que o CB está de fato presente na superfície dos eletrodos, resultando em eletrodos condutores e potencialmente mais eficientes.

4.4 Estudo da molhabilidade da superfície do eletrodo

Estudar a molhabilidade de uma superfície é fundamental porque afeta como os eletrólitos e reagentes líquidos interagem e se distribuem sobre a superfície. Uma boa molhabilidade permite que o líquido se espalhe uniformemente, aumentando a área de contato e melhorando a transferência de massa, o que pode elevar a sensibilidade e a eficiência das reações eletroquímicas (STEFANO; SILVA; JANEGITZ, 2022).

A Figura 12 ilustra os valores de ângulo de contato medidos para as superfícies dos eletrodos impressos em 3D, indicando a molhabilidade da superfície. Os valores obtidos para os eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA foram de $78\pm 1^\circ$ e $80\pm 3^\circ$ antes da amostragem, e $79\pm 1^\circ$ e $82\pm 2^\circ$ após a amostragem, respectivamente. Materiais grafiticos são conhecidos por suas propriedades hidrofóbicas. No entanto, a presença de PLA e dos grupos oxigenados nos eletrodos reduz sua natureza hidrofóbica em relação à água. Devido ao maior conteúdo de PLA nos eletrodos, os materiais exibiram ângulos de contato próximos a 90° , demonstrando molhabilidade parcial das superfícies. Comparativamente, os ângulos de contato observados nos eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA indicam que suas superfícies apresentam características de molhabilidade semelhantes antes e após as aplicações dos eletrodos na coleta.

Figura 12: Imagem do ângulo de contato dos eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA antes (A, B) e depois da amostragem (C, D), respectivamente.



4.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos fabricados

O desempenho eletroquímico dos eletrodos produzidos a partir de PLA reciclado, óleo de rícino e material condutor de carbon black e grafite, assim como do filamento comercial (CB-PLA), foi testado utilizando um design circular (Figura 7C) para facilitar a coleta de amostras reais do analito de interesse e posteriormente sua análise direta.

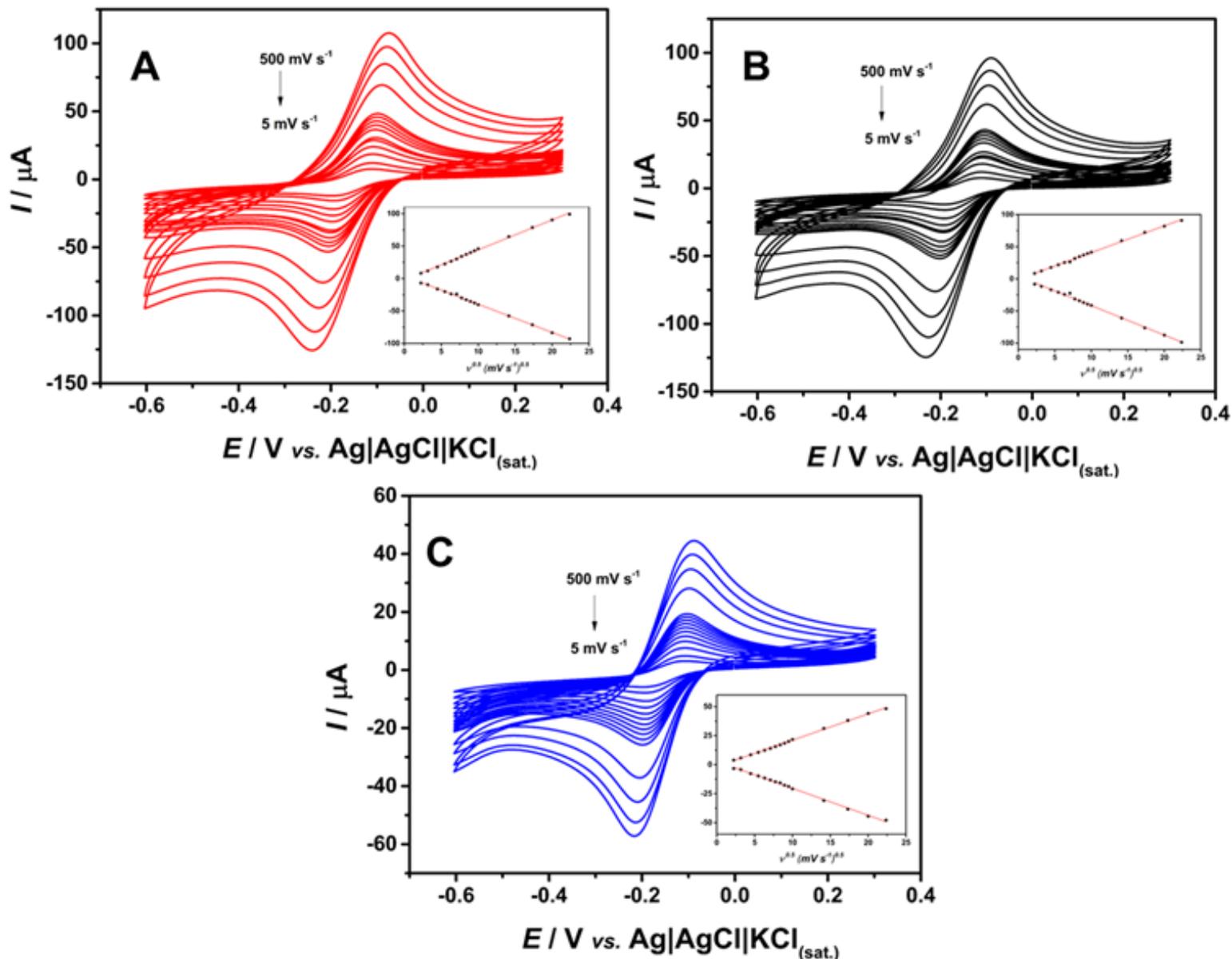
Inicialmente, os eletrodos fabricados por impressão 3D a partir de materiais reciclados e comerciais foram avaliados por meio de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (5-500 mV s⁻¹), utilizando a sonda redox de esfera externa [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} (1,0 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de KCl), conforme apresentado na Figura 13, para determinar a constante heterogênea de transferência de elétrons (k^0), que é um parâmetro importante para entender a eficiência da troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a solução. A determinação de k^0 fornece informações sobre a rapidez e a facilidade com que ocorre essa transferência, o que impacta diretamente no desempenho eletroquímico do sensor. Maiores valores de k^0 indicam uma transferência de carga mais eficiente (A. J. BARD, 2001; ALLEN J. BARD E LARRY R. FAULKNER, 2001; J. B. GOODENOUGH, 2005), o que é desejável para melhorar a sensibilidade e a resposta de sensores eletroquímicos.

Para calcular a constante heterogênea de transferência de elétrons, foi utilizado o método de Nicholson (NICHOLSON, 1965), para as superfícies estudadas, utilizando o par redox [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} e os dados de voltametria cíclica (CV) através da equação:

$$\phi = k^0[\pi D n \nu F / (RT)]^{-1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, ϕ é um parâmetro cinético, D é o coeficiente de difusão da sonda [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}, n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T é a temperatura (298K). A função $\phi(\Delta E_p)$, é dada por $\phi = (-0,6288 + 0,0021 \times \Delta E_p) / (1 - 0,017 \times \Delta E_p)$. Onde ΔE_p é utilizado para determinar ϕ a partir dos voltamogramas registrados experimentalmente. Com isso, um gráfico de ϕ por $[\pi D n \nu F / (RT)]^{-1/2}$ permite determinar o k^0 .

Figura 13: Voltametria cíclica variando a taxa de varredura (5-500 mV s^{-1}) com sonda de $1,0 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl usando como eletrodos de trabalho (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA, e (C) CB-PLA comercial. Step: (5 mV).



De acordo com os resultados observados, os eletrodos Gpt-CB-rPLA apresentaram k^0 igual a $(6,91 \pm 0,58) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, sendo um valor relativamente maior ao valor encontrado para CB-rPLA $(5,31 \pm 0,40) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Essa melhora na transferência heterogênea de elétrons pode ser justificada pela adição do grafite, que oferece uma estrutura mais organizada e estável, facilitando a troca de elétrons. Ao comparar os eletrodos fabricados em laboratório com o eletrodo comercial, o menor valor de k^0 $(3,62 \pm 0,38) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$

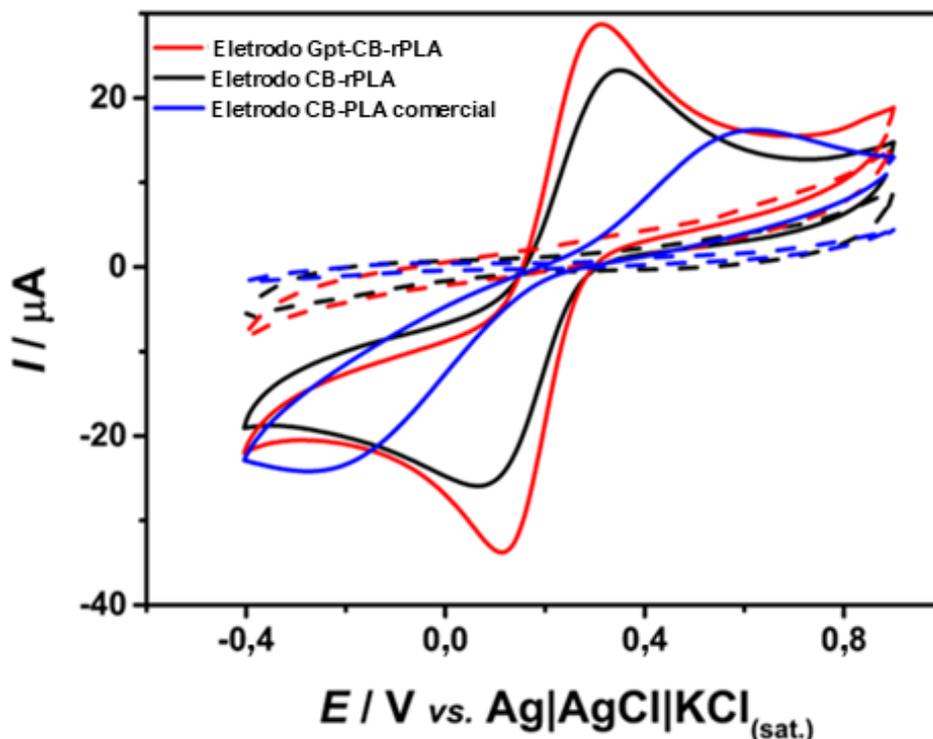
(aproximadamente a metade em relação ao Gpt-CB-rPLA) encontrado pode ser justificado pela menor quantidade de material condutor exposta, aumentando a resistência a transferência de carga, uma vez que a quantidade de PLA na superfície é maior e os eletrodos não passaram por nenhuma etapa de tratamento e/ou ativação para remover o PLA da superfície. Analisando as intensidades de corrente desses voltamogramas, observa-se semelhança entre os valores de corrente de picos para os eletrodos fabricados. Mas, ao comparar com o eletrodo comercial, nota-se a uma queda significativa no valor de intensidade das correntes de pico.

Para aprofundar a avaliação de seu comportamento eletroquímico, os sensores também foram testados em sonda de esfera interna $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl) (Figura 14). É importante comparar filamentos feitos em laboratório com a mesma porcentagem em peso de preenchimento condutor composto exclusivamente de carbon black para destacar o efeito que o grafite tem no sistema. Vale ressaltar que não foi feito nenhum protocolo de ativação de superfície, apenas um polimento de superfície para remover as linhas da impressão (espessura da camada).

De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} , é possível notar que a inclusão de grafite no sensor proporciona vantagens significativas em termos de eficiência eletroquímica e reversibilidade do processo (ARANTES et al., 2023; STEFANO et al., 2022a). A menor separação de potencial de pico anódico - catódico (ΔE_p) e a proximidade da razão de corrente anódica e catódica ($I_{pa}/I_{pc} \approx 1$) observadas para o sensor com grafite ($180 \pm 8 \text{ mV}$ e I_{pa}/I_{pc} de $0,99 \pm 0,02$) sugerem uma cinética de transferência de carga mais rápida em comparação com o sensor contendo apenas CB ($240 \pm 6 \text{ mV}$ e I_{pa}/I_{pc} de $1,11 \pm 0,01$) e o eletrodo comercial ($740 \pm 10 \text{ mV}$ e I_{pa}/I_{pc} de $1,10 \pm 0,07$).

De fato, a análise do espectro C 1s por XPS mostrou dois picos oxigenados (a 288 eV (C-OH) e 291 eV (O-C=O)) para Gpt-CB-rPLA com intensidades mais altas quando comparadas ao espectro XPS obtido para os eletrodos CB-rPLA. De acordo com a literatura, as mudanças nos grupos C/O afetaram as sondas de esfera interna e podem explicar o aumento na atividade eletrocatalítica (deslocando os picos para potenciais menos positivos, redução na separação de potencial de pico anódico-catódico) para os eletrodos Gpt-CB-rPLA (RICHTER et al., 2019).

Figura 14: CV registrados a $2,0 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os eletrodos fabricados em laboratório e comercial. As linhas pontilhadas referem-se ao branco. Condições CV: taxa de varredura (50 mV s^{-1}) e step (5 mV).



Como esperado, os eletrodos produzidos com filamento comercial mostraram um perfil voltamétrico inferior ao utilizar uma sonda de esfera interna, com picos mal definidos, devido à alta quantidade de PLA na superfície (cerca de 80% em peso), o que demanda tratamentos para reduzir a quantidade de material isolante. Em contrapartida, o filamento feito em laboratório demonstrou atividade eletroquímica satisfatória, evidenciando melhor reversibilidade.

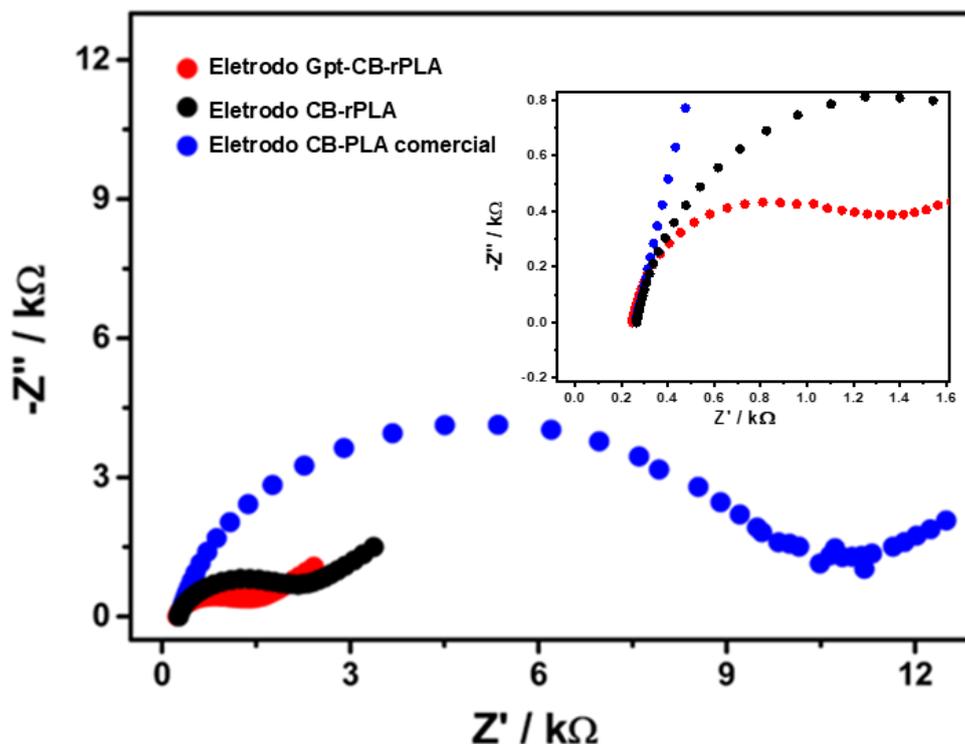
Com uma concentração de 30% em peso de material condutor nos filamentos produzidos em laboratório, seu desempenho eletroquímico foi significativamente aprimorado, eliminando a necessidade de tratamentos pós-impressão. Stefano et al. também observaram o mesmo comportamento ao fabricarem um filamento baseado em grafite (40% em peso) e PLA. No entanto, aumentar a quantidade de preenchimentos condutores nos filamentos compósitos tem a desvantagem de tornar o filamento quebradiço e, de acordo com nossa experiência, com mais de 40% em peso, o filamento não poderia ser utilizado de forma confiável na impressão 3D de eletrodos.

Além disso, embora Stefano et al. tenham conseguido adicionar uma alta carga de material condutor, a separação pico-a-pico para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ foi maior ($\Delta E_p = 264 \text{ mV}$) quando comparada aos eletrodos CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, mesmo que uma quantidade menor de material condutor (cerca de 30% em peso) tenha sido empregada. Vale enfatizar que a adição de plastificante, como óleo de rícino, contribui para melhorar a processabilidade e a impressão do filamento, facilitando a fabricação de filamentos condutores por métodos térmicos. Essa abordagem representa uma alternativa ecológica promissora para o desenvolvimento de materiais compatíveis com a técnica FDM.

Por fim, para ajudar a caracterizar o comportamento eletroquímico em diferentes frequências, foi realizada uma medida por EIS, que é uma técnica fundamental para avaliar a resistência e as propriedades capacitivas de sensores e eletrodos. Essa técnica permite a análise detalhada dos processos de transferência de carga e transporte de massa na superfície do eletrodo, fornecendo informações sobre a resistência à transferência de carga (R_{ct}), capacitância de dupla camada e difusão dos íons. Essas informações são essenciais para entender a eficiência do sensor e identificar potenciais melhorias no desempenho eletroquímico dos materiais utilizados (G. W. D. D. (GRAHAM), 2011).

A EIS foi testada em frequências que variaram de 50.000 a 0,1 Hz em sonda de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (2,0 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de KCl), aplicando um potencial de meia-onda de +0,22 V (vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) para determinar a resistência de transferência de carga (R_{ct}). A Figura 15 apresenta o gráfico de Nyquist obtido para todos os eletrodos sem nenhum tipo de tratamento.

Figura 15: Diagramas de Nyquist EIS na presença de $2,0 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando um potencial de meia onda ($+0,22 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$). Faixa de frequência entre $0,1$ a 50.000 Hz e amplitude do sinal de 10 mV .



Os eletrodos feitos com material reciclado novamente superaram os comerciais, apresentando valores de R_{ct} de $1040 \pm 50 \text{ } \Omega$ (Gpt-CB-rPLA) e $1810 \pm 30 \text{ } \Omega$ (CB-rPLA) em comparação aos $9620 \pm 280 \text{ } \Omega$ (CB-PLA comercial). Os dados obtidos pela EIS e os valores de k^0 confirmam a resposta superior dos sensores produzidos em laboratório em relação ao comercial, indicando que a transferência de elétrons foi facilitada nos eletrodos CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, melhorando assim seu desempenho eletroquímico. Um resumo dos resultados eletroquímicos se encontra na Tabela 5.

Tabela 5: Comparação entre parâmetros eletroquímicos, intensidades de correntes de pico catódicas ($-I_{pc}$) e anódicas (I_{pa}), separação pico a pico (ΔE_p), transferência de carga heterogênea (k^0), resistência de transferência de carga (R_{ct}) para os eletrodos CB-rPLA, Gpt-CB-rPLA e CB-PLA comercial não tratados.

Parâmetros	Gpt-CB-rPLA	CB-rPLA	CB-PLA comercial
$^{a,d}I_{pa}$ (μA)	$27,9 \pm 1,5$	$21,6 \pm 1,9$	$8,7 \pm 1,0$
$^{a,d}-I_{pc}$ (μA)	$28,2 \pm 1,6$	$19,4 \pm 1,7$	$7,9 \pm 0,4$
$^{a,d}I_{pa} / I_{pc}$	$0,99 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,07$
$^{a,c,d}E_{pa}$ (mV)	300 ± 5	330 ± 3	570 ± 3
$^{a,c,d}E_{pc}$ (mV)	120 ± 3	90 ± 3	170 ± 8
$^{a,c,d}\Delta E_p$ (mV)	180 ± 8	240 ± 6	740 ± 10
$^a R_{ct}$ (k Ω)	$1,04 \pm 0,05$	$1,81 \pm 0,03$	$9,62 \pm 0,03$
$^b k^0$ (cm s $^{-1}$)*	$(6,91 \pm 0,58) \times 10^{-3}$	$(5,31 \pm 0,40) \times 10^{-3}$	$(3,62 \pm 0,38) \times 10^{-3}$

^a Esses resultados foram obtidos usando sonda redox 2,0 mmol L $^{-1}$ [Fe(CN) $_6$] $^{3-/4-}$ em solução KCl 0,1 mol L $^{-1}$.

^b Calculado usando 1,0 mmol L $^{-1}$ [Ru(NH $_3$) $_6$] $^{2+/3+}$ em solução KCl 0,1 mol L $^{-1}$. Estudos de velocidade de varredura CV realizados entre 5 e 500 mV s $^{-1}$. ^c vs. eletrodo de referência Ag(s)|AgCl(s)|KCl(sat.). ^d CVs realizados a 50 mV s $^{-1}$.

4.6 Determinação eletroquímica do explosivo TNT por voltametria de onda quadrada (SWV)

Como prova de conceito, o comportamento eletroquímico do explosivo TNT a 0,5 mmol L $^{-1}$, foi investigado por meio de experimentos de voltametria cíclica em solução de HCl 0,01 mol L $^{-1}$, utilizando os eletrodos fabricados de material reciclado e comercial, não tratados (Figura 16). Este experimento foi realizado com condições otimizadas previamente relatadas na literatura (SIQUEIRA et al., 2023). Siqueira (2023) otimizou a técnica de

voltametria de onda quadrada utilizando um eletrodo de grafite/PLA fabricado em laboratório para detecção de resíduos do explosivo TNT em amostras de água.

Em seus estudos, primeiro foi feita uma análise da influência do pH do eletrólito suporte em solução tampão 0,12 mol L⁻¹ BR, com valores variando de 2,0 a 10,0. Em meio mais alcalino, foi necessário potenciais mais negativos para alcançar os picos de redução. Além de uma baixa resolução dos picos. Por isso, o pH 2,0 foi escolhido como condição ótima por ter seus picos mais bem definidos. Posteriormente, a composição do eletrólito suporte também foi avaliada, sendo o HCl 0,01 mol L⁻¹ escolhido como o melhor devido a sua melhor resolução para os picos de redução do TNT. Além disso, também foi feita a otimização da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) que foi escolhida devido a sua análise rápida e sensibilidade adequada. Os parâmetros como amplitude, frequência e incremento de potencial foram avaliados para melhorar a resolução do pico e reposta analítica. Um resumo dos valores escolhidos e utilizados nesse trabalho estão na Tabela 6.

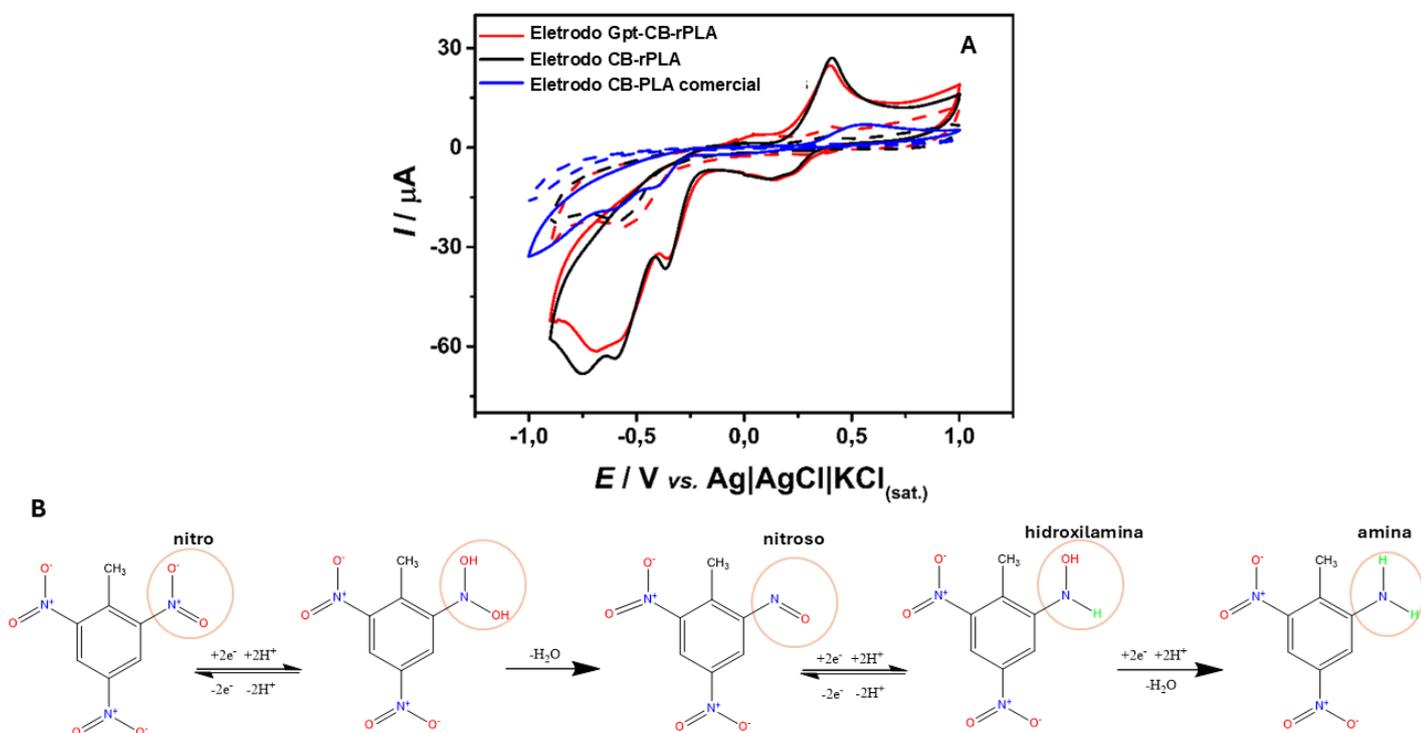
Tabela 6: Intervalos estudados e valores otimizados para determinação de TNT usando SWV.

Parâmetro	Faixa estudada	Valor otimizado
Amplitude / mV	10 - 100	40
Frequência/ s ⁻¹	10 - 50	20
Step / mV	-1 a -8	-6

Fonte: (SIQUEIRA et al., 2023).

Como pode ser visto na Figura 16A, um perfil na voltametria cíclica, mal definido (baixa intensidade de corrente) foi obtido utilizando eletrodos CB-PLA fabricados por impressão 3D, enquanto ambos os eletrodos impressos a partir de filamentos feitos em laboratório melhoraram consideravelmente o comportamento eletroquímico, permitindo discriminar três processos de redução (-0,35, -0,57 e -0,77 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) e um par redox (em torno de +0,14 e +0,41 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)).

Figura 16: (A) CV registrados a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ TNT em $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Condições CV: velocidade de varredura (50 mV s^{-1}) e step (5 mV) e (B) Mecanismo de redução do TNT em uma solução aquosa para um grupo nitro.



Os picos catódicos estão relacionados à redução de três grupos nitro diferentes na estrutura do TNT. Primeiramente, o grupo *orto*-nitro em relação ao grupo metila é reduzido em uma reação que envolve 6 elétrons e 6 prótons (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012) (em torno de $-0,35 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)}$). Provavelmente, em seguida, ocorre a redução de outro grupo *orto*-nitro (cerca de $-0,57 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)}$). Finalmente, a formação do último pico catódico está relacionada à redução do grupo nitro na posição *para* (por volta de $-0,77 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)}$), sendo todos os grupos nitro reduzidos a hidroxilamina e envolvendo um total de $18e^-/18H^+$ no mecanismo completo de redução do TNT (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012). A reação no par redox está relacionada à oxidação da hidroxilamina (R-NHOH) e à redução do grupo nitroso (R-NO) originado pela oxidação da hidroxilamina na superfície do eletrodo (ALIZADEH et al., 2010).

Portanto, o par redox obtido trata-se do processo redox R-NO/R-NHOH de porções formadas na redução do TNT. Analisando o comportamento eletroquímico do TNT, foi possível constatar que as correntes de pico do par redox permaneciam constantes

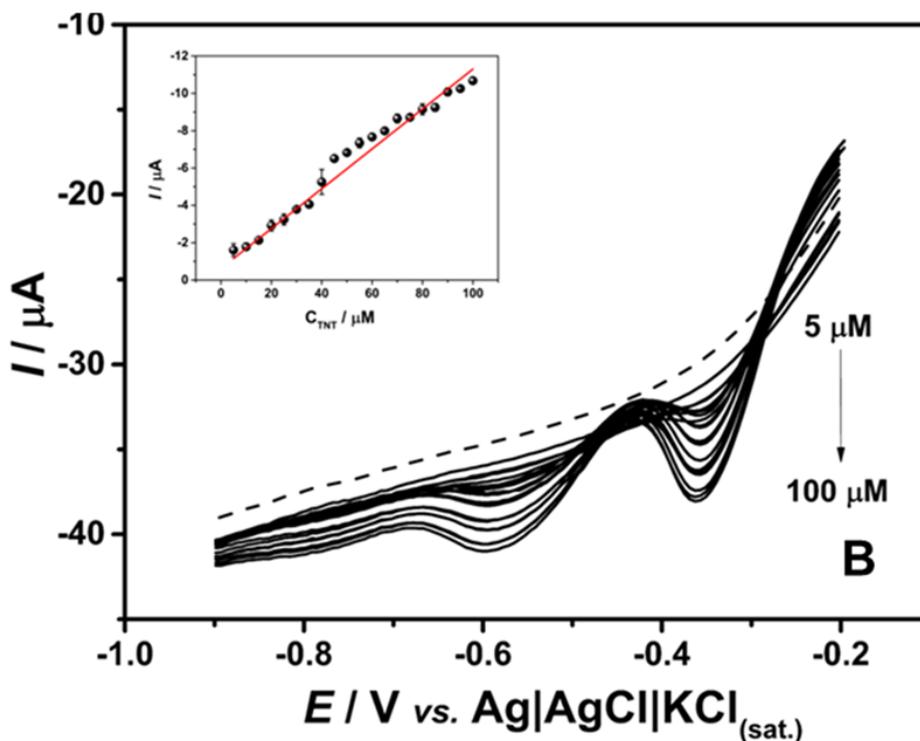
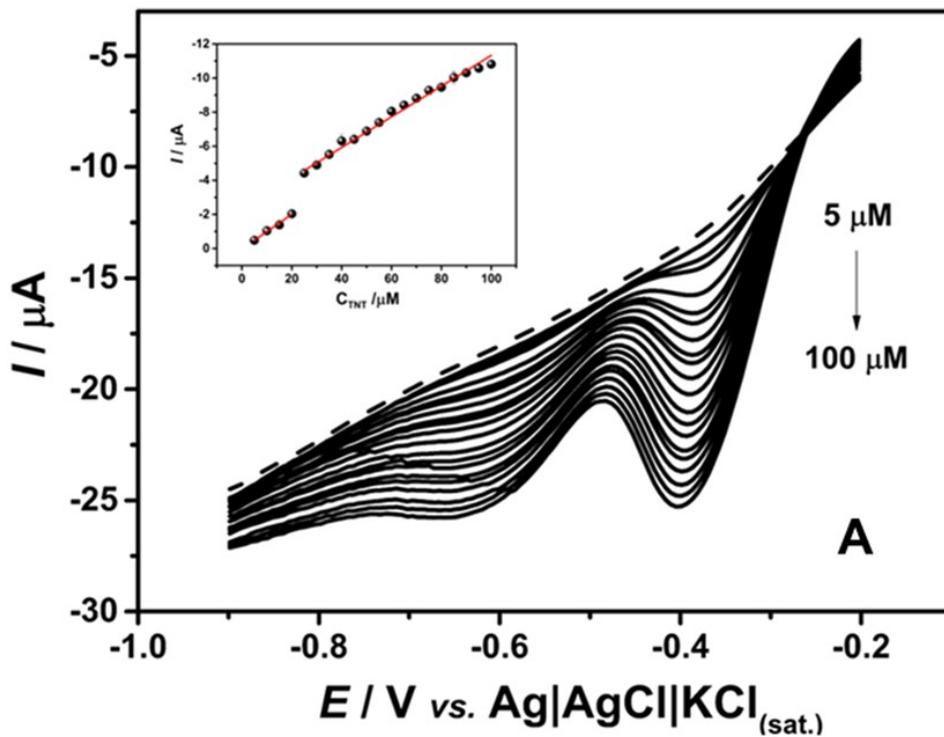
demonstrando não haver efeito de adsorção do par redox R-NO/R-NHOH na superfície dos eletrodos, visto que, não ocorre redução da hidroxilamina para amina (Figura 16B). Isso está de acordo com resultados relatados anteriormente na literatura (HILMI; LUONG; NGUYEN, 1999; SIQUEIRA et al., 2023; YOU; WU; WANG, 1997).

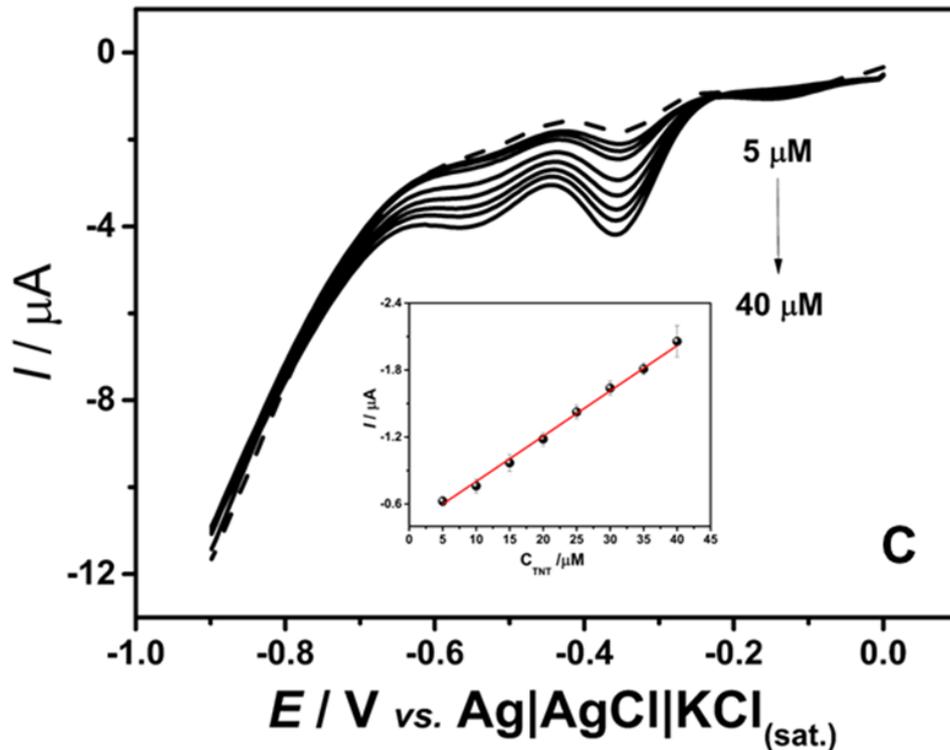
4.7 Curvas de calibração e testes de repetibilidade

Curvas de calibração foram construídas para avaliar a capacidade dos sensores Gpt-CB-rPLA, CB-rPLA e CB-PLA comercial em detectar TNT em várias concentrações (Figura 17), utilizando SWV e o eletrólito de suporte HCl 0,01 mol L⁻¹, de acordo com trabalho publicado anteriormente. A Tabela 6 resume os resultados obtidos para todos os sensores impressos em 3D. Como pode ser observado, ambos os sensores foram capazes de detectar TNT em baixas concentrações, resultando em picos de redução em potenciais em torno de -0,39 V e -0,62 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.) (Gpt-CB-rPLA), -0,36 V e -0,58 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.) (CB-rPLA), e -0,35 V e -0,55 V (vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) (CB-PLA comercial). No entanto, os filamentos produzidos em laboratório a partir de material reciclável apresentaram maior sensibilidade (0,106 e 0,102 μA L μmol⁻¹ para CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, respectivamente) em comparação ao comercial (0,041 μA L μmol⁻¹).

O eletrodo produzido a partir de CB e PLA reciclado mostrou uma faixa linear de 5-100 μmol L⁻¹ (R= 0,993), com um limite de detecção (LOD) de 3,42 μmol L⁻¹, enquanto os eletrodos produzidos a partir de grafite-CB e rPLA apresentaram duas faixas lineares (5-20 e 25-100 μmol L⁻¹) com LOD = 0,88 μmol L⁻¹. As distintas faixas lineares obtidas para o TNT podem ser atribuídas ao saturamento da superfície do eletrodo contendo grafite em níveis de concentrações acima de 20,0 μmol L⁻¹. Esse processo 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 (GAO et al., 2014). Comportamento semelhante foi observado por outros autores usando eletrodos à base de carbono (DETTLAFF et al., 2020; LIMA et al., 2019a). Enquanto o eletrodo fabricado com filamento comercial apresentou uma menor faixa linear de 5-40 μmol L⁻¹ (r = 0,998) e LOD de 1,55 μmol L⁻¹.

Figura 17: SWV para aumento de concentrações sucessivas de TNT (5 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em HCl 0,01 mol L^{-1} utilizando em (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA e (C) CB-PLA comercial e a respectiva curva de calibração. Condições SWV: step = -6 mV, amplitude = 40 mV e $f = 20 \text{ s}^{-1}$.





Os limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ, respectivamente) foram estimados de acordo com as recomendações da International Pure and Applied Chemistry (IUPAC), onde $\text{LOD} = 3,3Sb/s$ e $\text{LOQ} = 10Sb/s$, com Sb representando o desvio padrão de dez medições em branco e s a inclinação da curva de calibração (Tabela 7). A diferença na melhor resposta eletroquímica para o explosivo TNT ao usar eletrodos construídos com filamentos feitos em laboratório em comparação aos comerciais pode ser explicada pelo tipo e pela quantidade em peso de material condutor e PLA presente nos filamentos comerciais, conforme já discutido anteriormente.

Tabela 7: Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para TNT usando eletrodos de

Parâmetros analíticos	CB-PLA		
	Gpt-CB-rPLA	CB-rPLA	comercial
R	0,998* / 0,996**	0,993	0,998
R ²	0,995* / 0,991**	0,987	0,996
Faixa linear (µmol L ⁻¹)	5-20* / 25-100**	5-100	5-40
Slope (µA µmol L ⁻¹)	-0,102 ± 0,004* / -0,091 ± 0,003**	-0,106 ± 0,002	-0,041 ± 0,009
Intercept (µA)	0,026 ± 0,030* / -2,322 ± 0,121**	-0,621 ± 0,121	0,396 ± 0,002
LOD (µmol L ⁻¹)	0,88* / 4,00**	3,42	1,55
LOQ (µmol L ⁻¹)	2,94* / 13,30**	11,40	5,17
RSD (inter-eletrodo, n=5, 30,0 µmol L ⁻¹) %	1,8	1,9	3,1
RSD (intra-eletrodo, n=10, 30,0 µmol L ⁻¹) %	1,9	2,6	4,0
RSD (inter-dias, n=5, 30,0 µmol L ⁻¹) %	1,8	1,2	3,4

trabalho impressos em 3D Gpt-CB-rPLA, CB-rPLA e CB-PLA comerciais.

* Valores para o primeiro intervalo linear e **segundo intervalo linear.

Embora sensibilidades semelhantes tenham sido alcançadas para ambos os eletrodos feitos em laboratório, o custo do material para produzir filamentos condutores com grafite, carbon black (CB) e compósito de PLA foi de £ 58,58 por kg, enquanto o custo de fabricação do CB-rPLA foi de £ 83,06 por kg. No geral, o filamento comercial tem custo mais elevado (em torno de £ 107,34 por kg) do que os filamentos feitos em laboratório, nos quais foi

observada uma redução de preço de £ 24,28 e £ 48,76 para os filamentos CB-rPLA e Gpt-CB-rPLA, respectivamente, justificando mais uma vez a produção em laboratório.

A precisão do método foi avaliada com os sensores fabricados em laboratório e comerciais, realizando um estudo de reprodutibilidade inter-eletrodo ($n = 5$) em uma concentração de $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT (Figuras 18A, 18B e 18C). Os desvios padrão relativos (RSD) das correntes de pico foram de 1,8; 1,9 e 3,1% para os eletrodos GPT-CB-rPLA, CB-rPLA e comerciais, respectivamente, confirmando a melhor reprodutibilidade dos eletrodos fabricados em laboratório.

A repetibilidade intra-eletrodo ($n = 10$) também foi estudada, onde o mesmo eletrodo foi utilizado ao longo do dia para determinar $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. Os valores de RSD novamente confirmaram a melhor eficiência dos filamentos reciclados (1,9% para GPT-CB-rPLA e 2,6% para CB-rPLA) em comparação ao filamento comercial (4,0%) (Figuras 19A, 19B e 19C). Com base nos resultados observados, ambos os eletrodos podem ser efetivamente utilizados como sensores analíticos para a determinação de TNT, uma vez que nenhum efeito de contaminação foi observado.

Por fim, a repetibilidade inter-dia dos eletrodos foi avaliada ao longo de cinco dias diferentes ($n = 5$) em $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. Valores de RSD de 1,8, 1,2 e 3,4% foram obtidos para os eletrodos GPT-CB-rPLA, CB-rPLA e comerciais, respectivamente (Figuras 20A, 20B, 20C). Esses resultados confirmam boa precisão para a detecção de TNT pelos eletrodos produzidos com PLA reciclado. Vale ressaltar que nenhum efeito de degradação foi observado durante os estudos, e, portanto, os eletrodos foram descartados quando sua espessura diminuiu significativamente após várias sessões de polimento.

Para as correntes de pico avaliadas de ambos os estudos, o desvio padrão relativo (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) foi calculado de acordo com $\text{RSD}\% = \frac{DPx}{\bar{x}} \times 100$, onde DPx é o desvio padrão da concentração encontrada e \bar{x} é a concentração média encontrada para a série de medidas. Os dados obtidos estão resumidos na Tabela 7.

Figura 18: Repetibilidade inter-eletrodo ($n = 5$) com $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH 2,00) para os eletrodos **(A)** Gpt-CB-rPLA, **(B)** CB-rPLA e **(C)** CB-PLA comercial. Variação das intensidades de corrente para os eletrodos **(A')** Gpt-CB-rPLA, **(B')** CB-rPLA e **(C')** CB-PLA comercial. Condições SWV: $f = 20 \text{ s}^{-1}$; $\text{step} = -6 \text{ mV}$; $a = 40 \text{ mV}$.

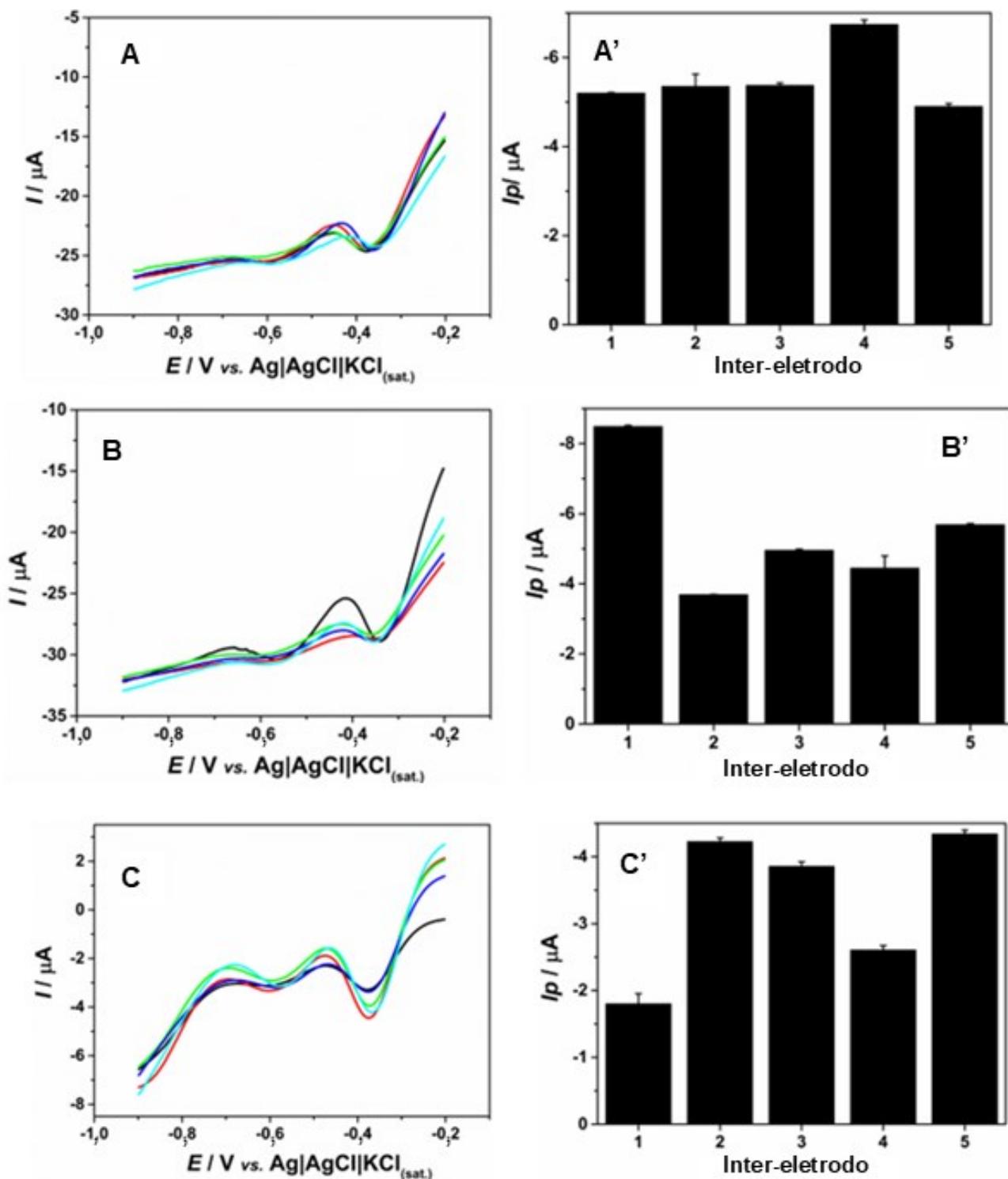


Figura 19: Repetibilidade intra eletrodo ($n = 10$) com $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH 2,00) para os eletrodos **(A)** Gpt-CB-rPLA, **(B)** CB-rPLA e **(C)** CB-PLA comercial. Variação respectiva das intensidades de corrente para os eletrodos **(A')** Gpt-CB-rPLA, **(B')** CB-rPLA e **(C')** CB-PLA comercial. Condições SWV: $f = 20 \text{ s}^{-1}$; $\text{step} = -6 \text{ mV}$; $a = 40 \text{ mV}$.

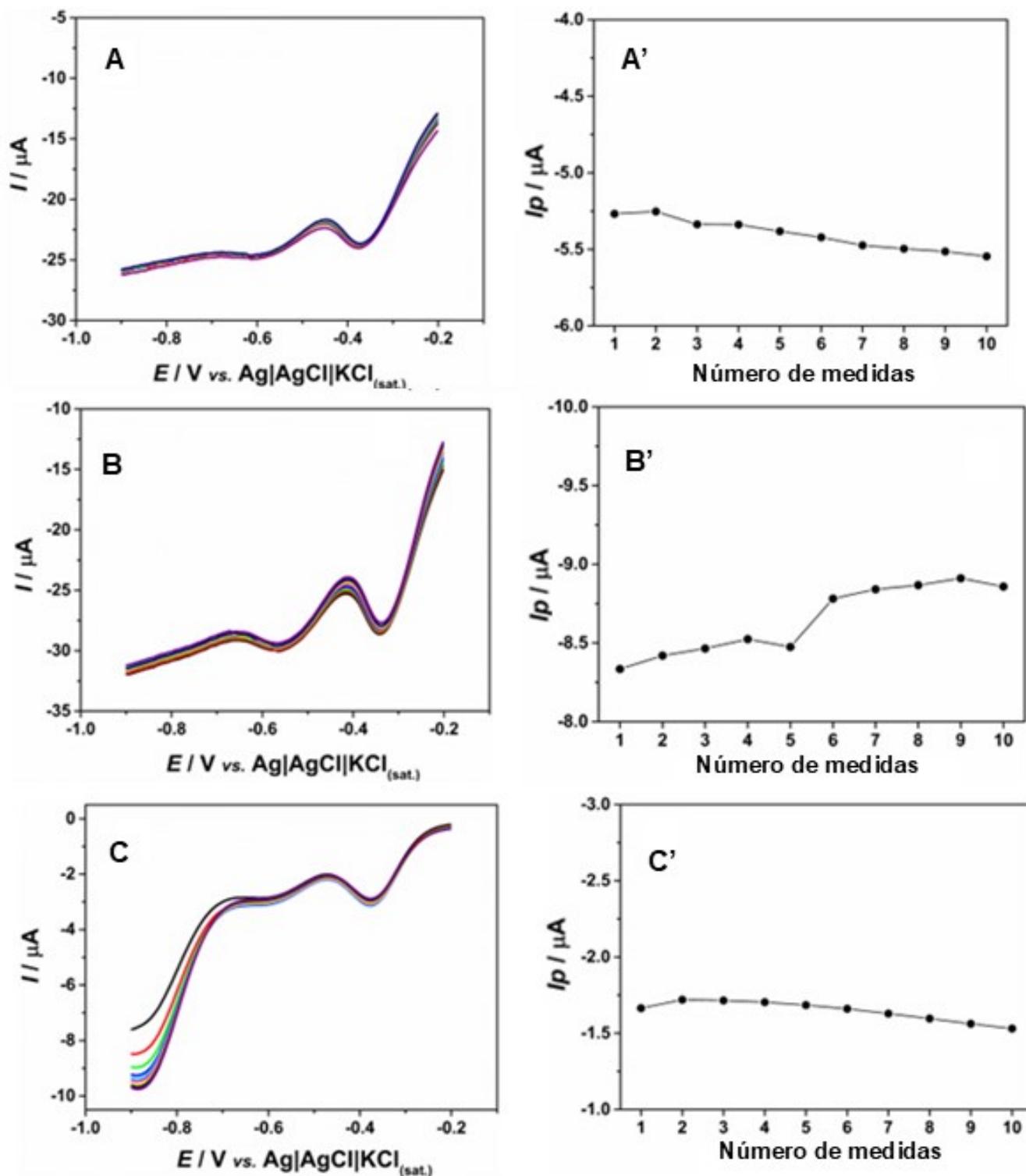
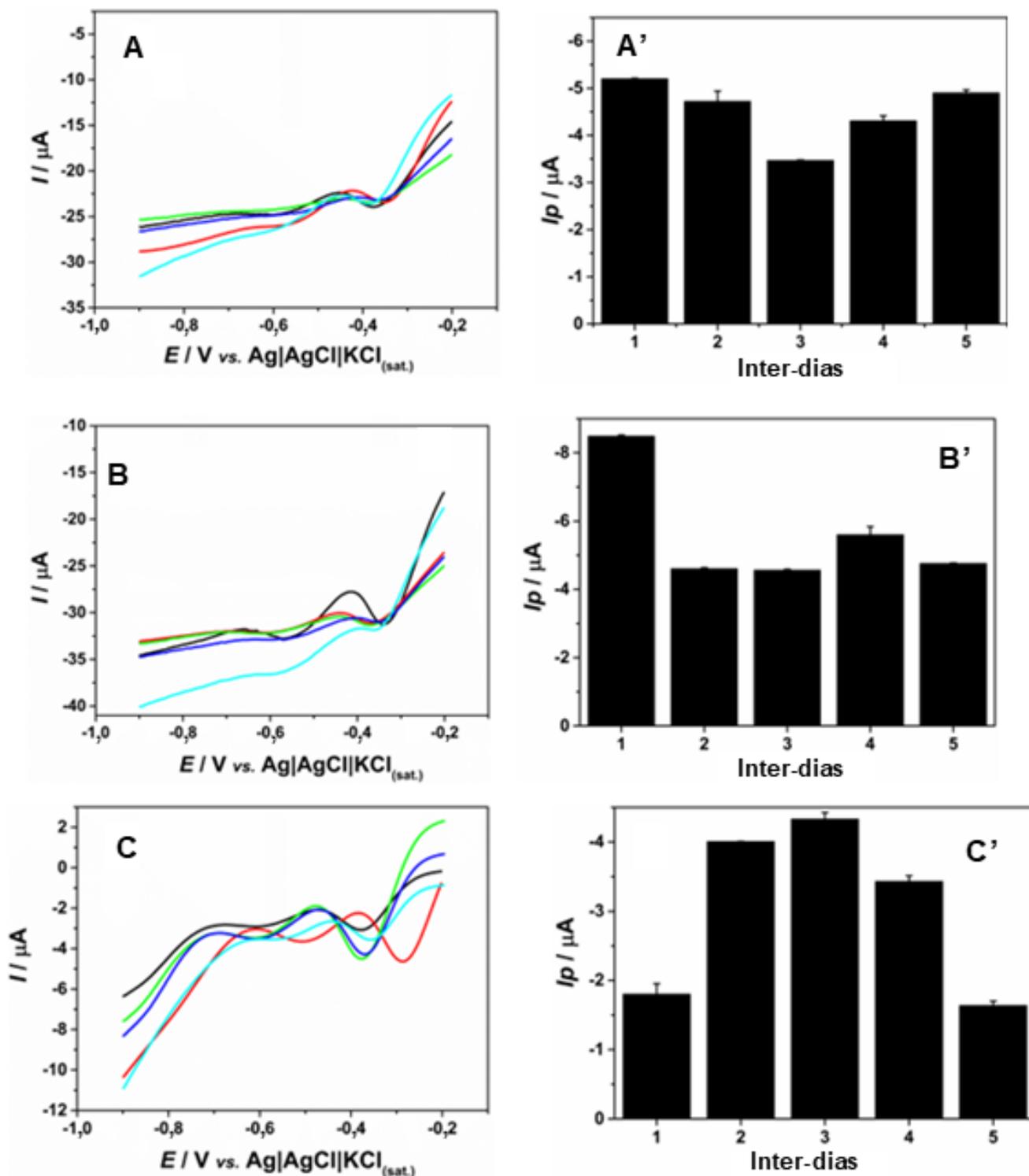


Figura 20: Repetibilidade intra-dias ($n = 5$) com $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH 2,00) para os eletrodos (A) Gpt-CB-rPLA, (B) CB-rPLA e (C) CB-PLA comercial. Variação das intensidades de corrente para os eletrodos (A') Gpt-CB-rPLA, (B') CB-rPLA e (C') CB-PLA comercial. Condições SWV: $f = 20 \text{ s}^{-1}$; step = -6 mV ; $a = 40 \text{ mV}$.



As características analíticas dos eletrodos produzidos com PLA reciclado foram comparadas com outros sensores eletroquímicos relatados para a detecção de TNT. A Tabela 8 lista essas características para comparação. A comparação mostra que os valores de LOD obtidos não são tão baixos quando comparados a plataformas sofisticadas que utilizam diferentes modificadores químicos. Por outro lado, eles são bem comparáveis a outros sensores eletroquímicos de baixo custo, como aqueles baseados em compósitos de PLA. No entanto, o dispositivo coletor e detector impresso em 3D proposto aqui é o único que utiliza PLA reciclado e, assim, contribui para a economia circular.

Tabela 8: Comparação dos sensores eletroquímicos produzidos com outros relatados na literatura para determinação de TNT.

Sensor	Técnica analítica	Amostra	LOD* ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4@Au/CA$	SWV	Água da torneira, água do rio Razan e água do Golfo Pérsico	0,0005	(SOLTANI-SHAHRIVAR; AFKHAMI; MADRAKIAN, 2024)
B-NCD	SWV	Água do mar	0,044	(DE SANOIT et al., 2009)
CdS nanopartículas	Amp	Água da torneira, rio e lago	0,001	(SALARIA et al., 2021)
MIPEDOT/LIG	DPV	Água do rio, água do mar e águas	0,009	(ZHENG et al., 2023)

			residuais do rio Wanquan		
GC/GNSs/pCAF	DPV	Real sample assay for TNT		0,026	(ARMAN et al., 2024)
SPEs modificados com peptídeos específicos de TNT	EIS	-		Menor que 10^{-6}	(ZHANG et al., 2015a)
SPCE	DPV	Água de rio		$4,4 \times 10^{-3}$	(RIEDEL; BERTHOLD; GUTH, 2014)
Grafeno-PLA dopado com folha de diamante	DPV	-		0,4	(LIMA et al., 2019b)
GC/P(Cz-co-ANI)- Au _{nano}	SWV	Explosivos mistos para fins militares		0,11	(SAĞLAM et al., 2018)
PtPd-rGONRs/GCE	LASV	Água da torneira e do lago		0,0035	(ZHANG et al., 2015b)
Gpt-PLA	SWV	Água da torneira, do rio e do mar		0,52 and 0,66	(SIQUEIRA et al., 2023)

Gpt-CB-rPLA e			0,88	Esse trabalho
CB-rPLA	SWV	Pós-explosão	3,42	

Fe3O4@Au/CA: sensor construído ao modificar uma pasta de grafite com nanopartículas de núcleo-casca Fe3O4-Au modificadas com cisteamina; **B-NCD:** eletrodo de diamante dopado com boro; **MIPEDOT/LIG:** sensor eletroquímico baseado em polímero molecularmente impresso de imitação de 3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT)/grafeno induzido por laser; **GC/GNSs/pCAF:** sensor criado combinando nanofolhas de grafeno reduzido eletroquimicamente com eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com filme de ácido cafeico polifosfato-estabilizado (pCAF); **SPCE:** eletrodo de carbono impresso em tela; **α -Al2O3/GCE:** eletrodo de carbono vítreo modificado com alumina; **GC/P(Cz-co-ANI)-Aunano:** eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanopartículas de ouro/poli(carbazol-anilina); **PtPd-rGONRs/GCE:** eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos côncavos de PtPd ancorados em nanofitas de óxido de grafeno reduzido; **SWV:** voltametria de onda quadrada; **Amp:** amperometria; **DPV:** voltametria de pulso diferencial; **EIS:** espectroscopia de impedância eletroquímica; **LASV:** voltametria de adsorção linear de adsorção.

* Unidades de concentração diferentes foram convertidas para $\mu\text{mol L}^{-1}$.

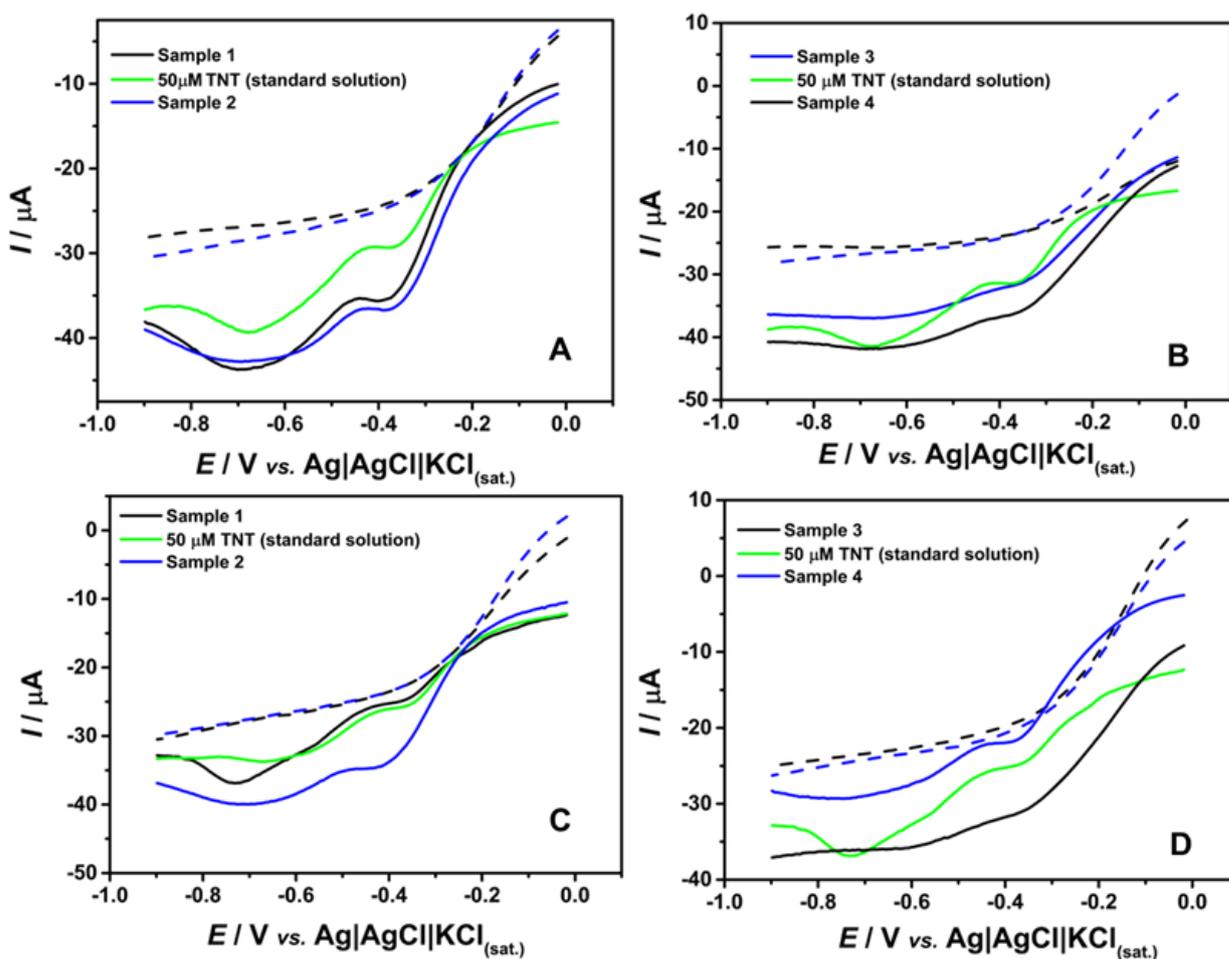
4.8 Aplicação em amostra real de explosão

Como os sensores produzidos com os filamentos desenvolvidos em laboratório (Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA) demonstraram resposta eletroquímica superior em comparação aos eletrodos com filamentos comerciais, eles foram aplicados como coletores em uma simulação de explosão de TNT. Esse teste teve o objetivo de verificar sua eficiência em amostras reais e explorar sua flexibilidade como dispositivos para coleta e análise de resíduos de explosivos.

Para isso, uma simulação de explosão foi realizada em uma superfície metálica usando uma pasta de TNT e uma mistura química de azida de chumbo e nitropenta como detonador, com a ajuda do esquadrão antibomba da Polícia Federal Brasileira (sede de Uberlândia-MG). Os eletrodos foram impressos em formato circular para facilitar o movimento durante a coleta (Figura 7), utilizando os eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA, que foram usados diretamente como coletores no local da explosão. Antes disso, eles passaram por polimento mecânico em lixas d'água de granulometria 1200 e 1500 (por 30 segundos), e medições em branco foram realizadas em um eletrólito suporte de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,00).

Posteriormente, os mesmos eletrodos foram utilizados para coletar os resíduos do explosivo da plataforma metálica. Dois métodos de coleta de TNT foram testados: um por fricção (por um minuto) e o outro por coleta pontual, onde o eletrodo foi colocado e removido da superfície cinquenta vezes consecutivas. Na Figura 21, é mostrado a resposta eletroquímica de uma solução padrão de TNT a $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, para facilitar a visualização dos processos de TNT para cada tipo de eletrodo.

Figura 21: Respostas de SWV para o branco (linhas tracejadas) e amostras de TNT coletadas após explosão simulada com o auxílio da Polícia Federal do Brasil (amostras 1, 2, 3 e 4), usando $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de (A, B) Gpt-CB-rPLA e (C, D) CB-rPLA foram usados como coletores (as amostras 1 e 2 foram obtidas por **fricção**, enquanto as amostras 3 e 4 **ponto a ponto**). A linha verde refere-se à resposta de SWV para uma solução padrão de TNT $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições de SWV: amplitude = 40 mV; step = -6 mV; frequência = 20 s^{-1} .



As coletas por fricção de ambos os eletrodos (Figuras 21A e 21C, para os eletrodos Gpt-CB-rPLA e CB-rPLA, respectivamente) demonstram sua eficácia em detectar a presença de TNT em pequenas quantidades, como evidenciado pelo pico de redução característico do TNT em torno de -0,36 V (vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)). Por outro lado, a amostragem de TNT por coleta pontual (Figuras 21B e 21D) não se mostrou tão eficaz quanto a amostragem de TNT por fricção, o que pode ser atribuído à adesão limitada do analito na superfície do eletrodo, bem como ao curto tempo de contato entre o eletrodo e a superfície da explosão.

5. CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou a eficácia de filamentos compostos por grafite e carbon black, combinados com PLA reciclado e óleo de rícino como plastificantes, na produção de eletrodos fabricados por impressão 3D para a detecção de TNT. Os eletrodos desenvolvidos em laboratório apresentaram parâmetros analíticos superiores, com maior precisão e reprodutibilidade em comparação aos eletrodos comerciais. Além disso, eles mostraram uma resposta eletroquímica mais eficiente, caracterizada por menor resistência a transferência de carga e maior sensibilidade.

Os benefícios de custo também foram significativos, uma vez que a produção de 1 quilograma da mistura de grafite, negro de carbono e PLA reciclado custou apenas £58,58. Em contraste, o custo do negro de carbono e do PLA reciclado isoladamente é de £83,06, enquanto o ProtoPasta® chega a £107,34. Essa redução substancial no custo de produção do Gpt-CB-rPLA deve-se ao fato de que o pó de grafite é doze vezes mais barato que o carbon black.

Adicionalmente, demonstramos que o TNT pode ser detectado utilizando uma célula fabricada aditivamente com eletrodos feitos de material reciclado. Os eletrodos impressos com PLA reciclado funcionaram com sucesso como coletores diretos de resíduos de TNT. Após a coleta na superfície da explosão, o eletrodo foi montado na célula impressa, e as medições de voltametria de onda quadrada (SWV) confirmaram a presença do analito. É importante destacar que os eletrodos não necessitaram de modificações eletroquímicas para alcançar uma detecção satisfatória, o que representa uma vantagem adicional para aplicações rotineiras com o dispositivo proposto, que desempenha a função dupla de coletor e detector.

6. PERSPECTIVAS

Como perspectivas do trabalho irei utilizar esses eletrodos de PLA reciclado em outras aplicações forenses como na detecção de resíduos de disparo de arma de fogo e produzir novos filamentos pensando na economia circular e bom desempenho eletroquímico para aplicações forenses sem necessidade de tratamento prévio dos eletrodos.

7. REFERÊNCIAS

A. J. BARD. **Electrochemical Kinetics**. [s.l.] Wiley, 2001.

ADAMS, D. E. et al. Challenges for forensic science: new demands in today's world. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 45, n. 4, p. 347–355, dez. 2013. <https://doi.org/10.1080/00450618.2012.728246>

AKHGARI, F.; FATTAHI, H.; OSKOEI, Y. M. Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 867–878, dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.146>

ALIZADEH, T. et al. 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**, v. 25, n. 5, p. 1166–1172, 15 jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.10.003>

ALLEN J. BARD E LARRY R. FAULKNER. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Wiley, 2001.

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

APPEL, D. et al. Bioaccumulation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and its metabolites leaking from corroded munition in transplanted blue mussels (*M. edulis*). **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 1072–1078, out. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.028>

ARANTES, I. V. S. et al. Mixed Graphite/Carbon Black Recycled PLA Conductive Additive Manufacturing Filament for the Electrochemical Detection of Oxalate. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 40, p. 15086–15093, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c03193>

ARMAN, A. et al. A novel electrochemical sensor based on phosphate-stabilized poly-caffeic acid film in combination with graphene nanosheets for sensitive determination of nitro-aromatic energetic materials. **Talanta**, v. 266, p. 125098, jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125098>

BBC NEWS BRASIL. **As bombas da Segunda Guerra que ainda ameaçam os mares da Alemanha.**

BECK, A. J. et al. Explosives compounds from sea-dumped relic munitions accumulate in marine biota. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 151266, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151266>

BRUNI, A. T. ; V. A. J. ; O. M. F. **Fundamentos de Química Forense: uma análise prática da Química que soluciona crimes.** 1. ed. Campinas, SP: [s.n.].

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

CARDOSO, R. M. et al. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 292, p. 308–313, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>

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

CARRASCO-CORREA, E. J. et al. 3D printed spinning cup-shaped device for immunoaffinity solid-phase extraction of diclofenac in wastewaters. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 5, p. 173, 2 maio 2022. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05267-9>

CARVALHO, M. S. et al. Enhanced electrochemical performance of 3D-printed electrodes via blue-laser irradiation and (electro)chemical treatment. **Electrochimica Acta**, v. 506, p. 144995, dez. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144995>

CASTRO, S. V. F. et al. Simultaneous determination of lead and antimony in gunshot residue using a 3D-printed platform working as sampler and sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1130, p. 126–136, set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.033>

CHAKRABORTTY, A.; BAGCHI (CHATTARAJ), S.; CHANDRA LAHIRI, S. Studies of fire debris from bomb blasts using ion chromatography, gas chromatography–mass spectrometry and fluorescence measurements – evidence of ammonium nitrate, wax-based explosives and identification of a biomarker. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 47, n. 1, p. 83–94, 2 jan. 2015. <https://doi.org/10.1080/00450618.2014.897370>

CHUA, C. K.; PUMERA, M.; RULÍŠEK, L. Reduction Pathways of 2,4,6-Trinitrotoluene: An Electrochemical and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 6, p. 4243–4251, 16 fev. 2012. <https://doi.org/10.1021/jp209631x>

CONTRASP. **Pesquisa Nacional de Ataques a Bancos** .

CRAPNELL, R. D. et al. Utilising bio-based plasticiser castor oil and recycled PLA for the production of conductive additive manufacturing feedstock and detection of bisphenol A. **Green Chemistry**, v. 25, n. 14, p. 5591–5600, 2023a. <https://doi.org/10.1039/D3GC01700A>

CRAPNELL, R. D. et al. Utilising bio-based plasticiser castor oil and recycled PLA for the production of conductive additive manufacturing feedstock and detection of bisphenol A. **Green Chemistry**, v. 25, n. 14, p. 5591–5600, 2023b. <https://doi.org/10.1039/D3GC01700A>

CRAPNELL, R. D. et al. Additive manufacturing electrochemistry: An overview of producing bespoke conductive additive manufacturing filaments. **Materials Today**, v. 71, p. 73–90, dez. 2023c. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.11.002>

DE BRUIN, K. G. et al. Comparison of stubbing and the double swab method for collecting offender epithelial material from a victim's skin. **Forensic Science International: Genetics**, v. 6, n. 2, p. 219–223, mar. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fsigen.2011.04.019>

DE SANOIT, J. et al. Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5688–5693, out. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.013>

DEROSSI, A. et al. Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children. **Journal of Food Engineering**, v. 220, p. 65–75, mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.05.015>

DETATA, D. A.; COLLINS, P. A.; MCKINLEY, A. J. A Comparison of Common Swabbing Materials for the Recovery of Organic and Inorganic Explosive Residues. **Journal of Forensic Sciences**, v. 58, n. 3, p. 757–763, 4 maio 2013. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12078>

DETTLAFF, A. et al. 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**, v. 387, p. 121672, abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121672>

DUDA, T.; RAGHAVAN, L. V. 3D Metal Printing Technology. **IFAC-PapersOnLine**, v. 49, n. 29, p. 103–110, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2016.11.111>

E. A. T. A. DE OLIVEIRA. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Material Characterization**. [s.l.] Springer, 2017.

EVANS, B. **Practical 3D Printers**. Berkeley, CA: Apress, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4302-4393-9>

FARIAS, R. F. **Introdução à Química Forense**. 3. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

FOSTER, C. W. et al. 3D Printed Graphene Based Energy Storage Devices. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 42233, 3 mar. 2017. <https://doi.org/10.1038/srep42233>

FOSTER, C. W. et al. Next-Generation Additive Manufacturing: Tailorable Graphene/Poly(lactic acid) Filaments Allow the Fabrication of 3D Printable Porous Anodes for Utilisation within Lithium-Ion Batteries. **Batteries & Supercaps**, v. 2, n. 5, p. 448–453, 2 maio 2019. <https://doi.org/10.1002/batt.201800148>

FURTON, K. The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives. **Talanta**, v. 54, n. 3, p. 487–500, 10 maio 2001. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00546-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00546-4)

G. W. D. D. (GRAHAM). **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. [s.l.] Wiley, 2011.

GAO, Y.-S. et al. Overoxidized polypyrrole/graphene nanocomposite with good electrochemical performance as novel electrode material for the detection of adenine and guanine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 62, p. 261–267, dez. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.06.044>

GARCÍA-MIRANDA FERRARI, A. et al. MoO₂ Nanowire Electrochemically Decorated Graphene Additively Manufactured Supercapacitor Platforms. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 23, 3 jun. 2021. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100433>

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies**. Boston, MA: Springer US, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9>

GLOBAL TERRORISM DATABASE, 2022. ourworldindata.org/grapher/terrorist-attacks-by-method. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/grapher/terrorist-attacks-by-method>>. Acesso em: 24 out. 2024.

GRIGORIANTS, I. et al. Electrochemical reduction of trinitrotoluene on core–shell tin–carbon electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 690–697, dez. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.005>

GÜLCAN, O.; GÜNAYDIN, K.; TAMER, A. The State of the Art of Material Jetting—A Critical Review. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 2829, 23 ago. 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13162829>

GUO, J. et al. Conductivity and mechanical properties of carbon black-reinforced poly(lactic acid) (PLA/CB) composites. **Iranian Polymer Journal**, v. 30, n. 12, p. 1251–1262, 25 dez. 2021. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00973-2>

GUPTA, M. K. et al. 3D Printed Programmable Release Capsules. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 5321–5329, 12 ago. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01688>

HASHMI, A. W. et al. A comprehensive review on surface post-treatments for freeform surfaces of bio-implants. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, p. 4866–4908, mar. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.007>

HILMI, A.; LUONG, J. H. T.; NGUYEN, A.-L. Determination of explosives in soil and ground water by liquid chromatography–amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 844, n. 1–2, p. 97–110, jun. 1999. [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. Cytotoxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitrotoluene and Its Metabolites. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 35, n. 3, p. 282–287, dez. 1996. <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.0112>

HUANG, S. H. et al. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 67, n. 5–8, p. 1191–1203, 16 jul. 2013. <https://doi.org/10.1007/s00170-012-4558-5>

HURI, M. A. M. ; A. U. K. ; I. R. ; O. M. A REVIEW OF EXPLOSIVE RESIDUE DETECTION FROM FORENSIC CHEMISTRY PERSPECTIVE. **Malaysian Journal of Analytical Science**, v. 21, n. 2, p. 267–282, 21 abr. 2017. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2102-01>

J. B. GOODENOUGH. **Fundamentals of Electrochemistry**. [s.l.] Wiley, 2005.

J. F. VAN DER VEEN. **X-ray Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications**. [s.l.] Springer, 2018.

JUNAID, H. M. et al. Fluorescent and colorimetric sensors for selective detection of TNT and TNP explosives in aqueous medium through fluorescence emission enhancement mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 428, p. 113865, jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113865>

JUNK, S.; KUEN, C. Review of Open Source and Freeware CAD Systems for Use with 3D-Printing. **Procedia CIRP**, v. 50, p. 430–435, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.04.174>

KALINKE, C. et al. Chemically-Activated Biochar from Ricinus communis L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020a. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190259>

KALINKE, C. et al. Simple and low-cost sensor based on activated biochar for the stripping voltammetric detection of caffeic acid. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105380, dez. 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105380>

KALINKE, C. et al. State-of-the-art and perspectives in the use of biochar for electrochemical and electroanalytical applications. **Green Chemistry**, v. 23, n. 15, p. 5272–5301, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1GC00843A>

KALINKE, C. et al. Recycled additive manufacturing feedstocks with carboxylated multi-walled carbon nanotubes toward the detection of yellow fever virus cDNA. **Chemical Engineering Journal**, v. 467, n. April, p. 143513, jul. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143513>

KELEŞ, Ö.; BLEVINS, C. W.; BOWMAN, K. J. Effect of build orientation on the mechanical reliability of 3D printed ABS. **Rapid Prototyping Journal**, v. 23, n. 2, p. 320–328, 20 mar. 2017. <https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2015-0122>

KHAYAMIAN, T. Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry. **Talanta**, v. 59, n. 2, p. 327–333, 6 fev. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00521-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00521-0)

KOTRLÝ, M. et al. **Identification of improvised explosives residues using physical-chemical analytical methods under real conditions after an explosion.** (S. S. Bishop, J. C. Isaacs, Eds.) Proceedings of SPIE. **Anais...**3 maio 2016. <https://doi.org/10.1117/12.2224216>

KYPRIANOU, D. et al. Synthesis of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Using Flow Chemistry. **Molecules**, v. 25, n. 16, p. 3586, 6 ago. 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25163586>

LEIGH, S. J. et al. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. **PLoS ONE**, v. 7, n. 11, p. e49365, 21 nov. 2012. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049365>

LIMA, A. P. et al. 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**, v. 851, p. 113385, out. 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113385>

LIMA, A. P. et al. 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**, v. 851, p. 113385, out. 2019b. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113385>

M. C. SOUZA, M. et al. Additively Manufactured Collector-Detector Device for Explosive Analysis Using Recycled PLA Filament Loaded with Carbon Black and Graphite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2025. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240186>

MA, Y.; WANG, S.; WANG, L. Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 65, p. 13–21, fev. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.09.007>

MASARRA, N.-A. et al. Fabrication of PLA/PCL/Graphene Nanoplatelet (GNP) Electrically Conductive Circuit Using the Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing Technique. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 762, 20 jan. 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15030762>

MILLAR, R. W. et al. Clean Manufacture of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) via Improved Regioselectivity in the Nitration of Toluene. **Journal of Energetic Materials**, v. 29, n. 2, p. 88–114, 11 abr. 2011. <https://doi.org/10.1080/07370652.2010.484411>

MILLER, C. J. et al. Identification of Explosives from Porous Materials: Applications Using Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography. **Sensing and Imaging: An International Journal**, v. 11, n. 2, p. 61–75, 24 jun. 2010. <https://doi.org/10.1007/s11220-010-0051-0>

MUÑOZ, J.; PUMERA, M. 3D-printed biosensors for electrochemical and optical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 128, p. 115933, jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115933>

NA, N. et al. Direct detection of explosives on solid surfaces by mass spectrometry with an ambient ion source based on dielectric barrier discharge. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, n. 8, p. 1079–1085, 6 ago. 2007. <https://doi.org/10.1002/jms.1243>

NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1 out. 1965. <https://doi.org/10.1021/ac60230a016>

O'MAHONY, A. M. et al. “Swipe and Scan”: Integration of sampling and analysis of gunshot metal residues at screen-printed electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 23, p. 52–55, set. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.07.004>

OMAR, M. H. et al. Recent progress of conductive 3D-printed electrodes based upon polymers/carbon nanomaterials using a fused deposition modelling (FDM) method as emerging electrochemical sensing devices. **RSC Advances**, v. 11, n. 27, p. 16557–16571, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1RA01987B>

O'NEIL, G. D. Toward single-step production of functional electrochemical devices using 3D printing: Progress, challenges, and opportunities. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 20, p. 60–65, abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.023>

ÖZCAN, E. et al. The novel anthracene decorated dendrimeric cyclophosphazenes for highly selective sensing of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 220, p. 117115, set. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.05.020>

PAGAC, M. et al. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 598, 17 fev. 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>

PATI, F. et al. Biomimetic 3D tissue printing for soft tissue regeneration. **Biomaterials**, v. 62, p. 164–175, set. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.05.043>

PAWŁOWSKI, W. et al. Contamination with explosives in analytical laboratory procedure. **Forensic Science International**, v. 281, p. 13–17, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.10.018>

REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2271–2288, 15 nov. 2004. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>

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

RIEDEL, J.; BERTHOLD, M.; GUTH, U. Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 85–90, maio 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.067>

ROCHA, D. P. et al. Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols. **Electrochemical Science Advances**, v. 2, n. 5, 8 out. 2022. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100136>

ROMOLO, F. S. et al. Field detection capability of immunochemical assays during criminal investigations involving the use of TNT. **Forensic Science International**, v. 246, p. 25–30, jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.10.037>

RYAN, K. R. et al. Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications. **eScience**, v. 2, n. 4, p. 365–381, jul. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.07.003>

RYAN, K. R.; DOWN, M. P.; BANKS, C. E. Future of additive manufacturing: Overview of 4D and 3D printed smart and advanced materials and their applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126162, jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126162>

SAĞLAM, Ş. et al. 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**, v. 90, n. 12, p. 7364–7370, 19 jun. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00715>

SALARIA, K. et al. Electrochemical detection of TNT using CdS nanoparticles via cyclic voltammetry and amperometry. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100166, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100166>

SIGLEY, E. et al. Circular Economy Electrochemistry: Creating Additive Manufacturing Feedstocks for Caffeine Detection from Post-Industrial Coffee Pod Waste. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 7, p. 2978–2988, 20 fev. 2023. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06514>

SILVA, T. A. et al. Electrochemical Biosensors Based on Nanostructured Carbon Black: A Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1–14, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/4571614>

SINGH, S. et al. A comprehensive review of castor oil-derived renewable and sustainable industrial products. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 42, n. 2, 27 mar. 2023. <https://doi.org/10.1002/ep.14008>

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**, v. 340, n. June, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139796>

SIQUEIRA, G. P. et al. Portable Atmospheric Air Plasma Jet Pen for the Surface Treatment of Three-Dimensionally (3D)-Printed Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 96, n. 40, p. 15852–15858, 8 out. 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c02785>

SOLTANI-SHAHRIVAR, M.; AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T. Design and optimization of a cost-effective paper-based voltammetric sensor for the determination of trinitrotoluene (TNT) utilizing cysteamine-linked Fe₃O₄@Au nanocomposite. **Talanta**, v. 274, p. 126041, jul. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126041>

SONG-IM, N.; BENSON, S.; LENNARD, C. Evaluation of different sampling media for their potential use as a combined swab for the collection of both organic and inorganic explosive residues. **Forensic Science International**, v. 222, n. 1–3, p. 102–110, out. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.05.006>

STEFANO, J. S. et al. New conductive filament ready-to-use for 3D-printing electrochemical (bio)sensors: Towards the detection of SARS-CoV-2. **Analytica Chimica Acta**, v. 1191, p. 339372, jan. 2022a. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339372>

STEFANO, J. S. et al. Electrochemical (Bio)Sensors Enabled by Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing: A Guide to Selecting Designs, Printing Parameters, and Post-Treatment Protocols. **Analytical Chemistry**, v. 94, n. 17, p. 6417–6429, 3 maio 2022b. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05523>

STEFANO, J. S.; SILVA, L. R. G. E; JANEGITZ, B. C. New carbon black-based conductive filaments for the additive manufacture of improved electrochemical sensors by fused deposition modeling. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 11, p. 414, 10 nov. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05511-2>

SUNG, T. ; L. J. H. ; C. J. Introduction of a novel swabbing material of a wiper and establishment of an optimal method for the collection of organic explosive residues. **Analytical Science & Technology**, v. 30, n. 6, p. 1–10, 2017.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, n. 2, p. 244–251, 6 set. 2006. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1>

TURILLAZZI, E. et al. Collection of trace evidence of explosive residues from the skin in a death due to a disguised letter bomb. The synergy between confocal laser scanning microscope and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analyses. **Forensic Science International**, v. 197, n. 1–3, p. e7–e12, abr. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.12.012>

URRA SANCHEZ, O. et al. Material thermal extrusion of conductive 3D electrodes using highly loaded graphene and graphite colloidal feedstock. **Additive Manufacturing**, v. 72, p. 103643, jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103643>

VEDENIN, A. A. et al. Spatial structure and biodiversity of macrofauna around marine munition dumpsites – A case study from the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 198, p. 115865, jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115865>

WANG, J. Electrochemical Sensing of Explosives. Em: **Counterterrorist Detection Techniques of Explosives**. [s.l.] Elsevier, 2007. p. 91–107. <https://doi.org/10.1016/B978-044452204-7/50023-7>

WANG, J.; THONGNGAMDEE, S. On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 485, n. 2, p. 139–144, jun. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00419-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00419-7)

WEI, X. et al. 3D Printable Graphene Composite. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 11181, 8 jul. 2015. <https://doi.org/10.1038/srep11181>

WELLS, K.; BRADLEY, D. A. A review of X-ray explosives detection techniques for checked baggage. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 70, n. 8, p. 1729–1746, ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.01.011>

WHITTINGHAM, M. J. et al. Additive manufacturing for electrochemical labs: An overview and tutorial note on the production of cells, electrodes and accessories. **Talanta Open**, v. 4, p. 100051, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100051>

WU, P. et al. Electrochemical detection of trinitrotoluene in water samples based on a natural mineral attapulgite modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 781, p. 238–244, nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.047>

YOU, T.; WU, M.; WANG, E. Determination of Hydroxylamine by Capillary Electrophoresis-Electrochemical Detection with a Palladium-Particle Modified Carbon Fiber Microdisk Array Electrode. **Analytical Letters**, v. 30, n. 5, p. 1025–1036, mar. 1997. <https://doi.org/10.1080/00032719708002315>

YU, H. A. et al. Recent developments in the electrochemical detection of explosives: Towards field-deployable devices for forensic science. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 374–384, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.007>

ZHANG, D. et al. Smartphone-based portable biosensing system using impedance measurement with printed electrodes for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 70, p. 81–88, ago. 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.004>

ZHANG, D. et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 79–86, jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.014>

ZHANG, R. et al. Graphene Nanoribbon-Supported PtPd Concave Nanocubes for Electrochemical Detection of TNT with High Sensitivity and Selectivity. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 12262–12269, 15 dez. 2015b. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03390>

ZHENG, C. et al. Design of a versatile and selective electrochemical sensor based on dummy molecularly imprinted PEDOT/laser-induced graphene for nitroaromatic explosives detection. **Environmental Research**, v. 236, p. 116769, nov. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116769>

8. SÚMULA CURRICULAR

8.1. Produções científicas

1. SOUZA, M. M. C.; SIQUEIRA, G. P.; ROCHA, R. G. CRAPNELL, R. D.; SANTANA, M. H. P.; RICHTER, E. M.; BANKS, C. E.; MUÑOZ, R. A. A. Additively manufactured collector-detector device for explosive analysis using recycled PLA filament loaded with carbon black and graphite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2025. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240186>
2. CASTRO, S. V. F.; PEREIRA, J. F. S.; SOUZA, M. M. C.; SIQUEIRA, G. P.; SANTANA, M. H. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Rapid sequential determination of the explosives 2,4,6-trinitrotoluene and cyclotrimethylenetrinitramine in forensic samples employing a graphite sheet sensor and cyclic square-wave stripping voltammetry. **Microchimica Acta**, 2024, 191:396. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06461-7>

8.2 Participação em eventos

1. 1ª Escola Mineira de Eletroquímica
Promovido por: Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
Realizado em: Uberlândia-MG
Data: abril/2024
2. 21º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)/ 9º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica (CIAQA)
Promovido por: Divisão de Química Analítica da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Realizado em: Belém-PA
Data: setembro/2024
3. 1º Encontro Brasileiro sobre Sensores e Biossensores Eletroquímicos (ENSBE)

Promovido por: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Realizado em: Rio de Janeiro -RJ

Data: novembro/2024

8.3 Trabalhos apresentados em congressos

1. Additively manufactured collector-detector device for explosive analysis using recycled PLA filament loaded with carbon black and graphite - ENQA
2. Voltammetric determination of metals using laser-induced graphene electrodes - ENQA
3. Additively manufactured electrodes using custom-made recycled PLA, carbon black and graphite ready-to-use to determine ketamine in spiked beverage samples - ENSBE