

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Impressão 3D aplicada à eletroanálise: Manufatura de célula
eletroquímica, filamento condutor e aplicação no meio
ambiente.**

DAVID LUIZ OLIVEIRA RAMOS
Tese de Doutorado

UBERLÂNDIA
setembro de 2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Impressão 3D aplicada à eletroanálise: Manufatura de célula eletroquímica, filamento condutor e aplicação no meio ambiente.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aluno: David Luiz Oliveira Ramos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5600-3858>

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Área de concentração: Eletroquímica Aplicada

ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura: construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável, e fomentar a inovação.

Setembro de 2025



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



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 177, PPGQUI				
Data:	Vinte e seis de setembro de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	8:00h	Hora de encerramento:	12:33 h
Matrícula do Discente:	12213QMI002				
Nome do Discente:	David Luiz Oliveira Ramos				
Título do Trabalho:	“Impressão 3D aplicada à eletroanálise: Manufatura de célula eletroquímica, filamento condutor e aplicação no meio ambiente.”				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL PÓS-PANDEMIA E ESTRATÉGIAS DE MITIGAÇÃO”				
ODS 9	ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura: construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável, e fomentar a inovação.				

Reuniu-se, por webconferência, no link: <https://meet.google.com/pps-grad-rqn>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva e Edson Nossol** da Universidade Federal de Uberlândia - IQUFU; **Iranaldo Santos da Silva**, da Universidade Federal do Maranhão - UFMA; **Rafael Machado Dornellas**, da Universidade Federal Fluminense-UFF; e **Eduardo Mathias Richter**, orientador(a) do(a) candidato(a).

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

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

Aprovado.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 12:43, 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 **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 12:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 12:45, 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 **Iranaldo Santos da Silva, Usuário Externo**, em 26/09/2025, às 12:45, 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 **Rafael Machado Dornellas, Usuário Externo**, em 26/09/2025, às 12:46, 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 **6539036** e o código CRC **EADB80F4**.

Referência: Processo nº 23117.050977/2025-22

SEI nº 6539036

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

R175 2025	Ramos, David Luiz Oliveira, 1995- Impressão 3D aplicada à eletroanálise: Manufatura de célula eletroquímica, filamento condutor e aplicação no meio ambiente. [recurso eletrônico] / David Luiz Oliveira Ramos. - 2025. Orientadora: Eduardo Mathias Richter. Coorientadora: Rodrigo Alejandro Abarza Munoz. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. DOI http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.605 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações. 1. Química. I. Richter, Eduardo Mathias, 1965-, (Orient.). II. Munoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título. CDU: 54
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

AGRADECIMENTOS

Dedico esta tese a todos os meus amigos (as), familiares, professores (as) e todos (as) que colaboraram de alguma forma!

RESUMO

Neste trabalho, primeiramente é apresentada uma nova célula eletroquímica descartável que permite análise de pequenos volumes (50 a 2000 μL) e consiste em apenas duas partes totalmente impressas que permitem fácil acoplamento de diferentes materiais como eletrodo de trabalho, referência e auxiliar. Como prova de conceito, paracetamol, cocaína e ácido úrico foram usados como analitos modelo usando diferentes materiais como eletrodo de trabalho. Curvas de calibração lineares ($r > 0,99$) com inclinações semelhantes ($0,29 \pm 0,01 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$; DPR = 3,4%) foram obtidas por voltametria de onda quadrada para análise de diferentes volumes de soluções padrão de paracetamol (50, 100 e 200 μL). Para o ácido úrico, uma faixa linear de 10–125 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($r > 0,99$), foi obtida usando voltametria de pulso diferencial como técnica eletroquímica e uma base de grafeno induzida por laser como eletrodo de trabalho. Com o acoplamento de eletrodo de trabalho de diamante dopado com boro (BDD), testes de triagem foram realizados com sucesso em amostras de cocaína com detecção seletiva de cocaína na presença de seus adulterantes mais comuns, com uma recuperação de $103 \pm 4\%$. Na segunda parte foi proposto o desenvolvimento de um filamento com uma grande carga condutora, que ao mesmo tempo mantivesse boa capacidade de impressão. A composição estudada consistiu em carbon black como material condutor e polipropileno como material termoplástico. Foi obtido um filamento com a composição de 40% de carbon black e 60% de polipropileno e a partir da técnica de voltametria de onda quadrada, utilizando eletrodos impressos a partir deste filamento como eletrodo de trabalho, foi realizada a determinação de colchicina em amostras de água de torneira, garrafa e rio. O método analítico apresentou uma faixa linear de resposta entre 2 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, um LD igual a 10 nmol L^{-1} e recuperações acima de 90%, enquanto o método de pré-concentração apresentou um fator de 130.

Palavras-chaves: portabilidade, manufatura aditiva, impressão 3D, eletrodo impresso, eletroanálise, amostra ambiental.

ABSTRACT

In this work, we first present a novel disposable electrochemical cell designed for the analysis of small volumes (50 to 2000 μL). The cell consists of only two fully 3D-printed components, allowing for easy integration of various materials as the working, reference, and auxiliary electrodes. As a proof of concept, paracetamol, cocaine, and uric acid were used as model analytes, with different materials employed as the working electrode. Linear calibration curves ($R^2 > 0.99$) with similar slopes ($0.29 \pm 0.01 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$; RSD = 3.4%) were obtained using square wave voltammetry for different volumes of paracetamol standard solutions (50, 100, and 200 μL). For uric acid, a linear range of 10–125 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 > 0.99$) was achieved using differential pulse voltammetry and a laser-induced graphene-based electrode as the working electrode. When a boron-doped diamond working electrode was used, successful screening tests were conducted on cocaine samples, enabling selective detection of cocaine in the presence of common adulterants, with a recovery rate of $103 \pm 4\%$. In the second part of the study, we proposed the development of a filament with a high conductive load while maintaining good printability. The composition studied consisted of carbon black as the conductive material and polypropylene as the thermoplastic. A filament with a composition of 40% carbon black and 60% polypropylene was obtained. Using square-wave voltammetry, using electrodes printed from this filament as the working electrode, colchicine was determined in tap, bottle, and river water samples. The analytical method showed a linear response range between 2 and 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, an LD of 10 nmol L^{-1} , and recoveries above 90%, while the preconcentration method showed a factor of 130.

Keywords: portability, additive manufacturing, 3D printing, printed electrode, electroanalysis, environmental sample.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da colchicina.....	9
Figura 2. Etapas da SPE. (A) Ativação do sorvente, (B) Percolação da amostra, (C) Limpeza e (D) Eluição. Fonte: GOOGLE. Gemini. Disponível em: https://gemini.google.com/ . Acesso em: 18 set. 2025.....	14
Figura 3. Foto de todos os componentes da plataforma eletroquímica impressa em 3D: (A) Parte superior ou recipiente da solução, (B) Parte inferior ou base da plataforma eletroquímica impressa em 3D, (C) Placa de aço inoxidável; (D) Parafusos metálicos; (E) Contra eletrodo impresso em 3D; (F) Eletrodo de trabalho impresso em 3D; (G) Eletrodo de pseudo-referência impresso em 3D; (H) Anel de borracha e (I) Foto da plataforma eletroquímica completa (vista superior).....	19
Figura 4. Vista isométrica da parte (A) superior do recipiente da microcélula; (B) inferior do recipiente da microcélula com o local de encaixe e o anel de borracha; (C) superior da base e os locais de encaixe dos parafusos, da barra metálica e eletrodo de trabalho; (D) inferior da base com os locais de encaixe e as porcas metálicas.....	19
Figura 5. Respostas de SWV com correção de linha de base para concentrações crescentes de PAR (5 - 45 $\mu\text{mol L}^{-1}$) usando diferentes volumes de soluções padrão: 50 μL (A) , 100 μL (B) e 200 μL (C) ; (D) Curvas de calibração obtidas com volumes de 50 μL (linha preta), 100 μL (linha vermelha) e 200 μL (linha azul). Condições SWV: frequência de aplicação de pulso: 50 Hz; amplitude de aplicação de pulso: 50 mV; incremento de varredura de potenciais: 5 mV. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,7).....	21
Figura 6. (A) Voltamogramas obtido por DPV com correção de linha de base para concentrações crescentes de AU (10–125 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR 0,1 mol L^{-1} (pH 2,0) e, (B) respectiva curva obtida. Parâmetros DPV: amplitude de modulação: 80 mV; tempo de modulação: 30 ms e incremento de varredura de potenciais: 5 mV. Eletrodo de trabalho: LIG, eletrodo auxiliar e pseudo-referência: Gpt/PLA.....	22

Figura 7. (A) Voltamograma de SWV com correção de base obtido para 10 mg L⁻¹ de cocaína (COC), lidocaína (LID), cafeína (CAF), fenacetina (PHE), paracetamol (PAR), procaína (PRO) e benzocaína (BEN); **(B)** Análises de amostras apreendidas (foi uma somente) de COC pelo método de adição padrão: Voltamograma de SWV com correção de linha de base obtido para uma solução amostra antes (linha preta) e após a adição de cinco concentrações crescentes de COC. Eletrólito de suporte: solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho: BDD; incremento de varredura de potenciais: 6 mV; amplitude de aplicação de pulso: 40 mV; frequência de aplicação de pulso: 60 Hz.....24

Figura 8. Representação esquemática da produção de filamento PP/CB; **A)** Misturador Thermo Haake Rheomix 600; **B)** Moedor granulador Rapid 1528; **C)** Extrusora da linha EX6 Filabot; **D)** Linha de resfriamento Airpath Filabot, **E)** Impressora 3D e **F)** Eletrodo.....29

Figura 9. Fotografias dos eletrodos e dos filamentos endireitados e dobrados, destacando a flexibilidade. Variando a porcentagem de CB e PP, respectivamente: **A)** 15/85%, **B)** 20/80%, **C)** 25/75%, **D)** 30/70%, **E)** 35/65% e **F)** 40/60%.....33

Figura 10. Análise termogravimétrica dos pellets de PP virgem e do filamento CB 40% em peso.....35

Figura 11. Espectros XPS C1s dos eletrodos de 40% CB e 60% PP **(A)** antes e **(B)** após a ativação. **(C)** Espectros Raman para o eletrodo de 40% CB e 60% PP ativado. Imagens MEV dos eletrodos de 40% em peso de CB/PP **(D)** antes e **(E)** após a ativação.....37

Figura 12. Estudo de taxa de varredura (5–500 mV s⁻¹) com [Ru(NH₃)₆]³⁺ (1 mM em 0,1 M KCl) realizado nos eletrodos, obtidos a partir dos filamentos de CB/PP: **A)**15/85%, **B)** 20/80%, **C)** 25/75%, **D)** 30/70%, **E)** 35/65% e **F)** 40/60% , como

WE, fio de nicromo como CE e Ag|AgCl como RE. Os respectivos gráficos Randles – Ševčík são apresentados inseridos.....40

Figura 13. Voltamogramas cíclicos (50 mV s⁻¹) com [Ru (NH₃)₆]³⁺ (1 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹) comparando as porcentagens de CB (20 a 40%) em PP. Foram utilizados eletrodos CB/PP como eletrodo de trabalho, fio de níquel cromo como eletrodo auxiliar e Ag|AgCl como eletrodo de referência.....41

Figura 14. Voltamogramas cíclicos (25 mV s⁻¹) de [Fe (CN)₆]^{4-/3-} (1 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹), compara com ativação (linha preta) e sem ativação (linha vermelha) eletroquímica com NaOH 0,5M. Foram utilizados eletrodos 40%CB/60%PP como eletrodo de trabalho, fio de níquel cromo como eletrodo auxiliar e Ag|AgCl como eletrodo de referência.....43

Figura 15. Gráficos de Nyquist equivalentes a impedância em [Fe (CN)₆]^{4-/3-} comparando eletrodos produzidos de filamento de de 40%CB e 60%PP (em vermelho; n=3) e de filamento de CB/PLA comercial (em preto; n=3), ambos ativados com 0,5 mol L⁻¹ NaOH. Circuito equivalente anexado.....44

Figura 16. Registros em imagens dos eletrodos de Protopasta (esquerda) e eletrodos de 40%CB em PP (direita) imersos em acetonitrila (ACN), diclorometano (DCM) e dimetilformamida (DMF), no momento da adição dos solventes e após 60 minutos, em temperatura ambiente.....45

Figura 17. Gráficos de barras representando a variação da massa dos eletrodos de 40%CB e 60%PP (n=3) em acetonitrila, água, diclorometano e dimetilformamida durante 15 dias em estufa a 40 °C.....46

Figura 18. Voltamogramas cíclicos sucessivos (n = 100) de uma solução de ferroceno (1 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ TBAF) para **(A)** acetonitrila, **(B)** diclorometano e **(C)** dimetilformamida. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; incremento de potencial: 5 mV; Eletrodo de trabalho: 40%CB e 60%PP; pseudo eletrodo de referência: fio de prata; eletrodo auxiliar: fio de níquel cromo.....47

Figura 19. Voltamogramas obtidos antes e após o tratamento de linha de base para o estudo de pH de 2 a 6 **(A)**, 7 a 10 **(B)** e 2 e 9 **(C)** com COL 1,0 mmol L⁻¹ em tampão Briton-Robinson 0,1 mol L⁻¹. LSV, velocidade de varredura: 50 mV/s

e incremento de potencial: 2mV. Eletrodo de trabalho: 40%CB em 60%PP (n=3), eletrodo de referência: Ag|AgCl e eletrodo auxiliar: fio de níquel cromo.....48

Figura 20. Variação do potencial (E) e da corrente de pico (i_p) em função do pH da solução de BR, obtidos a partir dos voltamogramas da **Figura 18**.....49

Figura 21. Voltamograma cíclico de colchicina 1 mmol L⁻¹ (linha preta) em solução tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH 9 (linha vermelha)49

Figura 22. Voltamogramas de onda quadrada (preto) e de pulso diferencial (vermelho) realizados em tampão borato 0,1 mol L⁻¹ utilizando 20 µmol L⁻¹ de COL. Parâmetros SWV: Amplitude: 20 mV, frequência: 25 Hz e incremento de varredura: 5 mV. Parâmetros DPV: amplitude: 25 mV, tempo de modulação: 50 s, incremento de varredura: 5 mV. Eletrodo de trabalho: 40%CB e 60%PP (n=3), eletrodo de referência: Ag|AgCl e eletrodo auxiliar: fio de níquel cromo.....50

Figura 23. (A) Voltamogramas de SWV obtidos para COL 10 µmol L⁻¹ em tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH9 para variação dos valores de ΔE_s (1 a 10 mV) em $\approx +1,2$ V (■) e $\approx +1,35$ V (●). **(B)** Relação entre i_p e ΔE_s (n=3). **(C)** Relação $i_p (W_{1/2})^{-1}$ e ΔE_s (n=3). Parâmetros de SWV: $f = 25$ s⁻¹ e $\alpha = 20$ mV.....51

Figura 24. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para COL 10 µmol L⁻¹ em tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH 9 para variação dos valores de α (10 a 50 mV) em $\approx +1,2$ V (■) e $\approx +1,36$ V (●). **(B)** Relação entre i_p e α (n=3). **(C)** Relação $i_p (W_{1/2})^{-1}$ e α (n=3). Parâmetros de SWV: $\Delta E_s = 8$ mV e $f = 25$ Hz.....21

Figura 25. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para COL 10 µmol L⁻¹ em tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH 9 para variação dos valores de f (5 a 45 Hz) em $\approx +1,2$ V (■) e $\approx +1,36$ V (●). **(B)** Relação entre i_p e f (n=3). **(C)** Relação $i_p (W_{1/2})^{-1}$ e f (n=3). Parâmetros de SWV: $\Delta E_s = 8$ mV e $\alpha = 30$ mV.....53

Figura 26. Relação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da frequência para a corrente detectada nos potenciais de **(A)** +1,2 V e **(B)** +1,3V para COL 10 µmol L⁻¹ em tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH 9, parâmetros da SWV otimizados.....54

Figura 27. Relação E vs f para a corrente detectada nos potenciais de **(A)** +1,2 V e **(B)** +1,3V para COL 10 µmol L⁻¹ em tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH 9, parâmetros otimizados da SWV.....54

Figura 28. Relação E vs Log f para a corrente detectada nos potenciais de (A) +1,2 V e (B) +1,3V para COL 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9, parâmetros otimizados da SWV.....	55
Figura 29. Mecanismo de oxidação proposto para a COL no eletrodo de trabalho impresso a partir do filamento 40%CB e 60% PP.....	56
Figura 30. Voltamogramas obtidos nas faixas lineares de COL (2 a 50 mg L ⁻¹). Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da da SWV.....	57
Figura 31. Relação entre a corrente de pico e concentração crescentes de COL em 1,2 V (A) e 1,3 V (B) . Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.....	57
Figura 32. Relação corrente de pico e número de medidas obtidas para SWV em medidas repetidas (n = 10) de solução contendo 6 (■) e 30 (●) $\mu\text{mol L}^{-1}$ de COL para (A) eletrodo 1, (B) 2 e (C) 3. Eletrólito suporte: tampão borato 0,12 mol L ⁻¹ pH 9. Condições SWV otimizadas.....	59
Figura 33. Voltamogramas SWV corrigidos pela linha de base obtidos para soluções de interferentes (50 mg L ⁻¹) possivelmente presentes em amostras de águas antes (linha preta) e após (linha vermelha) o enriquecimento com 10 mg L ⁻¹ de COL. (A) arsênico; (B) cafeína; (C) glicose; (D) cobre; (E) chumbo e (F) cromo. Eletrodo de trabalho: 40%CB/60%PP; eletrólito de suporte: tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ ; Condições otimizadas de SWV.....	62
Figura 34. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de torneira enriquecidas diluídas (10 vezes) em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9 com subsequentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a 20 μM), e as respectivas curvas de calibração para os sinais de +1,2 e +1,35 V. Condições otimizadas de SWV.....	63
Figura 35. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de garrafa enriquecidas diluídas (10 vezes) em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9 com subsequentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$), e as respectivas curvas de calibração para os sinais de +1,2 e +1,35 V. Condições otimizadas de SWV.....	63

Figura 36. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de rio em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9 com subseqüentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a 20 µmol L ⁻¹), e a respectiva curva de calibração. Condições otimizadas de SWV.....	63
Figura 37. (A) Voltamogramas obtidos nas faixas lineares de COL (2 a 50 µmol L ⁻¹) utilizando a microcélula. (B) Relação entre a corrente de pico e concentração crescentes de COL em +1,2 V. Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.....	66
Figura 38. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de torneira em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9 com subseqüentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a 16 µmol L ⁻¹), e a respectiva curva de calibração. Condições otimizadas de SWV.....	67
Figura 39. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de garrafa em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9 com subseqüentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a 20 µmol L ⁻¹), e a respectiva curva de calibração. Condições otimizadas de SWV.....	67
Figura 40. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de rio em tampão borato 0,1 mol L ⁻¹ pH 9 com subseqüentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a 20 µmol L ⁻¹), e a respectiva curva de calibração. Condições otimizadas de SWV.....	68
Figura 41. Voltamogramas para os eluídos dos procedimentos de extração, água de rio pura (linha vermelha) e água de rio com COL (linha preta). Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.....	69
Figura 42. (A) Voltamogramas obtidos para o padrão de COL (2 a 10 µmol L ⁻¹). (B) Curva de calibração obtida, R ² =0,997. Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da amostra de cocaína apreendida obtida por GC-FID.....	18
Tabela 2. Comparação da célula eletroquímica impressa em 3D proposta com outras também obtidas por impressão 3D FDM relatadas na literatura.....	25
Tabela 3. Registro das resistências medidas e condutividades calculadas dos filamentos obtidos, n=6.....	34
Tabela 4. Comparação da área eletroquímica, constante heterogênea k_0 e ΔE_p obtidos para o estudo de variação de velocidade de varredura em sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, entre os filamentos obtidos com quantidade crescente de CB.....	39
Tabela 5. LD e LQ calculados para as curvas obtidas para solução padrão de COL.....	58
Tabela 6. Dados obtidos para medidas repetidas (n=10) para soluções contendo 6 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de COL para o sinal no potencial +1,2V.....	60
Tabela 7. Dados obtidos para medidas repetidas (n=10) para soluções contendo 6 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de COL para o sinal no potencial +1,35V.....	61
Tabela 8. Dados obtidos das curvas de adição de padrão na determinação de COL em água de torneira, garrafa e rio.....	64
Tabela 9. Comparação do método com outros relatados na literatura.....	65

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

σ - Condutividade

α - Coeficiente de transferência eletrônica

ΔE_p - Diferença entre o Potencial de Pico Catódico e Anódico

ΔE_s - Incremento de varredura de potencial

3D - Três Dimensões

α - Amplitude de aplicação dos pulsos de potencial

A - Área da Seção Transversal

A_e - Área de Superfície Eletrônica Real

ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno

ACN - Acetonitrila

AU - Ácido Úrico

BEN - Benzocaina

BIA - Análise por Injeção em Batelada, do inglês *Batch Inject Analysis*

BR - Britton-Robinson

C - Constante universal dos gases

CAF - Cafeína

CAD - Desenho Assistido por Computador, do inglês *Computer Aided Design*

CB - Negro de Fumo, do inglês Carbon Black

CECs - Contaminantes de Preocupação Emergente, do inglês *Contaminants of Emerging Concern*

CNF - Compósito de Nanofibra de Carbono, do inglês *Carbon Nanofiber Composite*

COC - Cocaína

COL - Colchicina

CPE - Eletrodo de Pasta de Carbono, do inglês *Carbon Paste Electrode*

CV - Voltametria Cíclica, do inglês *Cyclic Voltammetry*

DCM - Diclorometano

DMAE - Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia

DMF - Dimetilformamida

DPV - Voltametria de Pulso Diferencial, do inglês *Differential Pulse Voltammetry*

DPR - Desvio Padrão Relativo

E - Potencial

E_{ox} - Potencial de Oxidação do Eletrodo

E^0 - Potencial Padrão de Oxidação

f - Frequência de aplicação dos pulsos de potencial

F - Constante de Faraday

FDM - Modelagem por Deposição Fundida, do inglês *Fused Deposition Modeling*

FFF - Fabricação por Filamento Fundido

FIA - Análise por Injeção em Fluxo, do inglês *Flow Injection Analysis*

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

GC-FID - Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama

Gpt - Grafite

GSPEs - Eletrodos Serigrafados à Base de Grafite, do inglês *Graphite-Based Screen-Printed Electrodes*

I - Corrente elétrica

I_p - Corrente de pico

L - Comprimento

k_0 - Velocidade de Transferência Eletrônica Heterogênea

LD - Limite de Detecção

LID - Lidocaína

LIG - Grafeno Induzido por Laser, do inglês *Laser-Induced Graphene*

LQ - Limite de Quantificação

LSV - Voltametria de Varredura Linear, do inglês *Linear Sweep Voltammetry*

m - Número de prótons

MA - Manufatura Aditiva

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT - Nanotubos de Carbono de Parede Múltiplas, do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*

n - Número de repetições

n - Número de elétrons

PAR - Paracetamol

PCL - Policaprolactona

PEEK - Polietereetercetona

PETg - Polietileno Tereftalato de Etileno Glicol

PHE – Fenacetina, do inglês *Phenacetin*

pH - potencial hidrogeniônico

PLA - Ácido Polilático, do inglês *Polylactic Acid*

PoPD/SWNTs/GCE - Eletrodo de carbono vítreo modificado com poli(o-fenilenodiamina)/nanotubos de carbono de parede simples modificados

PP - Polipropileno

PRO - Procaína

R - Resistência

R^2 - Coeficiente de Determinação

SESI - Detector de Elétrons Secundários e Íons Secundários

SPE - Extração em Fase Sólida, do inglês *Solid Phase Extraction*

SPEs - Eletrodos Serigrafados, do inglês *Screen-Printed Electrodes*

SWV - Voltametria de Onda Quadrada, do inglês *Square Wave Voltammetry*

TBAF - Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio, do inglês *Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate*

T - Temperatura

TGA - Análise Termogravimétrica

TPU – Poliuretano

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

Sumário

1.0 Introdução Geral.....	1
1.1Manufatura aditiva e impressão 3D	1
1.2Produção de células eletroquímicas a partir da impressão 3D	3
1.3Produção de eletrodos e a manufatura de filamentos condutores	5
1.4 Colchicina	9
1.5 Contaminantes de preocupação emergentes (CECs)	10
1.6 Técnicas eletroquímicas	11
1.7 Amostras de água e preparo amostral.....	12
2.0 Objetivos.....	15
PRIMEIRA PARTE: DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE PEQUENO VOLUME.....	15
3.0 Parte Experimental	17
3.1 Materiais, reagentes, amostras e soluções	17
3.2 Instrumentos.....	18
3.3 Design e produção a partir de impressão 3D FDM	20
4.0 Resultados e discussão.....	21
5.0 Conclusão.....	27
SEGUNDA PARTE: DESENVOLVIMENTO DE UM FILAMENTO DE CARBON BLACK/POLIPROPILENO E DETERMINAÇÃO DE COLCHICINA EM ÁGUA.....	26
6.0 Parte Experimental	27
6.1 Materiais, reagentes, amostras e soluções	27
6.2 Produção de filamento CB/PP	29
6.3 Impressão 3D	30
6.4 Caracterizações físico-químicas.....	30
6.5 Experimentos eletroquímicos	31

6.6 Extração em fase sólida	32
7.0 Resultados e discussões	33
7.1 Flexibilidade e resistência elétrica dos filamentos obtidos.....	33
7.2 Caracterizações físico-químicas do material	35
7.3 Caracterizações eletroquímicas	39
7.4 Estabilidade em solventes orgânicos	44
7.5 Desenvolvimento de um método para determinação de colchicina (COL)	47
7.6 Aplicação da microcélula desenvolvida	66
7.7 Aplicação do tratamento amostral SPE	68
8.0 Conclusão.....	70
9.0 Produtos gerados durante o desenvolvimento da tese.....	70
10.0 Referências	73

1.0 Introdução Geral

1.1 Manufatura aditiva e impressão 3D

No cenário contemporâneo da ciência, a manufatura aditiva (MA) e a impressão 3D emergem como tecnologias disruptivas, redefinindo os paradigmas de design, fabricação e personalização (Dave; Davim, 2021). Embora frequentemente empregados como sinônimos no discurso popular, é crucial compreender que esses termos denotam conceitos distintos, com a impressão 3D sendo um subconjunto da manufatura aditiva (ISO/ASTM 52900:2021, 2022).

A MA começou a ser desenvolvida por volta de 1980 juntamente com o desenvolvimento dos computadores. Nesta técnica de manufatura, a partir de um modelo geométrico 3D originado por software de projeto e desenho assistido por computador (CAD, do inglês *computer-aided design*), um objeto 3D é produzido pela adição camada por camada de uma determinada matéria prima. O processo de geração dessas camadas é conhecido como fatiamento e cada camada é conhecida como fatia (Munhoz *et al.*, 2017).

A abordagem da MA, fundamentalmente diferente dos métodos subtrativos tradicionais (que removem material de um bloco inicial), permite a criação de geometrias complexas e otimizadas, antes difíceis de serem fabricadas. Ela abrange uma vasta gama de tecnologias e utiliza materiais que vão desde polímeros e compósitos até metais e cerâmicas, encontrando aplicação em áreas que vão da prototipagem rápida e desenvolvimento de produtos até a produção em massa de componentes de alta performance para indústrias como a aeroespacial, automotiva, médica e de bens de consumo (Munhoz *et al.*, 2017).

Por sua vez, a expressão impressão 3D é o termo que popularizou essa metodologia de fabricação e, em sua essência, refere-se a um tipo específico de tecnologia dentro do campo da MA. Historicamente, a impressão 3D esteve mais associada a usos em ambientes domésticos ou de pequeno porte, principalmente para prototipagem e modelagem com materiais poliméricos. Contudo, com o avanço exponencial das pesquisas e inovações, foram

desenvolvidas impressoras 3D sofisticadas capazes de operar com uma diversidade de materiais e atender às rigorosas demandas da produção industrial (Dave; Davim, 2021).

Em síntese, enquanto a MA é o conceito que engloba a metodologia de construção por adição de camadas, a impressão 3D é a manifestação mais conhecida e difundida que executa essa metodologia (Munhoz *et al.*, 2017). Assim, toda impressão 3D é, por definição, manufatura aditiva; entretanto, nem todo processo de manufatura aditiva é comumente referido como "impressão 3D", especialmente quando se trata de processos industriais complexos que envolvem, por exemplo, a fusão de ligas metálicas (ISO/ASTM 52900:2021, 2022).

Na impressão 3D, um dos métodos mais utilizados é a Modelagem por Deposição Fundida (FDM, do inglês *Fused Deposition Modeling*), também conhecida como Fabricação por Filamento Fundido (FFF, do inglês *Fused Filament Fabrication*), devido à sua simplicidade operacional e baixo custo. Essa técnica permite a fabricação de estruturas tridimensionais complexas e multimateriais. No processo FDM, um polímero termoplástico, como o ácido polilático (PLA), é aquecido até atingir o estado semifundido, extrusado por um bico metálico e depositado camada por camada sobre uma base aquecida. A solidificação ocorre logo após a deposição, formando sucessivas camadas sólidas até que a peça final seja construída (Bahnini *et al.*, 2018; Calignano *et al.*, 2017; Crapnell *et al.*, 2023; Graziosi *et al.*, 2024; Luomaranta; Martinsuo; Ortt, 2024; Munhoz *et al.*, 2017).

A impressão 3D está presente dentre diversas áreas da ciência, especialmente na química, sendo que uma das áreas da ciência onde a manufatura aditiva tem sido bastante explorada é a eletroquímica. Devido as características atrativas da impressão 3D como eficiência, baixo custo e sustentabilidade, grupos de pesquisa em eletroquímica aplicada estão cada vez mais fazendo uso desta técnica de fabricação para produzir seus próprios dispositivos (Cândido *et al.*, 2024; Cardoso *et al.*, 2020; Crapnell *et al.*, 2023a; Pan *et al.*, 2025; Silva *et al.*, 2024).

Entre os principais dispositivos produzidos estão os eletrodos (ânodos, cátodos, sensores, biossensores e imunossensores) (Cardoso et al., 2020; Crapnell et al., 2023b; Fernandes-Junior et al., 2024a; Martins et al., 2021; Sharafeldin et al., 2020; Silva, Luiz Ricardo Guterres et al., 2025; Stefano et al., 2022), células eletroquímicas (De Oliveira; De Melo; Da Silva, 2022; Richter et al., 2019; Whittingham et al., 2021), sistemas microfluídicos (Duarte et al., 2017; Lim et al., 2020), baterias (Zhang et al., 2020), supercapacitores (Zhu et al., 2016), eletrodos para eletrólise (Ambrosi; Pumera, 2016; Zambiasi et al., 2020) e células de combustível (Bian et al., 2018).

1.2 Produção de células eletroquímicas a partir da impressão 3D

A importância da impressão 3D na produção de células eletroquímicas reside em diversas vantagens como a customização e prototipagem rápida, que permite aos pesquisadores desenvolver designs de células sob medida para atender a necessidades experimentais específicas, com a capacidade de modificar e otimizar o design de forma rápida e a um custo baixo (Cardoso et al., 2018; Silva et al., 2021; Whittingham et al., 2021). Essa flexibilidade é crucial para o avanço da pesquisa, permitindo a criação de células com volumes ajustáveis e geometrias complexas.

A redução de custos e acessibilidade também é um fator importante, visto que impressoras 3D FDM de baixo custo tornam a manufatura aditiva acessível a uma ampla gama de pesquisadores e grupos de pesquisa (Whittingham et al., 2021). Além disso, a produção de células e acessórios impressos em 3D pode ser significativamente mais barata do que as alternativas comerciais. Por exemplo, uma célula com conexão para eletrodos serigrafados (SPEs, do inglês *Screen-Printed Electrodes*) e tampa pode custar menos de dez reais para ser impressa, destacando a natureza benéfica de ter impressoras 3D disponíveis no laboratório (Whittingham et al., 2021).

A sustentabilidade é outra vantagem, pois a MA permite a produção camada por camada, o que resulta em baixa ou nenhuma geração de resíduos em comparação com métodos de fabricação subtrativos (Dave; Davim, 2021). Há também um esforço crescente para utilizar filamentos reciclados, promovendo a

sustentabilidade na pesquisa eletroquímica (Cardoso *et al.*, 2018; Whittingham *et al.*, 2021).

Por fim, a melhora na reprodutibilidade e usabilidade é notável, pois ao padronizar o espaçamento dos eletrodos e permitir o monitoramento consistente de parâmetros como a temperatura, as células impressas em 3D podem melhorar a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados eletroquímicos. Por exemplo, designs com encaixes fixos para eletrodos convencionais ou SPEs facilitam a montagem, reduzindo erros, especialmente para pesquisadores menos experientes (Whittingham *et al.*, 2021).

Apesar dessas vantagens, diversas limitações ainda persistem na produção de células eletroquímicas por impressão 3D, que precisam ser abordadas para aprimorar ainda mais essa tecnologia. A necessidade de acabamentos manuais é um desafio, já que muitos designs de células impressas em 3D ainda exigem etapas de pós-processamento que podem ser demoradas e, em alguns casos, envolver o uso de resinas (Whittingham *et al.*, 2021). Por exemplo, em um modelo, conhecido como 3D-MSEC, foi necessário usar resina epóxi para melhorar a adesão entre dois polímeros diferentes e realizar lixamento para acabamento (Ferreira *et al.*, 2021).

Em alguns casos em que os eletrodos são impressos junto a célula, embora a ativação eletroquímica possa melhorar o desempenho de eletrodos impressos, procedimentos de ativação mecânica, como polimento, são difíceis de aplicar uma vez que os recipientes podem estar selados e ou possuírem espaços limitados (Whittingham *et al.*, 2021).

A limitação na compatibilidade de eletrodos de trabalho também é um obstáculo, pois algumas células impressas em 3D são projetadas para funcionar apenas com um conjunto específico de eletrodos. Isso restringe a versatilidade da célula e a impede de ser um dispositivo verdadeiramente multiuso (Whittingham *et al.*, 2021). Embora existam designs que aceitam uma ampla gama de eletrodos planares com diferentes espessuras, como o SMART-EC3D, muitos ainda não oferecem essa flexibilidade (Novais *et al.*, 2024).

A demanda por impressoras com duas extrusoras é outro ponto de atenção, visto que a produção de células eletroquímicas funcionais frequentemente envolve a combinação de materiais condutores e não condutores na mesma impressão (Silva *et al.*, 2021; Whittingham *et al.*, 2021). Isso geralmente requer o uso de impressoras 3D com duas extrusoras, que tendem a serem mais caras e complexas de operar e calibrar em comparação com as impressoras de extrusora única, elevando o custo inicial e a barreira de entrada para muitos laboratórios (Whittingham *et al.*, 2021).

A capacidade volumétrica e necessidade de suportes também é uma limitação, pois embora a customização de volumes seja uma vantagem, algumas células são projetadas com volumes fixos ou grandes, o que pode não ser ideal para experimentos que requerem pequenas quantidades de amostra (Cardoso *et al.*, 2018).

Por fim, a literatura mostra que muitos modelos de células ainda utilizam suportes externos, como plataformas ou suportes microscópicos, para manter a célula em posição ou facilitar o fluxo de solução. Embora modelos que eliminam a necessidade de montagem e acessórios externos estejam emergindo, eles ainda não são a norma e continuam em desenvolvimento (Silva *et al.*, 2021; Whittingham *et al.*, 2021).

Em suma, o desenvolvimento de células eletroquímicas a partir da impressão 3D representa um avanço significativo, oferecendo flexibilidade, custo-benefício e capacidade de personalização sem precedentes. Para aproveitar todo o potencial dessa tecnologia, pesquisas futuras devem focar em simplificar a fabricação, garantindo que seja compatível com vários tipos de eletrodos, reduzindo a necessidade de impressoras de dupla extrusora e criando células mais compactas e autossuficientes.

1.3 Produção de eletrodos e a manufatura de filamentos condutores

Dentre os dispositivos produzidos por impressão 3D na área da eletroanálise, a produção de eletrodos ou sensores eletroquímicos tem sido bastante explorada e a técnica de impressão 3D por FDM tem sido o procedimento mais utilizado, pois permite a produção de objetos tridimensionais com diversos designs e a utilização de diferentes materiais termoplásticos (Agrawaal;

Thompson, 2021; Arantes *et al.*, 2023; Crapnell *et al.*, 2023a; João *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021; Silva, Luiz R.G. *et al.*, 2025b).

Os eletrodos produzidos por impressão 3D já foram aplicados em diferentes tipos de análises, por exemplo, como biossensores (Caldas *et al.*, 2025; Silva, Luiz Ricardo Guterres *et al.*, 2025), na determinação de nitrito (Silva, Luiz R.G. *et al.*, 2025a), nitrato (Alves *et al.*, 2025), chumbo e cádmio (Silva *et al.*, 2018), detecção de β -estradiol (Augusto *et al.*, 2024a), sensoriamento seletivo de peróxido de hidrogênio (Rocha *et al.*, 2020), determinação simultânea de chumbo e antimônio (Castro *et al.*, 2020), detecção de bisfenol A (Crapnell *et al.*, 2023c), determinação de substâncias forenses (Brum *et al.*, 2025; Caldas *et al.*, 2025; De Faria *et al.*, 2024; Melo *et al.*, 2024a, 2025; Novais *et al.*, 2022; Siqueira *et al.*, 2023, 2025) e determinação de princípios ativos de medicamentos (Boane *et al.*, 2025; Bounegru *et al.*, 2025; Di-Oliveira *et al.*, 2024; Fernandes-Junior *et al.*, 2024b; João *et al.*, 2022; Katseli; Economou; Kokkinos, 2020).

Em alguns casos descritos anteriormente, a modificação da superfície do eletrodo, ativação eletroquímica e ou mecânica (polimento) foram necessárias para o melhoramento de algumas características analíticas, como a sensibilidade e limite de detecção. Essas necessidades são resultantes da utilização de filamentos condutores comerciais que em sua maioria possuem baixa carga condutora em sua composição. Por exemplo, o Protopasta, filamento comercial mais utilizado, que possui em sua composição PLA (>65% em peso) atuando como termoplástico, um polímero não identificado (<12,7% em peso) agindo como plastificante e negro de fumo (CB, do inglês “carbon black” <12,7% em peso) sendo a carga condutora (Crapnell *et al.*, 2023a).

Nesse aspecto, a produção de filamentos com carga condutora maior que permitam a produção de eletrodos “prontos para uso”, ou seja, que apresentem respostas eletroquímicas satisfatórias sem a necessidade de etapas de pré-tratamentos de superfície, economizando tempo e gastos com reagentes, é muito atraente. Nesse contexto, estudos para a obtenção de novos filamentos condutores para impressão 3D são muito importantes (Crapnell *et al.*, 2023a).

A manufatura de filamentos condutores vem sendo explorada por duas vias principais, a via seca e a via úmida. Na via seca é empregado um método térmico que consiste na mistura do polímero e do material condutor aquecido dentro de uma câmara a pressão e temperatura constantes, permitindo uma alta combinação entre as partículas dos componentes das matérias primas termoplásticas e condutoras originando então um compósito homogêneo. Esse processo é considerado rápido em relação a via úmida, ecologicamente mais correto e capaz de dispersar as partículas em nível maior. No entanto, ele requer equipamentos e infraestruturas sofisticadas, o que o torna o procedimento de acesso limitado para alguns laboratórios de pesquisa (Crapnell *et al.*, 2023a).

Uma nova rota de produção, também considerada como via seca, oferece uma alternativa sustentável, simples e econômica para laboratórios de pesquisa com poucos recursos. Essa abordagem inovadora permite a fabricação de filamentos condutores flexíveis e de alto desempenho, ideais para a produção de dispositivos eletroquímicos impressos em 3D. O método elimina a necessidade de solventes ou reagentes químicos, utilizando apenas equipamentos facilmente disponíveis, como um moedor de café e uma extrusora. A característica distintiva dessa rota está no uso de um moedor de café, que tritura o ácido polilático e mistura ao negro de fumo de forma homogênea, sob aquecimento contínuo. Além disso, o óleo de soja comercial é usado como um plastificante de baixo custo, conferindo flexibilidade ao filamento (Silva, Luiz R.G. *et al.*, 2025b).

Pela via úmida o compósito é obtido pela mistura do termoplástico e do material condutor na presença de solventes orgânicos como a acetona e o clorofórmio que propiciam a dissolução desses materiais, além da presença de aquecimento que permite uma melhora na eficiência do processo. Em seguida, o compósito é lavado com etanol e levado para a secagem em uma estufa. Este processo é mais demorado do que o por via seca e faz a utilização de solventes orgânicos tóxicos, porém, é um processo mais acessível que não necessita de equipamentos complexos e de custo maior (Crapnell *et al.*, 2023a).

Após a geração dos compósitos descritos nos dois processos, o mesmo é triturado e levado a extrusora para a extrusão do filamento, sendo que as duas últimas etapas (trituração e extrusão) são semelhantes independentemente da

via escolhida para a obtenção do compósito. Alguns dos materiais que podem ser utilizados como carga condutora na composição destes compósitos, pois conduzem corrente elétrica e, conseqüentemente, podem atribuir essa capacidade ao filamento, são os nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*)(Crapnell *et al.*, 2024a), o grafite (Gpt, do inglês *graphite*) (Stefano *et al.*, 2022) e CB (Arantes *et al.*, 2023).

Como materiais termoplásticos para a produção de filamentos condutores já foram utilizados o PLA (Stefano *et al.*, 2022), poliuretano (TPU) (Oliveira *et al.*, 2025), polietereetercetona (PEEK) (Gonçalves *et al.*, 2018), policaprolactona (PCL) (Leigh *et al.*, 2012), acrilonitrila butadieno estireno (ABS) (Sezer; Eren, 2019) e o polietileno tereftalato de etileno glicol (PETg) (Camargo *et al.*, 2024). Para aplicação como eletrodos/sensores, o mais utilizado é o PLA, principalmente por algumas de suas características serem interessantes para a impressão FDM, como a flexibilidade e baixo ponto de fusão (Crapnell *et al.*, 2023c). Porém, o PLA possui estabilidade química extremamente baixa e os dispositivos (eletrodos e células eletroquímicas) gerados a partir deste termoplástico apresentam infiltração de solução, o que pode interferir no resultado eletroquímico e contribuir para a contaminação de amostras, impedindo assim a sua reutilização e limitando sua aplicação tanto em meio aquoso quanto não aquoso (Erokhin; Gordeev; Ananikov, 2019; Williams *et al.*, 2022).

O PETg oferece melhor estabilidade química e propriedades mecânicas aprimoradas em relação ao PLA. Por isso recentemente pesquisadores relataram a produção de filamentos condutores usando PETg reciclado como termoplástico (Crapnell *et al.*, 2024b). Apesar dos eletrodos produzidos apresentarem alta resistência a solventes como o etanol e redução na infiltração de solução, os resultados indicaram que apenas sistemas eletroquímicos aquosos ou alcoólicos podem ser empregados (Crapnell *et al.*, 2024b; Erokhin; Gordeev; Ananikov, 2019).

Para a produção de filamentos condutores, o polipropileno (PP) surge como uma alternativa viável ao PETg. O PP é um polímero termoplástico, parcialmente cristalino e não polar, pertencente à família das poliolefinas. Sua popularidade é evidente em produtos de consumo, como embalagens, vasilhas

e copos, mas sua verdadeira vantagem reside na sua notável resistência química. Por essa razão, é comumente empregado em embalagens para produtos químicos agressivos, como produtos de limpeza, e é a escolha ideal para o armazenamento de soluções químicas em ambientes de laboratório. Comparado ao PLA, o PP possui um ponto de fusão superior e uma resistência significativamente maior a solventes orgânicos, além de uma flexibilidade aprimorada, o que o qualifica como um material promissor para a fabricação de filamentos condutores (Bertolino et al., 2021; Ferreira et al., 2025; Silva; Carneiro; Gomes, 2017; Zander et al., 2019).

1.4 Colchicina

A colchicina (COL) (**Figura 1**) é um agente anti-inflamatório e tem uso terapêutico no tratamento de artrite gotosa aguda. Este fármaco faz parte do grupo de medicamentos de baixo índice terapêutico, cuja dose terapêutica é próxima da dose tóxica (Leung; Yao Hui; Kraus, 2015). A COL é rapidamente absorvida após administração oral e, posteriormente, é parcialmente metabolizada no organismo, sendo a maior parte excretada nas fezes e na urina, na sua forma não metabolizada (Hung *et al.*, 2005).

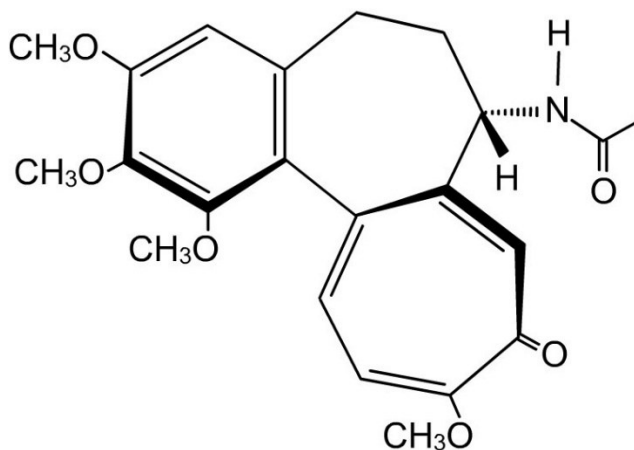


Figura 1. Estrutura molecular da colchicina.

Durante a pandemia do vírus SARS-CoV-2 ocorreu o aumento no consumo de alguns medicamentos cotados para o tratamento dos sintomas causados pelo vírus, dentre estes, a COL (Elshiwiy *et al.*, 2024; Ferreira *et al.*, 2023). Como as estações de tratamento de água e esgoto não são planejadas para a remoção

da grande maioria destes medicamentos, eles são constantemente despejados em rios e lagos se tornando então potenciais contaminantes de preocupação emergente (CECs, do inglês *contaminants of emerging concerns*) (Gwenzi *et al.*, 2018; Hassan; Khan; Andreescu, 2022; Krzeminski *et al.*, 2019; Montagner; Vidal; Acayaba, 2017).

1.5 Contaminantes de preocupação emergentes (CECs)

Os CECs são substâncias que não são monitoradas frequentemente no ambiente, como fármacos, produtos de higiene pessoal, antioxidantes sintéticos, pesticidas e nanomateriais. Apesar de estarem em baixos níveis, eles se espalham continuamente no meio ambiente e podem ser encontrados na água e em outras matrizes. Esses contaminantes têm o potencial de causar efeitos adversos na saúde humana e nos ecossistemas (Hassan; Khan; Andreescu, 2022; Ji *et al.*, 2023).

Nesse contexto, é crucial desenvolver métodos analíticos para determinar a presença de CECs, pois sem ferramentas precisas de detecção e quantificação, é impossível entender sua distribuição, destino e impacto. Sem métodos robustos, não é possível avaliar a extensão da contaminação, rastrear suas fontes ou verificar a eficácia dos tratamentos de água. Métodos analíticos validados são essenciais para fornecer os dados necessários para que cientistas, agências reguladoras e governos tomem decisões e criem políticas de gestão de riscos ambientais (Hassan; Khan; Andreescu, 2022; Ji *et al.*, 2023).

As abordagens atuais para medir esses contaminantes envolvem uma extensa coleta e tratamento de amostras, além do uso de instrumentação laboratorial, o que requer várias etapas e altos custos operacionais, limitando o número de amostras que podem ser testadas. Os métodos cromatográficos tradicionais, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), são caros e exigem pessoal treinado, o que limita sua aplicação. Nesse cenário, as técnicas eletroquímicas são de suma importância, pois surgem como alternativas mais baratas, mais rápidas e ecologicamente mais sustentáveis (Hassan; Khan; Andreescu, 2022; Ji *et al.*, 2023).

1.6 Técnicas eletroquímicas

Diversas técnicas eletroquímicas podem ser empregadas para caracterizações e determinações analíticas. Dentre essas destacam-se a voltametria de varredura linear (LSV, do inglês *linear sweep voltammetry*), voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês *differential pulse voltammetry*) e a voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *square wave voltammetry*) (Bard; Faulkner, 2001; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

Na LSV, o potencial aplicado varia linearmente com o tempo entre potenciais inicial e final, estabelecidos conforme o interesse do estudo. A magnitude da corrente que flui através do circuito é registrada e apresentada em um gráfico de corrente versus potencial, conhecido como voltamograma (Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

De forma similar à LSV, na CV, o potencial também varia linearmente, mas a direção do potencial é invertida após atingir um ponto específico. Isso permite a obtenção de uma varredura na direção de aumento de potencial e outra na direção de diminuição de potencial, resultando em um voltamograma cíclico (Bard; Faulkner, 2001; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

Tanto a CV quanto a LSV são ferramentas valiosas para obter informações cruciais, como a região de potencial onde ocorrem reações de oxidação e/ou redução de espécies eletroativas, o mecanismo dessas reações e detalhes sobre fenômenos que acontecem na superfície do eletrodo de trabalho (Bard; Faulkner, 2001; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

A DPV também é uma técnica eletroquímica amplamente empregada. Nela, pulsos de potencial com amplitude constante são sobrepostos a um potencial que varia gradualmente no eletrodo de trabalho. Para reduzir o impacto da corrente capacitiva, a corrente é medida duas vezes em potenciais diferentes para cada ponto de dados: uma vez antes do pulso ser aplicado e outra no final do próprio pulso. O sinal analítico gerado é a diferença entre essas duas correntes, o que permite isolar a corrente faradaica da corrente capacitiva (Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Souza; Machado; Avaca, 2003a).

Entre as técnicas eletroquímicas, a SWV destaca-se pela sua alta sensibilidade e rapidez analítica. Ela, assim como a CV, também é valiosa para investigar a cinética e os mecanismos das reações que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho. Nesta técnica, uma onda quadrada de amplitude uniforme é aplicada ao eletrodo de trabalho, sobreposta a pequenos incrementos de potencial (Bard; Faulkner, 2001; Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Souza; Machado; Avaca, 2003a).

Para garantir que a medição reflita principalmente a corrente faradaica (relacionada à reação eletroquímica) em vez da corrente capacitiva, as correntes são amostradas no final de cada pulso de potencial. Isso é eficaz porque a corrente capacitiva se dissipa muito mais rapidamente do que a faradaica. O voltamograma é gerado subtraindo-se a corrente medida no final do pulso direto (que segue a direção da varredura) da corrente amostrada no final do pulso reverso (que vai na direção oposta à varredura). Geralmente, a corrente reversa possui sinal oposto ao da corrente direta, o que resulta em uma soma das correntes e, conseqüentemente, aumenta a sensibilidade da SWV para processos redox reversíveis (Bard; Faulkner, 2001; Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Souza; Machado; Avaca, 2003a).

1.7 Amostras de água e preparo amostral

A análise da qualidade da água é um pilar fundamental para a saúde pública, a preservação ambiental e diversos setores industriais. Seja para monitorar a potabilidade, avaliar a contaminação de ecossistemas ou otimizar processos industriais, a confiabilidade dos resultados analíticos depende diretamente da amostragem e do preparo amostral da água (Bounegru *et al.*, 2025; Carr *et al.*, 2025; Flores-Iwasaki *et al.*, 2025; Hercegová; Dömötöróvá; Matisová, 2007).

A simples coleta de uma amostra não é suficiente. Erros nessa fase podem comprometer toda a análise, levando a conclusões equivocadas e, conseqüentemente, a decisões ineficazes. Portanto, entender e aplicar as técnicas corretas de amostragem, que incluem desde a escolha do local e do recipiente até o transporte e armazenamento, é tão importante quanto a própria análise laboratorial.

O preparo amostral, por sua vez, engloba as etapas subsequentes à coleta, como a filtração, extração e digestão, geralmente com o principal objetivo de promover a pré-concentração dos analitos e a remoção de interferentes, quando possível (Hercegová; Dömötöróvá; Matisová, 2007; Prestes *et al.*, 2009). Em suma, um rigoroso controle em cada etapa da amostragem e do preparo é importante para a obtenção de dados precisos e representativos, que de fato reflitam a realidade da matriz aquática em estudo (Bounegru *et al.*, 2025; Carr *et al.*, 2025; Flores-Iwasaki *et al.*, 2025; Hercegová; Dömötöróvá; Matisová, 2007).

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de preparo amostral que consiste na separação líquido-sólido usada para isolar e pré-concentrar analitos de uma amostra, antes de serem analisados por métodos instrumentais. Essa técnica funciona utilizando um cartucho com um adsorvente (fase sólida) retido entre discos de polietileno (Barrionuevo; Lanças, 2001).

O processo da SPE envolve algumas etapas principais. Primeiramente, ocorre a ativação do sorvente, **Figura 2A**, onde o adsorvente é condicionado com solventes específicos para prepará-lo. Em seguida, na etapa de percolação da amostra, **Figura 2B**, a amostra é passada pelo cartucho, geralmente com o auxílio de vácuo. Aqui, geralmente os analitos ficam retidos no adsorvente, enquanto outros componentes e interferentes são eliminados. Uma etapa opcional, mas fundamental, é a limpeza (clean-up), **Figura 2C**, que serve para remover interferentes da matriz da amostra utilizando um solvente que não elua os analitos. Por fim, na eluição, **Figura 2D**, os analitos retidos são removidos do adsorvente com um solvente apropriado, geralmente em pequenos volumes para obter uma maior pré-concentração. O eluato está, então, pronto para análise (Barrionuevo; Lanças, 2001).

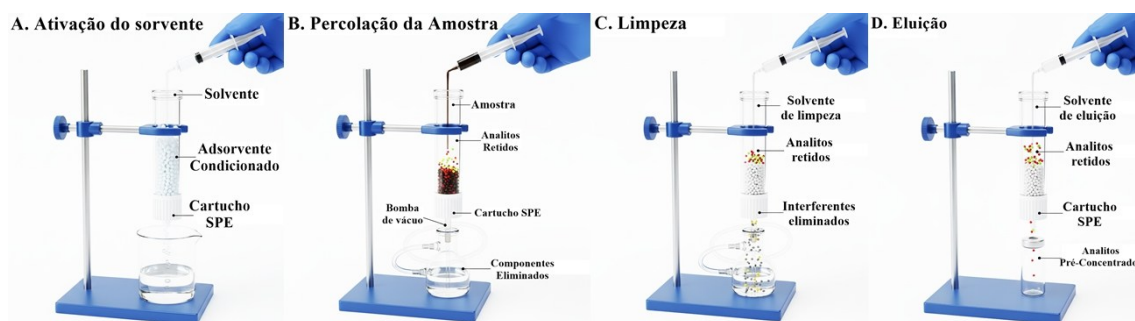


Figura 2. Etapas da SPE. **(A)** Ativação do sorvente, **(B)** Percolação da amostra, **(C)** Limpeza e **(D)** Eluição. Fonte: GOOGLE. Gemini. Disponível em: <https://gemini.google.com/>. Acesso em: 18 set. 2025.

A SPE é amplamente utilizada na análise de amostras ambientais, especialmente para a extração e pré-concentração de resíduos de contaminantes emergentes e agrotóxicos, que frequentemente se encontram em concentrações muito baixas (Primel *et al.*, 2005; Rissato *et al.*, 2004; Veiga *et al.*, 2006).

Entre os adsorventes mais frequentes, destacam-se a sílica gel, que é amplamente usada em diversas aplicações e consegue reter compostos básicos devido à sua superfície levemente ácida. A alumina, por sua vez, é ideal para adsorver compostos ácidos, dada a sua superfície básica. Já o silicato de magnésio (Florissil) é frequentemente aplicado na análise de pesticidas, mas sua alta polaridade pode, em alguns casos, levar a uma adsorção irreversível dos analitos. Além desses, outros materiais como o carvão ativado, polímeros (como o estireno-divinil benzeno) e as fases de sílica quimicamente ligadas também são comumente empregados (Caldas *et al.*, 2011; Caldas; Demoliner; Primel, 2009; Lacey *et al.*, 2012; Stumpf *et al.*, 1999; Veiga *et al.*, 2006; Wille *et al.*, 2010).

Em vários estudos na área de SPEs, pesquisadores têm explorado a eficácia de diferentes materiais adsorventes. Por exemplo, em uma pesquisa focada na detecção de fármacos na água do mar, o cartucho Chromabond HR-X se destacou entre outras opções por conseguir uma melhor recuperação (Wille *et al.*, 2010).

Em outro trabalho, os autores compararam o desempenho de alguns adsorventes para identificar vinte tipos de fármacos em águas residuais e

efluentes de esgoto. Nesse contexto, o adsorvente de base polimérica Strata-X foi considerado o mais adequado (Lacey *et al.*, 2012). A literatura também destaca o C18 como um adsorvente frequentemente empregado na análise de fármacos em diversas amostras de água. Um exemplo é o estudo que usaram cartuchos C18 para identificar resíduos de fármacos polares em esgoto e água natural (Stumpf *et al.*, 1999).

No que diz respeito à detecção de agrotóxicos em matrizes aquosas, os adsorventes mais comuns na SPE são o C18, que é versátil para extrair herbicidas, inseticidas organoclorados e outros compostos. Já os adsorventes poliméricos Oasis HLB são amplamente utilizados na extração de diferentes classes de agrotóxicos, incluindo herbicidas como as sulfonilureias (Caldas; Demoliner; Primel, 2009).

2.0 Objetivos

Este trabalho foi dividido em duas partes.

Na primeira parte o objetivo geral foi o desenvolvimento de uma célula eletroquímica descartável, robusta, totalmente produzida por impressão 3D FDM, com capacidade volumétrica de 50 a 2000 μL e que permita a utilização de eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) comerciais e ou produzidos em laboratório.

Enquanto os objetivos específicos foram testar o dispositivo para a análise de:

. **Paracetamol (PAR)**, demonstrar linearidade e desempenho do dispositivo em volumes baixos $\leq 200 \mu\text{L}$ e possibilidade de utilização de eletrodo de grafite e PLA feito em laboratório.

. **Ácido Úrico (UA)**, utilizando um eletrodo LIG como eletrodo de trabalho, demonstrar que o dispositivo pode ser usado para determinações de moléculas orgânicas utilizadas em análises biológicas.

. **Cocaína (COC)**, realizando testes de triagem (screening) em amostras apreendidas e detecção seletiva na presença de adulterantes usando BDD.

O objetivo geral na segunda parte do trabalho foi desenvolver um novo filamento condutor, baseado em PP e CB, que seja mais condutor e resistente à solventes orgânicos do que o comercial a base de PLA e CB. Como aplicação analítica, propôs-se a utilização do filamento na fabricação de eletrodos, os quais foram empregados na determinação de colchicina em amostras de água, utilizando um método eletroquímico.

Os objetivos específicos incluem:

. Desenvolvimento e Caracterização do Filamento:

Desenvolver um filamento condutor de PP com altas cargas de negro de fumo (CB), especificamente otimizado para 40% em massa de CB, sem o uso de plastificantes adicionais.

Caracterizar o filamento quanto à sua estabilidade térmica, flexibilidade e superfície utilizando técnicas físicas químicas.

Realizar uma caracterização eletroquímica extensiva dos eletrodos impressos, determinando o desempenho com a constante de velocidade de transferência de elétrons heterogênea e a área eletroquímica.

. Aplicações Eletroquímicas em Soluções Não Aquosas:

Demonstrar a estabilidade química excepcional dos eletrodos em solventes orgânicos como acetonitrila, diclorometano e dimetilformamida (DMF), submetendo-os a 100 ciclos de voltametria cíclica e submersão por até 15 dias, para habilitar a eletroquímica não aquosa.

. Aplicações Eletroquímicas em Soluções Aquosas:

Testar o desempenho eletroanalítico em meio aquoso, aplicando o eletrodo à detecção do contaminante emergente colchicina em amostras de águas ambientais (água de torneira, engarrafada e de rio).

PRIMEIRA PARTE: DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE PEQUENO VOLUME

3.0 Parte Experimental

3.1 Materiais, reagentes, amostras e soluções

Os reagentes utilizados eram de grau analítico e foram usados sem purificação. Cafeína (CAF - 99%), paracetamol (PAR - 99%), ácido acético (99%), ácido sulfúrico (99%) e ácido fosfórico (85%) foram adquiridos da Synth (Diadema, Brasil); hidróxido de sódio (99%) e ácido bórico (99%) da Panreac Química (Barcelona, Espanha); ácido úrico (AU - 99%), fenacetina (99%), procaína (99%), benzocaína (99%) e lidocaína (99%) da SigmaAldrich (Steinheim, Alemanha). Os filamentos de ABS, PLA e PETg foram adquiridos da GTMax3D Equipamentos Eletrônicos e Materiais Plásticos LTDA (São Paulo, Brasil). Os filamentos de Gpt/PLA foram produzidos em laboratório (Stefano *et al.*, 2022) utilizando os pellets de PLA puro (sem pigmentos ou corantes) adquiridos da 3DLab (Minas Gerais, Brasil), e pó de grafite obtido da Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemanha).

A cocaína (COC) utilizada apresentava pureza de 38,9% e foi fornecida pelo Departamento de Polícia Federal (Uberlândia, Brasil). Nos estudos, amostras e reagentes foram solubilizados diretamente no eletrólito de suporte usado nos experimentos. Todas as soluções foram preparadas com água Milli-Q (Millipore DirectQ3) com resistividade igual ou superior a $18,2 \Omega \text{ cm}$ (a 25°C). A amostra de COC também foi analisada por cromatografia gasosa com detecção por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) (Botelho *et al.*, 2014). A **Tabela 1** apresenta a composição química da amostra, obtida por GC-FID.

Tabela 1. Composição química da amostra de cocaína apreendida obtida por GC-FID.

Amostra	Composição (% m/m)			
	Fenacetina	Cis-cinamoilcocaína	Trans-cinamoilcocaína	Cocaína
	45,7	1,6	1,5	38,9

3.2 Instrumentos

A microcélula impressa em 3D FDM proposta e utilizada consiste em duas partes, conforme exibido na **Figura 3**, por meio de fotografias, que são unidas por meio de parafusos e porcas metálicos (**Figura 3D**). Na **Figura 4**, são apresentadas ilustrações isométricas dos componentes da célula, elaboradas em um software CAD, incluindo a parte inferior e superior do recipiente e da base da microcélula.

A célula foi projetada para permitir o encaixe, no fundo do recipiente (**Figura 3A e Figura 4A e B**), de um anel de borracha (5 mm de diâmetro interno, 8 mm de diâmetro externo e 3 mm de espessura), com a função de delimitar a área dos eletrodos de trabalho e evitar vazamentos (**Figura 3H**). A parte inferior da microcélula (**Figura 3B e Figura 4C e D**) foi projetada para encaixar uma placa metálica (**Figura 3C**), que atua como contato elétrico, juntamente com uma placa condutora com dimensões mínimas de 1,0 × 1,0 cm, utilizada como eletrodo de trabalho (**Figura 3F**).

As duas partes da célula possuem três furos sobrepostos, dispostos em forma de polígono, nos quais são inseridos parafusos (comprimento de 23 mm – **Figura 3D**) e porcas (diâmetro interno de 5 mm), permitindo a montagem precisa da microcélula eletroquímica (**Figura 3H**).

Foram utilizados eletrodos auxiliar e pseudo-referência, ambos impressos em 3D (**Figura 3E e G**). Para evitar a absorção de água, ambos os eletrodos foram revestidos com esmalte de unha incolor nas partes não submersas. As extremidades de ambos os eletrodos foram precisamente posicionadas no orifício central da microcélula, próximas à superfície do eletrodo de trabalho (≈ 1

mm; **Figura 3A**). Na **Figura 4**, são apresentadas ilustrações isométricas dos componentes da célula, elaboradas em um software gráfico, incluindo a parte inferior, a parte superior do recipiente e da base da microcélula.

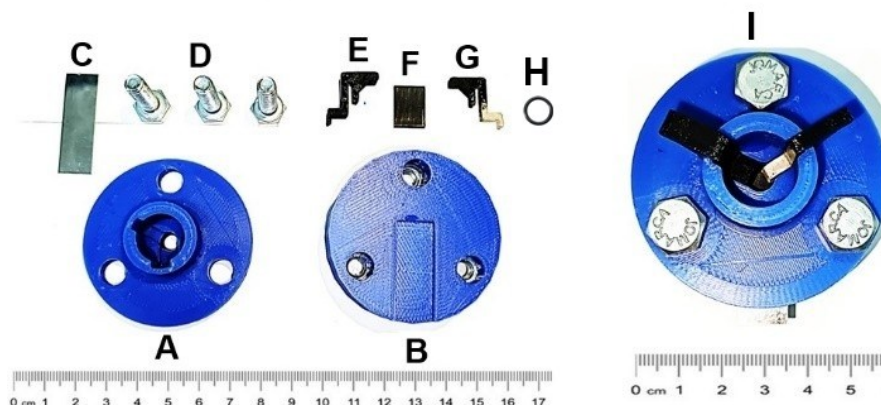


Figura 3. Fotografias dos componentes da plataforma eletroquímica impressa em 3D: **(A)** Parte superior ou recipiente da solução; **(B)** Parte inferior ou base da plataforma eletroquímica impressa em 3D; **(C)** Placa de aço inoxidável; **(D)** Parafusos metálicos; **(E)** Contra eletrodo impresso em 3D; **(F)** Eletrodo de trabalho impresso em 3D; **(G)** Eletrodo de pseudo-referência impresso em 3D; **(H)** Anel de borracha; **(I)** Foto da plataforma eletroquímica completa (vista superior).

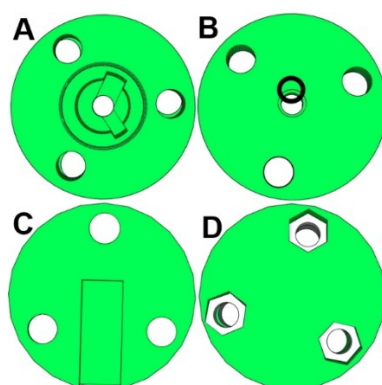


Figura 4. Vistas isométricas dos componentes da microcélula eletroquímica: **(A)** Parte superior do recipiente da microcélula; **(B)** Parte inferior do recipiente da microcélula com o local de encaixe e o anel de borracha; **(C)** Parte superior da base e os locais de encaixe dos parafusos, da barra metálica e eletrodo de trabalho; **(D)** Parte inferior da base com os locais de encaixe e as porcas metálicas.

Todas as medidas eletroquímicas por SWV e DPV foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT 204N (Metrohm Autolab - Utrecht, Holanda) conectado a um microcomputador e controlado pelo software NOVA 2.1.

Para análise de COC, conforme descrito na literatura (Freitas *et al.*, 2017), foram utilizados o mini-eletrodos de Ag/AgCl e um fio de platina como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Uma placa de diamante dopado com boro (BDD) adquirida da Neocast AS (Suíça), foi utilizado como eletrodo de trabalho, após tratamento eletroquímico de superfície. Para os estudos com PAR, todos os eletrodos (de trabalho, pseudo referência e auxiliar) empregados foram impressos em 3D utilizando filamentos condutores produzidos no laboratório à base de grafite disperso em ácido polilático (Gpt/PLA) (Stefano *et al.*, 2022).

Para a detecção de ácido úrico, o eletrodo de grafeno induzido por laser (LIG, do inglês *laser-induced graphene*), produzido no laboratório (Costa *et al.*, 2022), foi utilizado como eletrodo de trabalho, enquanto os eletrodos Gpt/PLA impressos em 3D foram mantidos como eletrodos pseudo-referência e auxiliar. Quando o Gpt/PLA impresso em 3D foi usado como eletrodo de pseudo-referência, sua extremidade foi revestida com tinta de prata produzida em laboratório (Camargo *et al.*, 2022).

3.3 Design e produção a partir de impressão 3D FDM

Os dispositivos foram projetados utilizando software CAD. As partes não condutoras da microcélula (**Figura 2 A e B**) foram impressas a partir de filamentos de ABS utilizando uma impressora GTMax3D Core A3 (GTMax – São Paulo, Brasil). Como software fatiador, foi utilizado o Simplify3D (Cincinnati, EUA), e o tempo de impressão dos dois dispositivos variou de 2 a 5 horas. O custo de produção da microcélula variou entre 5 a 25 reais, dependendo do filamento a ser utilizado e da qualidade de impressão.

Os eletrodos de Gpt/PLA foram impressos usando a impressora Flashforge Dreamer NX (Flashforge 3D Technology Co. - Zhejiang, China). Como software fatiador, foi utilizado o FlashPrint (Flashforge 3D Technology Co.). O tempo de impressão dos três eletrodos juntos (**Figura 3E, F e G**) foi de aproximadamente

20 minutos, e a quantidade de filamento Gpt/PLA utilizada foi de aproximadamente 40 cm.

4.0 Resultados e discussão

Para demonstrar a potencialidade e viabilidade da célula impressa proposta para medidas em pequenos volumes, curvas de calibração foram preparadas usando PAR como analito modelo e diferentes micro volumes de solução: 50 μL (**Figura 5A**), 100 μL (**Figura 5B**) e 200 μL (**Figura 5C**). Esses experimentos foram realizados usando SWV, os três eletrodos impressos em 3D (Gpt/PLA), concentrações de PAR variando de 5 a 45 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,7) como o eletrólito de suporte e as condições instrumentais descritas na literatura (Richter *et al.*, 2019).

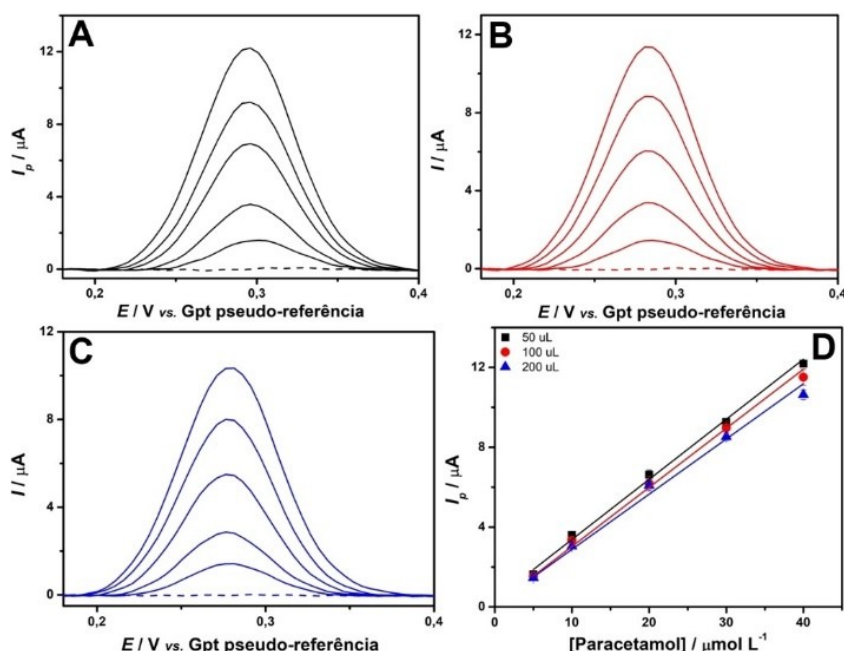


Figura 5. Respostas de SWV com correção de linha de base para concentrações crescentes de PAR (5,0 – 45,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) usando diferentes volumes de soluções padrão: 50,0 μL (**A**), 100,0 μL (**B**) e 200,0 μL (**C**); (**D**) Curvas de calibração obtidas com volumes de 50,0 μL (linha preta), 100,0 μL (linha vermelha) e 200,0 μL (linha azul). Condições SWV: frequência: 50 Hz; amplitude: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV. Eletrólito de suporte: tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,7). Eletrodo de trabalho, referência e contra impressos em 3D (Gpt/PLA).

Como pode ser visto na **Figura 5D**, um bom ajuste linear ($R^2 > 0,99$) e valores de inclinação semelhantes ($0,29 \pm 0,01 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$; DPR = 3,4%; $n = 3$) foram alcançados, evidenciando que a sensibilidade variou pouco em relação a variação dos volumes utilizados. Portanto, o dispositivo proposto é muito promissor para aplicações em que volumes limitados de amostras estejam disponíveis. Além disso, a redução na geração de resíduos também pode ser considerada uma vantagem relevante.

Posteriormente, um filme de LIG sobre substrato de plástico (1,0 x 3,5 cm) foi incorporado na plataforma eletroquímica e usado como eletrodo de trabalho, enfatizando a versatilidade do dispositivo com diferentes materiais. Como espécie-alvo foi selecionada o ácido úrico (AU), que é um importante biomarcador em investigações clínicas (Peluso; Raguzzini, 2016). Diferentemente dos estudos realizados com PAR, onde cada nível de concentração foi previamente preparado em balão volumétrico, aqui a curva de calibração foi realizada por adições sucessivas de AU, a partir de uma solução estoque ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$), à célula eletroquímica contendo cerca de 400 μL de eletrólito suporte (tampão BR $0,12 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0). As medidas foram realizadas pela técnica DPV (**Figura 6A**) utilizando parâmetros instrumentais obtidos da literatura (Stefano *et al.*, 2022). Como pode ser observado na **Figura 6B**, uma ampla faixa linear ($10,0\text{--}125,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $r > 0,99$) foi obtida, evidenciando a eficácia da microcélula na preparação da curva de calibração na própria célula.

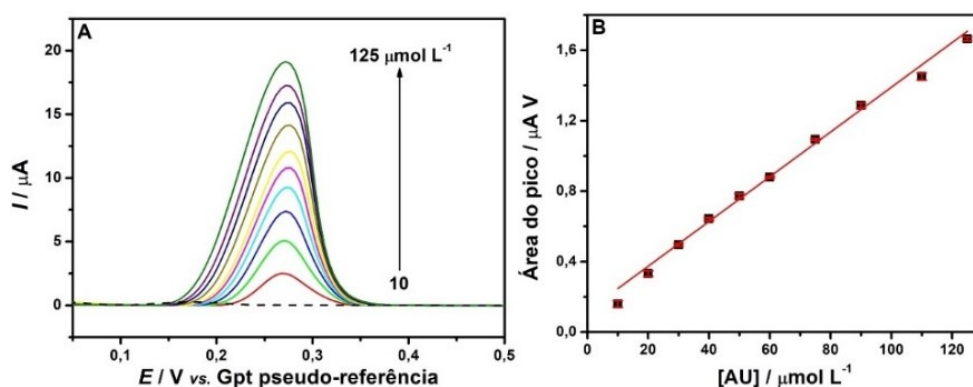


Figura 6. (A) Voltamogramas obtido por DPV com correção de linha de base para concentrações crescentes de AU ($10,0\text{--}125,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0), (B) respectiva curva de calibração. Parâmetros da DPV: amplitude: 80 mV; tempo de modulação: 30 ms; incremento de potencial: 5 mV.

Eletrodo de trabalho: LIG; eletrodo auxiliar: Gpt/PLA; pseudo-referência: Gpt/PLA pintado com tinta de prata.

Em seguida, considerando a portabilidade do sistema proposto, o seu desempenho foi avaliado na área forense. Levando em consideração que a cocaína (COC) é uma das substâncias mais apreendidas no mundo, sua detecção/determinação foi selecionada como prova de conceito. Assim, os testes de triagem foram realizados por SWV utilizando soluções de 10 mg L^{-1} de COC e seis de seus principais adulterantes comumente encontrados em amostras apreendidas. Como eletrodo de trabalho, foi usado BDD (**Figura 7A**). Os resultados obtidos mostraram um pico de oxidação bem definido da COC em torno de $+2,1 \text{ V}$, enquanto as espécies interferentes ou adulterantes, como paracetamol, fenacetina, benzocaína, procaína, cafeína e lidocaína, apresentaram picos em $+0,9 \text{ V}$, $+1,0 \text{ V}$, $+1,0 \text{ V}$, $+1,1 \text{ V}$, $+1,4 \text{ V}$ e $+1,5 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl} (\text{sat.})$, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com estudos anteriores relatados na literatura quando célula eletroquímicas convencionais e o eletrodo de BDD foram utilizadas (Freitas *et al.*, 2017). Portanto, a triagem de amostras apreendidas de COC na presença desses adulterantes também é possível utilizando o dispositivo desenvolvido. Além disso, a determinação do COC em uma amostra apreendida foi realizada com sucesso usando o método de adição padrão, com recuperação de $103 \pm 4\%$.

A **Figura 7B** mostra os voltamogramas de SWV e a respectiva curva de calibração ($r = 0,99$) obtida para a solução amostral antes e após a adição de concentrações de COC. Um teor de COC de $40 \pm 1\%$ (m/m) foi obtido, valor próximo ao encontrado pelo método GC-FID ($39 \pm 1\%$). De fato, a partir do teste *t* de Student ($t_{\text{crit}} = 2,78$; $n = 3$), pode-se afirmar, com nível de confiança de 95%, que não houve diferença significativa entre os resultados. Vale ressaltar que a detecção seletiva de COC em meio ácido ($\text{pH} = 1,0$) só foi possível porque a célula eletroquímica proposta permitiu facilmente o acoplamento de um material robusto, o BDD. Este material apresenta uma ampla janela de potencial útil ($0,0$ a $+2,2 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$) e permitiu a detecção de COC em potenciais superiores de 2 V (Hutton *et al.*, 2013; Salazar-Banda *et al.*, 2006).

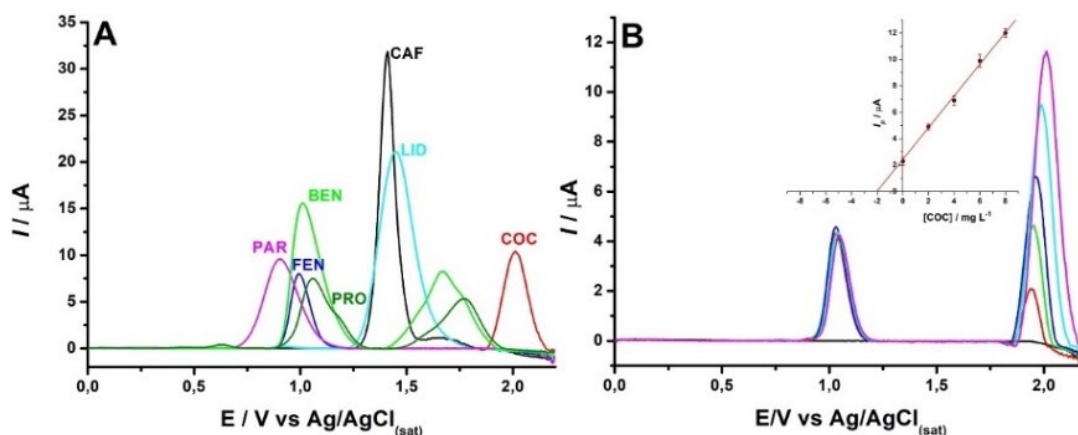


Figura 7. (A) Voltamogramas de SWV com correção de linha base obtidos para soluções de 10 mg L^{-1} de cocaína (COC), lidocaína (LID), cafeína (CAF), fenacetina (PHE), paracetamol (PAR), procaína (PRO) e benzocaína (BEN); **(B)** Análises de uma amostra apreendida de COC pelo método de adição padrão: voltamograma de SWV com correção de linha de base obtido para uma solução amostra antes (linha preta) e após a adição de cinco concentrações *crescentes* de COC. Eletrólito de suporte: solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho: BDD; eletrodo de referência: $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$; contra eletrodo: platina; incremento de varredura de potenciais: 6 mV ; amplitude de aplicação de pulso: 40 mV ; frequência de aplicação de pulso: 60 Hz .

A **Tabela 2** compara (material termoplástico utilizado, design, eletrodo, capacidade volumétrica e aplicação analítica) o dispositivo proposto neste trabalho com outros sistemas eletroquímicos anteriormente desenvolvidos usando impressão 3D FDM. Algumas vantagens ou benefícios do sistema proposto podem ser mencionados aqui: (i) possibilidade de utilização de material termoplástico resistente a solventes orgânicos; (ii) possibilidade de análise de amostras disponíveis em pequenos volumes ($\geq 50 \text{ }\mu\text{L}$); (iii) diferentes materiais condutores em formato quadrado ou retangular podem ser usados como eletrodo de trabalho; (iv) o sistema pode ser utilizado de forma descartável (baixo custo). Como desvantagens podemos mencionar: (i) necessidade de impressão em duas etapas sequenciais ou uso de duas impressoras; (ii) necessidade de parafusos e porcas e (iii) impossibilidade de utilização de agitadores magnéticos comerciais quando se utiliza parafusos e porcas metálicos.

Tabela 2. Comparação da célula eletroquímica impressa em 3D proposta com outras também obtidas por impressão 3D FDM relatadas na literatura.

Tipo de célula	Material	Eletrodos	Capacidade volumétrica (mL)	Esquema do dispositivo	Aplicação	Ref.
Microcélula para pequenos volumes	ABS ou PETg	Superfície impressa em 3D, BDD, LIG, screen printed e folhas de grafite.	0,05 a 2,0	O dispositivo consiste em apenas duas partes impressas (recipiente de solução e base) unidas por parafusos e porcas metálicas.	Como prova de conceito, paracetamol, cocaína e ácido úrico foram utilizados como analitos modelo.	Este trabalho
Multisensor impresso em 3D	PLA	CB / PLA, BDD e folha de grafite	0,5 a 3,0	Três partes parafusadas: recipiente de solução, bastão e tampa com dois eletrodos impressos em caneta 3D embutidos.	Determinação de princípios ativos em medicamentos de interesse forense	(Ferreira et al., 2021)
Célula eletroquímica impressa tudo-em-um	PLA	CB / PLA	50,0	Recipiente cônico invertido com os eletrodos já impressos na estrutura.	Detecção de ácido ascórbico e paracetamol.	(Crapnell et al. 2022)
Célula eletroquímica compacta	ABS	CB / PLA	0,1	Célula miniaturizada contendo eletrodos integrados fabricados inteiramente por impressão 3D	Detecção sequencial de hormônios esteróides.	(Duarte <i>et al.</i> , 2022)
Dispositivo para integração de tratamento de	PLA	Eletrodos de carbono preparados com chapas	0,01	Três placas retangulares impressas em 3D	Detecção de ácido indol-3-acético em	(Lin <i>et al.</i> , 2023)

amostras e detecção		de aço inoxidável			<i>Marchantia plymorpha</i>	
Dispositivo integrado em miniatura	PLA	PLA carregado de carbono	0,5	Mini recipiente com eletrodos impressos integrados na parte inferior do recipiente	Determinação de Hg (II) em amostras de água engarrafada e óleo de peixe	(Katseli; Economou; Kokkinos, 2020)
Dispositivo eletroquímico impresso em 3D para análises acessíveis	PLA	Tinta condutora: mistura de pó de grafite e cola de PVC sem tolueno	0,1	Suporte impresso para segurar os eletrodos de papel no lugar, apresenta uma cavidade central onde é aplicada a solução eletrolítica.	Análise de 3-nitro-L-tirosina em urina sintética	(Araújo <i>et al.</i> , 2025)
Microcélula eletroquímica compacta	PLA	CB/PLA	0,05	Dispositivo totalmente impresso em 3D, composto por duas partes principais: um segmento condutor e um segmento isolante	Detecção de ácido fólico em amostras de suco	(Silva-Neto <i>et al.</i> , 2024)
Célula eletroquímica dupla (3D- EDC)	ABS	Gpt/PLA	----	O dispositivo consiste em duas partes impressas unidas por parafusos e porcas metálicas.	Detecção de NBOHs, NBOMes e LSD em amostras forenses	(Melo <i>et al.</i> , 2024b)
Célula eletroquímica totalmente impressa em 3D (3D-FPED) com um arranjo de eletrodos integrado	ABS	CB/PLA	2,0	O dispositivo é composto por três partes principais: reservatório, tampa e suporte para os eletrodos	Determinação simultânea de paracetamol e diclofenaco de sódio em amostras de água ambiental.	(Roveda <i>et al.</i> , 2025)

FDM: modelagem por deposição fundida; Gpt: Grafite; CB: Carbon Black; ABS: acrilonitrila butadieno estireno; PETg: polietileno tereftalato glicol; BDD: diamante dopado com boro; LIG: grafeno induzido por laser; PLA: ácido polilático.

5.0 Conclusão

Esta primeira parte do trabalho demonstra o sucesso da aplicação de uma microcélula eletroquímica produzida por impressão 3D (FDM) na eletroanálise utilizando microvolumes, a partir de 50 μL . A versatilidade da plataforma é evidenciada pelo uso de diversos materiais condutores, com formatos quadrado ou retangular, como eletrodos de trabalho.

A plataforma proposta se destaca por suas características vantajosas: baixo custo e descartabilidade, que a tornam uma opção econômica e prática; resistência a solventes orgânicos e impactos mecânicos, que garante durabilidade e ampla aplicabilidade; além de sua portabilidade e potencial de produção em larga escala, o que abre caminho para o uso em diferentes ambientes e para a adaptabilidade do processo de fabricação.

Em suma, a microcélula 3D surge como uma alternativa acessível e eficiente aos SPEs e outras células eletroquímicas convencionais, que geralmente demandam equipamentos de alto custo para sua produção. Outro ponto notável é a compatibilidade da plataforma com materiais eletroquímicos convencionais, como BDD, carbono vítreo e placas de ouro, que podem ser facilmente acoplados como eletrodos de trabalho. A simples substituição dos eletrodos auxiliar e de pseudo-referência por eletrodos convencionais confere ainda mais flexibilidade ao sistema.

SEGUNDA PARTE: DESENVOLVIMENTO DE UM FILAMENTO DE CARBON BLACK/POLIPROPILENO E DETERMINAÇÃO DE COLCHICINA EM ÁGUA

6.0 Parte Experimental

6.1 Materiais, reagentes, amostras e soluções

Todos os produtos químicos usados possuíam grau analítico, com pureza $\geq 95\%$, adquiridos de empresas especializadas e utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional. Cloreto de hexaaminorutênio (III) (98%), ferricianeto e potássio (99%), ferrocianeto de potássio (98,5-102%), hidróxido de sódio ($>98\%$), cloreto de potássio (99,0- 100,5%), hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAF, $\geq 99,0\%$) ácido bórico ($\geq 99,5\%$), tetraborato de sódio

(99%), cloreto de sódio ($\geq 99,0\%$), ácido acético ($\geq 99\%$), ácido fosfórico ($\geq 85\%$) foram adquiridos da Merck (Gillingham, Reino Unido). Acetonitrila (99,9%), metanol (99,9%), diclorometano (99,8%) e N, N-dimetilformamida (99,8%) foram adquiridos da Fisher Scientific (Loughborough, Reino Unido). Colchicina ($\geq 97,0\%$) foi comprada da TCI Europe (Zwijndrecht, Bélgica). O CB foi comprado da PI-KEM (Tamworth, Reino Unido) e o PP (Sabic® CX03-81 Natural 00900) foi comprado da Hardie Polymers (Glasgow, Reino Unido). O filamento comercial condutor de PLA/CB (1,75 mm, ProtoPasta, Vancouver, Canadá) foi adquirido da Farnell (Leeds, Reino Unido).

A solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 foi preparada utilizando a ácido bórico e NaOH. A solução tampão Britton-Robbinson (BR) utilizada foi preparada em meio aquoso a partir de uma mistura dos ácidos fosfórico, acético e bórico, todos nas concentrações de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste do pH, para obter as soluções de pH 2 a 10, foi realizado com NaOH sólido. Para a realização dos estudos, as soluções padrões de COL foram preparadas na concentração de 1000 mg L^{-1} diretamente nos eletrólitos utilizados, sendo posteriormente realizadas as diluições necessárias.

As amostras de água da torneira foram obtidas no laboratório 5.39 da Universidade Metropolitana de Manchester, John Dalton Tower, Manchester, Reino Unido. Para os experimentos com a microcélula, foi utilizada água de torneira coletada no laboratório Nupe, localizado no bloco 3O no campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras de água mineral engarrafada foram obtidas de uma loja de conveniência local, Manchester, Reino Unido, para os estudos realizados na microcélula foi utilizada uma água mineral obtida em uma loja local em Uberlândia, MG, Brasil.

A água de rio foi fornecida e coletada pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE – Minas Gerais, Brasil) na Estação de Tratamento Bom Jardim que capta água do ribeirão Bom Jardim, afluente do Rio Uberabinha (localização aproximada: 18.943144°S 48.272647°W). Os procedimentos de coleta foram realizados de acordo com a Diretriz Nacional para o Plano de Amostragem da Vigilância da Qualidade de Água para Consumo Humano do Ministério da Saúde do Brasil. As amostras de água de garrafa e de torneira adquiridas em Manchester foram diluídas 20 vezes no eletrólito de

suporte para realizar as análises. No entanto, as amostras adquiridas em Uberlândia, incluindo a de água de rio, não foram diluídas, neste caso, o eletrólito de suporte foi preparado usando as amostras como solvente.

6.2 Produção de filamento CB/PP

As composições poliméricas de CB/PP foram preparadas separadamente, variando-se a proporção em massa de 15/85%, 20/80%, 25/75%, 30/70%, 35/65% e 40/60% em massa, respectivamente. A mistura foi realizada em uma câmara de 63 cm³, a 210 °C, com rotores Banbury a 120 rpm por 5 min, usando um dinamômetro Thermo Haake Poydrive equipado com um Thermo Haake Rheomix 600 (ThermoHaake, Alemanha), **Fig. 8A**. Após resfriamento até temperatura ambiente, os compósitos poliméricos resultantes foram granulados usando um granulador Rapid 1528 (Rapid, Suécia), **Fig. 8B**. As amostras granuladas foram coletadas e processadas através de uma extrusora da linha EX6 (Filabot, VA, Estados Unidos), **Fig. 8C**. Os polímeros fundidos foram extrudados a 210 °C através de uma matriz de 1,75 mm de diâmetro e puxados manualmente ao longo de uma linha de resfriamento Airpath (Filabot, VA, Estados Unidos), **Fig. 8D**. Os filamentos resultantes foram então encaminhados para uso na impressora 3D, **Fig. 8E**.

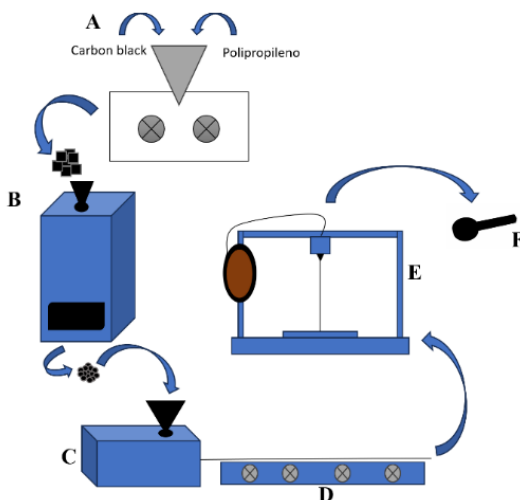


Figura 8. Representação esquemática da produção de filamento PP/CB: **A)** Misturador Thermo Haake Rheomix 600; **B)** Moedor granulador Rapid 1528; **C)** Extrusora da linha EX6 (Filabot); **D)** Linha de resfriamento Airpath Filabot, **E)** Impressora 3D; e **F)** Eletrodo.

6.3 Impressão 3D

Todos os modelos computacionais e arquivos .3MF utilizados ao longo deste trabalho foram produzidos usando Fusion 360® (Autodesk®, CA, Estados Unidos). Esses arquivos foram fatiados e convertidos em .GCODE para impressão pelo software específico da impressora, PrusaSlicer (Prusa Research, Praga, República Tcheca). Os eletrodos de trabalho utilizados em formato de uma haste conectada a um disco de 5 mm de diâmetro, comprimento de conexão de 8 mm e espessura de 2 (Figura 8F), foram produzidos por impressão 3D FDM em uma Prusa i3 MK3S+ (Prusa Research, Praga, República Checa). Todos os eletrodos foram impressos usando parâmetros de impressão idênticos, a saber: um bico de 0,6 mm, temperatura de bico de 220 °C, preenchimento retilíneo de 100%, altura de camada de 0,15 mm, velocidade de impressão de 35 mm s⁻¹ e temperatura da mesa de impressão de 110 °C. Para melhor adesão do PP à superfície da mesa, uma camada de cola (Magigoo – caneta adesiva de impressão 3D) foi aplicada na área de impressão, 10 minutos antes do aquecimento.

6.4 Caracterizações físico-químicas

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando um instrumento Discovery Series SDT 650, controlado pelo software Trios (TA Instruments, Alemanha, EUA). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina (90 µL) e analisadas sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹), utilizando um perfil de aquecimento em rampa (10 °C min⁻¹), de 0 a 800 °C.

Os dados de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS, do inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy) foram adquiridos utilizando um AXIS Supra (Kratos, Reino Unido), equipado com uma fonte monocromática de raios X de Al (1486,6 eV), operando a 225 W, acoplada a um analisador hemisférico. O sistema foi operado em modo de transmissão fixa com uma energia de passagem de 160 eV para varreduras de levantamento e de 20 eV para varreduras de região, com o colimador operando em modo de fenda para uma área de análise de aproximadamente 700 × 300 µm; a largura total à meia altura do pico de Ag 3d_{5/2} usando uma energia de passagem de 20 eV foi de 0,613 eV. A escala de energia de ligação foi calibrada por meio da definição do pico

sp² C1s gráfico em 284,5 eV; esta calibração é reconhecida como falha 56 (Greczynski; Hultman, 2021) mas foi, ainda assim, utilizada na ausência de alternativas razoáveis, e porque apenas informações limitadas poderiam ser inferidas a partir de posições de pico absolutas.

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura de Feixe Iônico Focalizado Crossbeam 350 (FIB-SEM) (Carl Zeiss Ltd., Cambridge, Reino Unido) equipado com uma fonte de emissão de campo por canhão de elétrons. A aquisição de imagens de elétrons secundários foi realizada utilizando um detector de elétrons secundários e íons secundários (SESI). As amostras foram montadas em pinos de alumínio para MEV (12 mm de diâmetro, Agar Scientific, Essex, Reino Unido) utilizando abas adesivas de carbono (12 mm de diâmetro, Agar Scientific, Essex, Reino Unido) e revestidas com uma camada de 5 nm de Au/Pd metálico utilizando um sistema de revestimento Leica EM ACE200, antes da aquisição das 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 com o software OMNIC 9.

A espectroscopia Raman foi realizada em um Microscópio Raman DXR (Thermo Scientific Inc., Waltham, MA, EUA), equipado com um laser de 532 nm e controlado pelo software OMNIC 9.

6.5 Experimentos eletroquímicos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um Potenciostato Autolab 100N controlado pelo software NOVA versão 2.1.6 (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands), em uma célula eletroquímica de vidro com capacidade máxima de 20 mL. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi conduzida em uma faixa de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz. Para perturbar o sistema em condições de repouso, aplicou-se um sinal senoidal de amplitude de 10 mV.

Em todos os experimentos eletroquímicos, eletrodos impressos de CB/PP descritos na seção anterior foram usados como eletrodos de trabalho, juntamente com um eletrodo referência comercial externo Ag|AgCl (3 M KCl) e

um eletrodo auxiliar de fio de níquel-cromo. Todas as soluções de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ foram desoxigenadas usando N_2 antes de qualquer experimento eletroquímico.

A ativação dos eletrodos CB/PP foi realizada de forma eletroquímica conforme descrito na literatura (Richter *et al.*, 2019) antes de todos os experimentos. Resumidamente, os eletrodos CB/PP juntamente com a referência e auxiliar foram inseridos em um recipiente de vidro com solução de NaOH (0,5 M), formando uma célula eletroquímica. A cronoamperometria foi usada para a ativação aplicando um potencial de +1,4 V por 200 s, seguido de -1,0 V por 200 s (Richter *et al.*, 2019). Os eletrodos foram então cuidadosamente enxaguados com água deionizada e secos sob nitrogênio antes do uso sequencial.

6.6 Extração em fase sólida

Amostras de água de rio foram tratadas por extração em fase sólida para avaliar o potencial de pré-concentração de COL na presença da matriz da amostra e consequentemente demonstrar que a análise é possível mesmo em amostras com pequenas quantidades de COL. Para isso, um instrumento coletor SPE de vácuo de 12 posições foi utilizado para a etapa de extração e pré-concentração. Estudos de otimização já relatados na literatura foram utilizados (Schneider, 2013). Em resumo, amostras de água de rio foram preparadas em balões volumétricos de 250 mL com concentração de $0,250 \mu\text{mol L}^{-1}$ de COL.

As amostras foram transferidas para cartuchos de extração em fase sólida (SPE), que continham 500 mg de fase estacionária **Chromabond C18 eC**. Essa transferência foi feita a uma vazão de aproximadamente 3 mL min^{-1} usando tubos de PTFE, com a vazão sendo controlada por sucção e uma válvula que regulava o vácuo do sistema.

Antes do uso, o cartucho foi condicionado com metanol e água deionizada. Para o processo de eluição, metanol, acetonitrila e uma mistura de metanol e acetonitrila (1:1) foram avaliados, e a mistura foi selecionada para continuar o procedimento, utilizando um volume de 2 mL para eluição. Finalmente, as soluções obtidas foram coletadas em um balão volumétrico de 10 mL, que foi completado com eletrólitos de suporte.

7.0 Resultados e discussões

7.1 Flexibilidade e resistência elétrica dos filamentos obtidos

Inicialmente, foram registradas fotos de todos os filamentos obtidos demonstrando a flexibilidade aparente destes filamentos, conforme ilustrado na **Figura 8**.

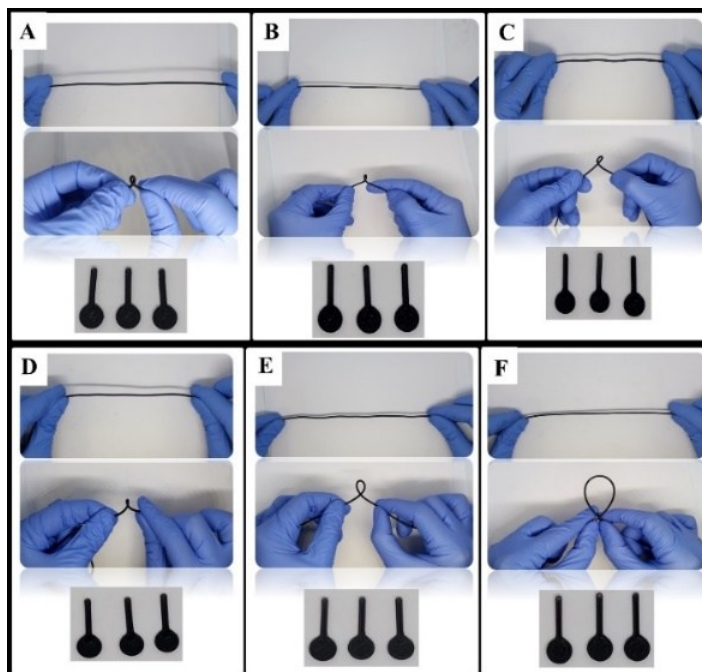


Figura 8. Fotografias dos eletrodos e dos filamentos em condições retílineas e dobrados, destacando sua flexibilidade. As amostras correspondem a diferentes proporções em massa de de CB e PP, respectivamente: **A)** 15/85%, **B)** 20/80%, **C)** 25/75%, **D)** 30/70%, **E)** 35/65% e **F)** 40/60%.

Conforme mostrado na **Figura 9**, os filamentos obtidos apresentam flexibilidade mesmo sem a adição de aditivos plastificantes. Essa flexibilidade tende a diminuir com o aumento da quantidade de CB e a consequente diminuição de PP. Em seguida, a resistência dos filamentos foi medida com um multímetro, empregando-se seis amostras ($n = 6$) de cada composição, com comprimento padronizado de 10 cm. As espessuras dos filamentos também foram registradas. Em seguida foi calculada a condutividade dos filamentos a partir da **Equação 1**, onde σ é a condutividade, R a resistência, A a área da seção transversal e L o comprimento. Os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 3**.

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (1)$$

Tabela 3. Registro das resistências medidas e condutividades calculadas dos filamentos obtidos, n=6.

Filamentos (%CB/PP)	Resistência (Ω)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
15	32000 $\pm$ 7000	1.45 $\pm$ 0.71
20	7000 $\pm$ 500	6.60 $\pm$ 0.53
25	2000 $\pm$ 100	23.1 $\pm$ 0.4
30	762 $\pm$ 52	60.7 $\pm$ 0.7
35	422 $\pm$ 39	109.5 $\pm$ 0.2
40	247 $\pm$ 30	187.2 $\pm$ 0.3

A **Tabela 3** demonstra claramente que o aumento na concentração de CB nos filamentos está diretamente ligado a diminuição na resistência e aumento da condutividade. Por exemplo, o filamento com 15% de CB apresenta condutividade de 1,45 $\pm$ 0,71 $\mu\text{S/cm}$ e resistência de 32000 $\pm$ 7000 Ω , enquanto o filamento com 40% de CB atinge uma condutividade significativamente maior, de 187,2 $\pm$ 0,3 $\mu\text{S/cm}$, e uma resistência substancialmente menor, de 247 $\pm$ 30 Ω .

Os resultados apresentados são notáveis quando comparados a outros filamentos condutores desenvolvidos em laboratório por via seca, conforme dados da literatura, que registraram valores como 864 $\pm$ 54 Ω para CB/PLA (Crapnell *et al.*, 2023b), 277 $\pm$ 9 Ω para CB/Gpt/PLA (Augusto *et al.*, 2024a), 243 $\pm$ 24 Ω para MWCNT/PLA/CB (Crapnell *et al.*, 2024a) e 710 $\pm$ 30 Ω para GNP/MWCNT/CB/PETg (Crapnell *et al.*, 2024b). É importante destacar que o filamento de 40%CB e 60%PP se sobressai por não conter múltiplos materiais

condutores em sua composição, oferecendo, ainda assim, boa condutividade elétrica e flexibilidade mecânica sem a necessidade de aditivos plastificantes.

7.2 Caracterizações físico-químicas do material

Foi realizada uma TGA no filamento com 40% de CB e 60% PP, bem como em pellets de PP virgem, para investigar como a adição da carga afeta a estabilidade térmica do polímero. Essa característica é crucial, especialmente considerando a manufatura aditiva como aplicação final. A TGA também nos permite determinar com precisão o nível real de carga condutiva presente no filamento.

O gráfico de porcentagem em peso versus temperatura, **Figura 10**, para ambas as amostras revelou a curva sigmoidal esperada, indicando a degradação térmica do PP. Para os pellets de PP virgem, a temperatura de início da degradação foi de 331 ± 3 °C, o que está em boa concordância com a literatura (Esmizadeh; Tzoganakis; Mekonnen, 2020).

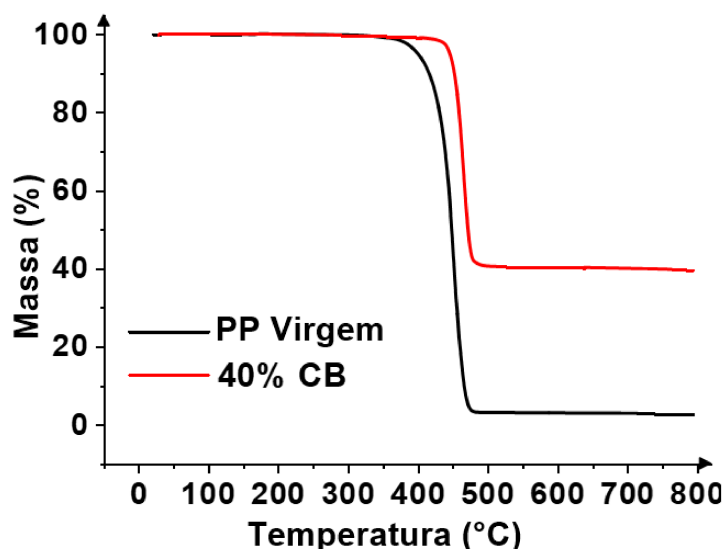


Figura 10. Análise termogravimétrica dos pellets de PP virgem e do filamento com 40% em massa de CB.

A incorporação de 40% de CB no polímero resultou em um aumento significativo na temperatura de início da degradação para 378 ± 2 °C. Isso sugere que o CB confere estabilização térmica ao filamento, provavelmente ao criar uma barreira física que dificulta a difusão de gases para fora do polímero, reduzindo assim a taxa de decomposição (Guo *et al.*, 2021).

Além disso, a análise da estabilização da curva após a degradação do PP nos permitiu quantificar com precisão a quantidade de carga de CB no filamento. Subtraindo o valor de estabilização do PP virgem da amostra com 40% de CB, obtivemos um resultado de $39 \pm 2\%$ em massa. Esse valor indica que houve uma perda mínima de material durante o processo de produção do filamento.

Após a avaliação do filamento, foram impressos eletrodos do tipo "pirulito" com dimensões idênticas às já descritas na literatura (Crapnell *et al.*, 2023c, 2024b). Para a aplicação em eletroquímica, a maioria dos eletrodos fabricados por manufatura aditiva passa por um processo de ativação, o qual visa remover o polímero da superfície do eletrodo, expondo uma quantidade maior de carbono condutor subjacente. Isso é crucial, pois os processos de extrusão e impressão frequentemente causam um "efeito luva", onde uma fina camada de polímero recobre externamente o objeto impresso.

Para compreender as características da superfície dos eletrodos, foram realizadas análises de XPS e MEV em amostras não ativadas e ativadas a partir do método de ativação eletroquímica com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Richter *et al.*, 2019). Os gráficos obtidos estão presentes na **Figura 11**.

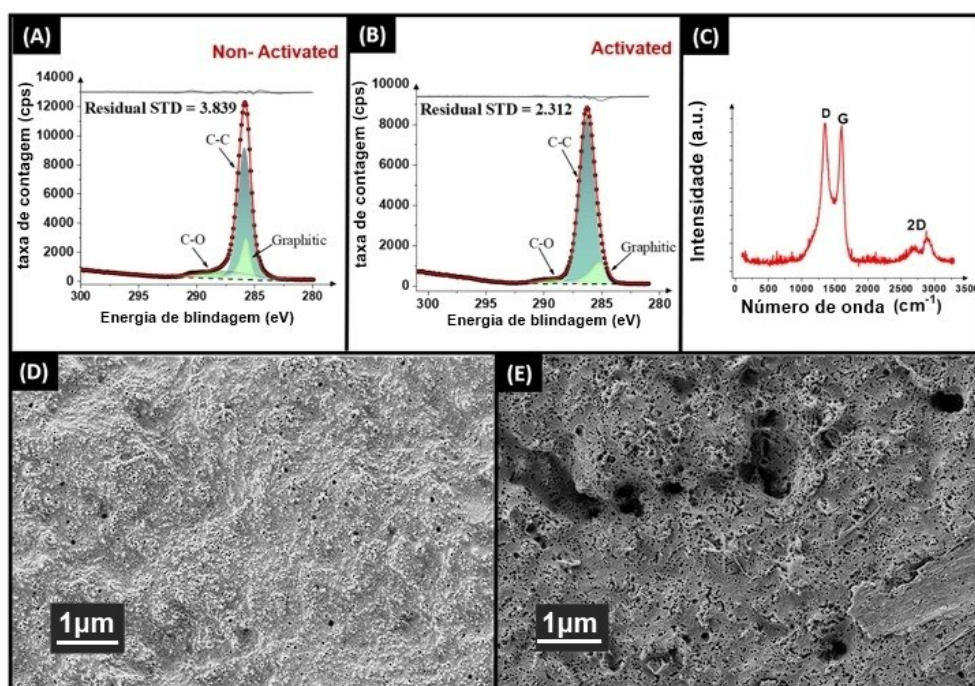


Figura 11. Espectros XPS C1s dos eletrodos com 40% de CB e 60% de PP **(A)** antes e **(B)** após a ativação. **(C)** Espectro Raman para o eletrodo ativado de 40% de CB e 60% de PP. Imagens de MEV dos eletrodos de 40% em peso de CB/PP **(D)** antes e **(E)** após a ativação.

Nos espectros de XPS, tanto nas amostras não ativadas quanto nas ativadas, **Figura 11A e 10B**, observam-se três picos principais. O pico mais proeminente, em 285,0 eV, corresponde às ligações de carbono sp^3 presentes tanto no PP quanto no CB. Sua intensidade significativa é esperada, dada a estrutura química do PP. Os outros dois picos são atribuídos à presença de CB: um pico de C–O na superfície e, crucialmente, um pico assimétrico em 284,5 eV, correspondente à emissão de fotoelétrons do carbono grafítico (Blume *et al.*, 2015; Gengenbach *et al.*, 2021).

Diferentemente de trabalhos presentes na literatura com PLA (Augusto *et al.*, 2024b) e PETg (Camargo *et al.*, 2024), não houve um aumento significativo no pico de carbono grafítico após o procedimento de ativação. Isso sugere que a ativação não promove uma exposição adicional relevante de CB diretamente na superfície. No entanto, a mera presença do pico de carbono grafítico indica que o carbono está acessível na superfície para as reações eletroquímicas.

Para uma análise mais aprofundada, foi realizada a espectroscopia Raman, como mostra a **Figura 11C**. A análise detalhada das bandas Raman forneceu informações cruciais sobre o material condutor. A Banda G, localizada em 1338 cm^{-1} , corresponde à vibração no plano dos átomos de carbono, sendo o principal indicador da estrutura grafítica. Esta estrutura é essencial, pois o carbono é a forma condutora do material. Por outro lado, a Banda D, em 1572 cm^{-1} , está associada a defeitos estruturais e à desordem no plano do grafite, tipicamente observados no CB. Por fim, a Banda 2D, em 2680 cm^{-1} , é um sobretom da banda D, e sua presença também corrobora a natureza grafítica do material.

O cálculo da razão I_D/I_G de 1,01 é um valor alto, típico de materiais com alta densidade de defeitos, como o CB, e confirma a natureza grafítica/desordenada da porção condutora.

Os resultados de XPS e Raman são corroborados pelas análises de MEV das amostras. A **Figura 11D** mostra o eletrodo não ativado, onde se observa uma cobertura de polímero lisa com pequenas partículas circulares de CB projetando-se da superfície. Além disso, pequenas perfurações no filme de polímero são visíveis, provavelmente resultantes dos altos níveis de carga, que exercem pressão sobre a matriz polimérica.

A **Figura 11E**, que exibe o eletrodo ativado em solução aquosa de NaOH 0,5 M, revela um aumento significativo no número e tamanho das perfurações. Embora uma quantidade considerável de polímero permaneça na superfície (o que é esperado, dada a elevada resistência do PP à solução utilizada), é evidente que a combinação de NaOH e cronoamperometria (+1,4 V por 200 s, seguida de -1,0 V por 200 s) causa a expansão de pontos estruturalmente frágeis na superfície.

Essa observação do MEV corrobora os resultados do XPS: mesmo que não haja um aumento aparente no carbono grafítico superficial, a ativação resulta em um aumento da porosidade superficial do eletrodo. Isso implica que um maior número de analitos podem alcançar o carbono condutor no interior da estrutura, o que, por sua vez, tende a melhorar o desempenho eletroquímico do eletrodo ativado.

7.3 Caracterizações eletroquímicas

A caracterização eletroquímica dos eletrodos impressos foi realizada a partir de um estudo de velocidade de varredura, usando voltametria cíclica e a sonda comum de esfera externa $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1,0 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ KCl. Este estudo permitiu a determinação dos valores da constante de velocidade de transferência eletrônica heterogênea (k_0), da área de superfície eletrônica real (A_r) e da diferença entre o potencial de pico catódico e anódico (ΔE_p). As constantes k_0 foram calculadas usando o método de Nicholson (Nicholson, 1965; Rowley-Neale; Brownson; Banks, 2016), enquanto a área eletroquímica (A_e) foi determinado usando a equação de Randles-Ševčík (Bard; Faulkner, 2001) e a A_r foi determinada a partir da **Equação 2** usando a área geométrica (A_g) de 0,55 cm² correspondente a um cilindro. Os dados obtidos podem ser encontrados na **Tabela 4**, e na **Figura 12** são apresentados os voltamogramas e as respectivas curvas Randles-Ševčík.

$$A_r = \frac{A_e}{A_g} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

Tabela 4. Comparação da área real (A_r), constante heterogênea (k_0) e da diferença de potencial entre picos anódico e catódico (ΔE_p) obtidos para o estudo de variação de velocidade de varredura em sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, entre os filamentos obtidos com quantidade crescente de CB.

Filamentos (%CB)	A_r (%)	k_0 (10 ⁻³ cm s ⁻¹)	ΔE_p (V)
15	-	-	-
20	15 ±0,9	0,5 ±0,04	0,27
25	37 ±3,4	1,4 ±0,06	0,15
30	44 ±2,5	1,7 ±0,04	0,14
35	42 ±3,8	1,2 ±0,2	0,17
40	45 ±2,6	2,0 ±0,04	0,12

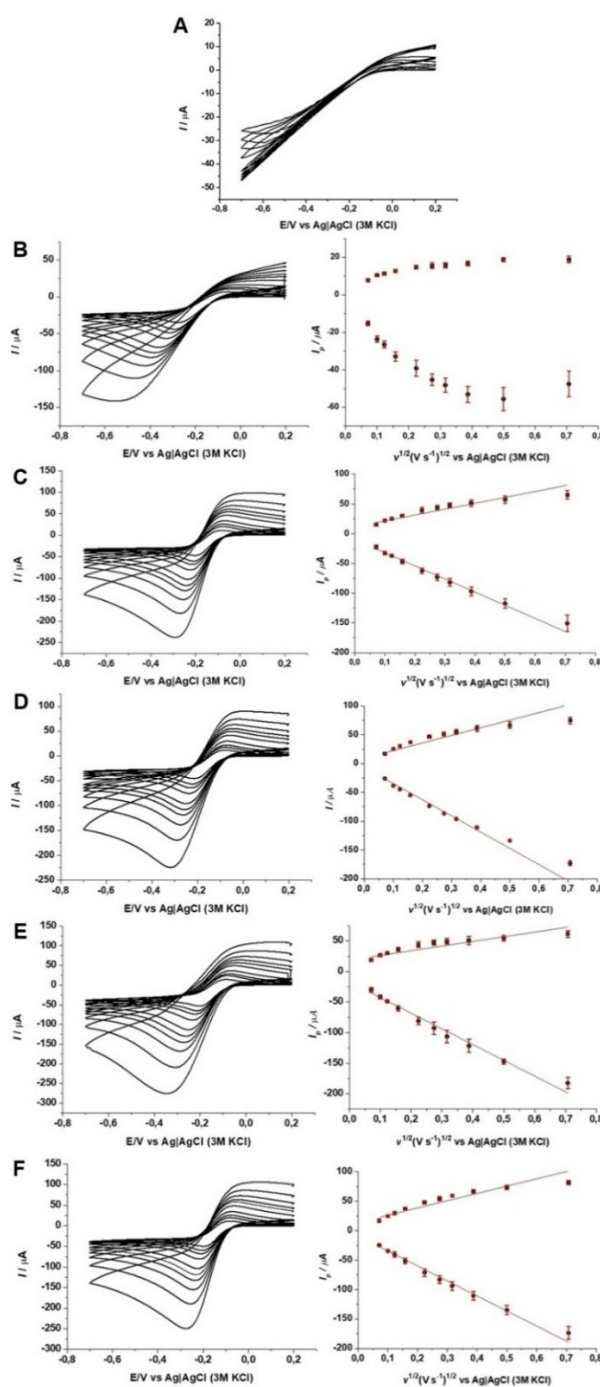


Figura 12. Estudo de taxa de varredura ($5\text{--}500\text{ mV s}^{-1}$) com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($1,0\text{ mM}$ em $0,1\text{ M KCl}$) realizado nos eletrodos, obtidos a partir dos filamentos de CB/PP: **A)** 15/85%, **B)** 20/80%, **C)** 25/75%, **D)** 30/70%, **E)** 35/65% e **F)** 40/60% , como eletrodo de trabalho, fio de níquel-cromo como contra eletrodo e Ag|AgCl como eletrodo referência. Os respectivos gráficos de Randles – Ševčík são apresentados inseridos.

De acordo com os resultados apresentados é possível concluir que aumentar o teor de carbono do filamento melhorou o desempenho eletroquímico em todos os três parâmetros, ΔE_p de 120 ± 11 mV, k_0 de $2,00 \pm 0,04$ cm s⁻¹ e A_e de 45 ± 3 cm², obtidos para o filamento de 40% de CB e 60% de PP. Na literatura, para filamentos de PLA condutores fabricados em laboratório são apresentados valores de k_0 de $1,71 \pm 0,22 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ (Crapnell *et al.*, 2023c), $1,26 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ (Arantes *et al.*, 2023) e $2,6 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ (Crapnell *et al.*, 2024a), estes resultados demonstram que o filamento de CB e PP desenvolvido neste trabalho é muito competitivo em termos de desempenho eletroquímico.

É importante observar que a carga máxima de 40% de CB em PP é obtida sem o uso de qualquer plastificante adicional, enquanto todo o filamento condutor de PLA relatado na literatura, usando o método de produção por via seca, exigiu plastificantes para atingir as cargas de CB de 25 a 35% em peso. Também se destaca a melhoria significativa no desempenho eletroquímico alcançado pelo novo filamento de CB e PP comparado aos trabalhos de filamentos PETg condutores que também não incluíam plastificante na composição do filamento e que apresentaram valores de k_0 de $0,88 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ (Crapnell *et al.*, 2024c) e $1,03 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹ (Camargo *et al.*, 2024).

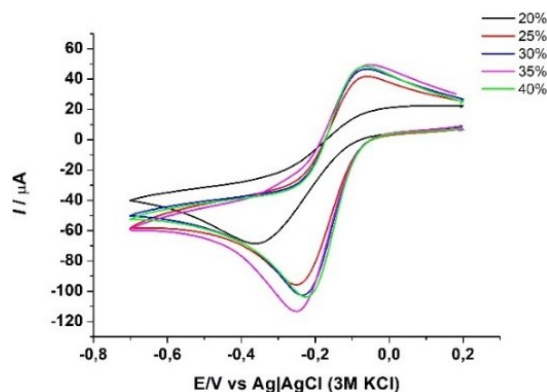


Figura 13. Voltamogramas cíclicos (50 mV s⁻¹) com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (1 mmol L⁻¹ em KCl $0,1$ mol L⁻¹) comparando as porcentagens de CB (20 a 40%) em PP. Foram utilizados eletrodos CB/PP como eletrodo de trabalho, fio de níquel-cromo como eletrodo auxiliar e Ag|AgCl como eletrodo de referência.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 12 e 13** fornecem evidências contundentes da otimização do desempenho eletroquímico dos eletrodos à medida que a carga de CB é aumentada, notadamente na faixa de 20 a 40%. Essa melhoria é consistentemente demonstrada pelo perfil eletroquímico da sonda de esfera externa $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Para essa sonda, um comportamento reversível de transferência de elétrons é esperado, manifestado por um par de picos redox bem definidos: um pico de redução em aproximadamente -0,2 V e um pico de oxidação em aproximadamente -0,1 V (vs. Ag|AgCl). A observação de correntes de pico crescentes e bem resolvidas com o aumento da concentração de CB reflete uma significativa melhoria na condutividade e na área superficial eletroativa do eletrodo.

A utilização de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, uma molécula de esfera externa, foi crucial para essa caracterização, pois sua reação não depende de interações específicas com a superfície do eletrodo ou da labilidade dos ligantes, permitindo uma avaliação mais direta e intrínseca das propriedades de transporte de carga e área superficial eletroativa do próprio material do eletrodo.

Na **Figura 14** são mostrados os voltamogramas cíclicos (25 mV s^{-1}) para a sonda de esfera interna $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ em eletrodo fabricado a partir do filamento 40% de CB e 60% de PP antes da ativação (linha vermelha) e posterior a ativação (linha preta) com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A partir dos voltamogramas é possível concluir que não há resposta eletroquímica antes da ativação, o que pode ser atribuído à cobertura superficial de PP no eletrodo, que bloqueia o acesso da sonda à fase condutora.

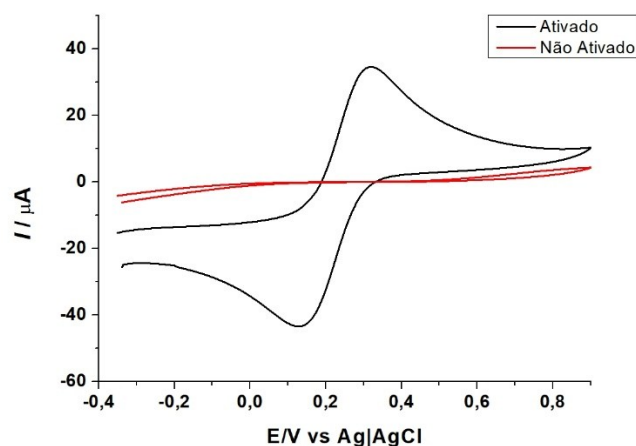


Figura 14. Voltamogramas cíclicos (25 mV s^{-1}) obtidos com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), comparando o comportamento eletroquímico antes da ativação (linha vermelha) e após a ativação (linha preta) com $\text{NaOH } 0,5\text{M}$. Foram utilizados eletrodos 40% CB / 60% PP como eletrodo de trabalho, fio de níquel-cromo como eletrodo auxiliar e Ag|AgCl como eletrodo de referência.

A partir da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram determinadas a resistência da solução (R_s) e a resistência de transferência de carga (R_{CT}) utilizando o gráfico de Nyquist ajustado com o circuito equivalente apropriado para uma solução de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram realizadas em 3 eletrodos de 40%CB e 60%PP e 3 eletrodos de CB/PLA comercial (protopasta), ambos previamente ativados com $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 15**. Por meio de ajuste do circuito equivalente apropriado, o filamento de CB/PP apresentou um R_s de $0,1 \pm 0,01 \text{ k}\Omega$ e um R_{CT} de $0,6 \pm 0,1 \text{ k}\Omega$, enquanto no filamento de CB/PLA comercial apresentou R_s foi de $0,1 \pm 0,02 \text{ k}\Omega$ e o R_{CT} de $10 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$. Estes resultados demonstram que o filamento de CB/PP apresenta condutividade significativamente superior à dos filamentos de PLA condutores, tanto comerciais quanto os fabricados em laboratório.

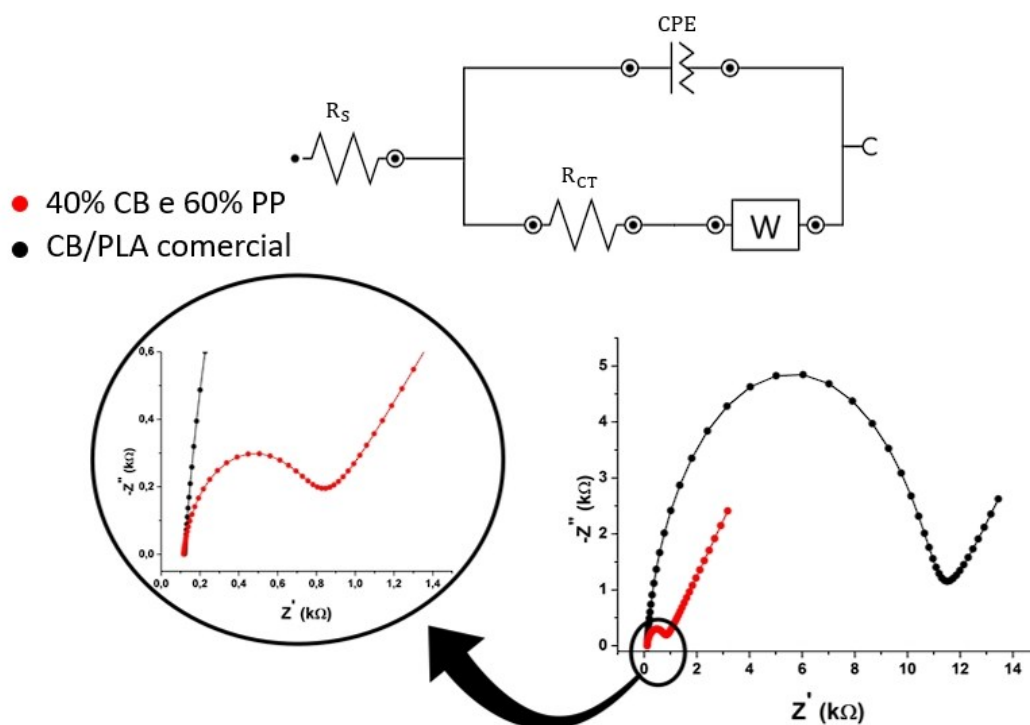


Figura 15. Gráficos de Nyquist obtidos com EIS com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), comparando eletrodos produzidos com filamento de 40%CB e 60%PP e de filamento de CB/PLA comercial, ambos ativados com $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. Circuito equivalente utilizado está anexo.

7.4 Estabilidade em solventes orgânicos

Em seguida, foi estudada a estabilidade dos eletrodos em solventes como acetonitrila, diclorometano e dimetilformamida, a partir da realização de três testes. No primeiro teste os eletrodos de 40% de CB e 60% de PP foram comparados aos eletrodos de filamento comercial CB/PLA. Para isso, os dois eletrodos foram adicionados em diferentes microtubos de 1,5 mL contendo os respectivos solventes, sendo mantidos em repouso por 60 minutos em temperatura ambiente.

A **Figura 16** ilustra o comportamento dos eletrodos de CB/PLA (à esquerda) e 40% CB / 60% PP (à direita), no momento da adição aos solventes e depois de 60 minutos.

Observou-se que os eletrodos fabricados com filamento comercial de CB/PLA incharam ao entrar em contato com os solventes, e as soluções adquiriram turbidez, um sinal claro de deterioração do material, esse efeito foi notado em todos os três solventes utilizados. Em contraste, os eletrodos de 40% CB e 60% PP não apresentaram nenhuma alteração visível a olho nu, o que indica notável resistência química frente a esses solventes.

Solventes	No momento	Após 60 minutos
ACN		
DCM		
DMF		

Figura 16. Registros em imagens dos eletrodos de CB/PLA comercial - Protopasta (à esquerda) e dos eletrodos de 40%CB em PP (à direita) imersos em acetonitrila (ACN), diclorometano (DCM) e dimetilformamida (DMF). As imagens foram capturadas no momento da adição dos solventes e após 60 minutos, à temperatura ambiente.

Para entender a absorção de solvente pelos eletrodos de 40% CB / 60% PP, foi realizado um segundo teste no qual a variação de massa desses eletrodos foi monitorada durante 15 dias em estufa a 40 °C, em contato com acetonitrila, água, diclorometano e dimetilformamida. Os resultados, ilustrados em gráficos de barra na **Figura 17**, mostram que houve pouca variação da massa dos eletrodos em relação à massa inicial para todos os quatro solventes. Os desvios padrão relativos observados foram de 1,0% para a água, 4,3% para a acetonitrila, 5,2% para a dimetilformamida e 6,3% para o diclorometano. Esses resultados permitem concluir que o material do eletrodo absorve muito pouco solvente, demonstrando uma boa estabilidade química nessas condições experimentais.

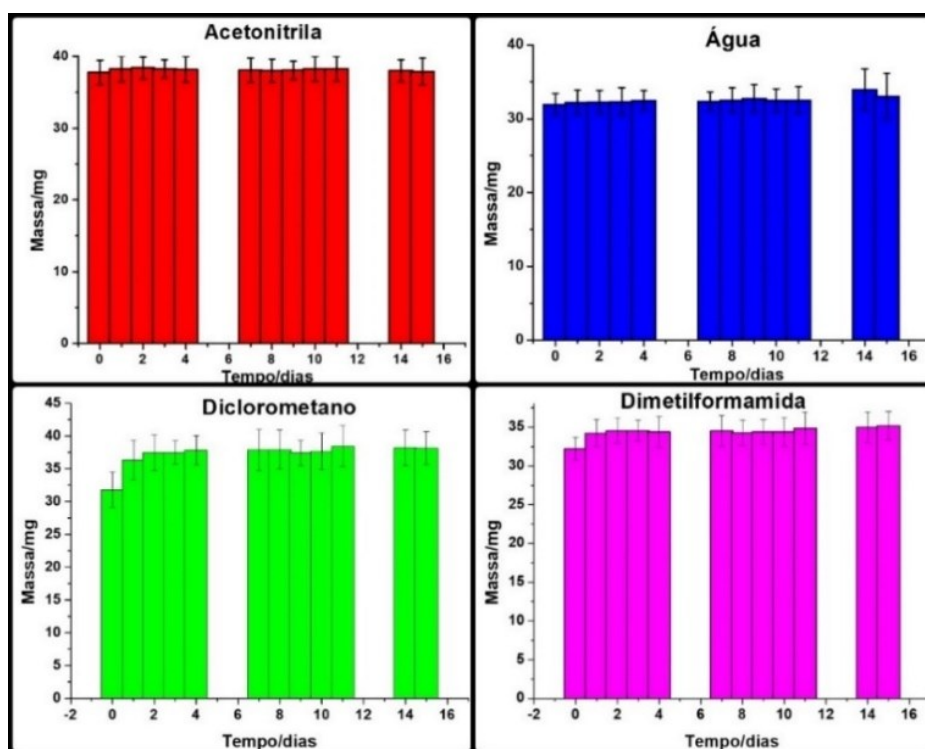


Figura 17. Gráficos de barras representando a variação da massa relativa dos eletrodos de 40% CB / 60% PP ($n = 3$) em acetonitrila, água, diclorometano e dimetilformamida durante 15 dias em estufa a 40 °C.

No terceiro teste, o desempenho eletroquímico do eletrodo de CB/PP foi testado em meios não aquosos. A **Figura 18** mostra os voltamogramas cíclicos registrados para 100 varreduras contínuas de ferroceno ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAF) em acetonitrila, diclorometano e dimetilformamida, usando eletrodos 40% CB / 60%PP ativados em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrodos de

trabalho, um fio de prata como pseudo-referência e um fio de níquel-cromo como auxiliar. É possível observar uma boa estabilidade nos potenciais de oxiredução, com variações de picos (ΔE_p) apresentando valores de $0,135 \pm 0,006$ V para acetonitrila, $0,238 \pm 0,014$ V para diclorometano e $0,121 \pm 0,008$ V para dimetilformamida. Os resultados obtidos nos três testes descritos evidenciaram que os eletrodos impressos a partir do filamento de 40%CB em PP apresenta boa resistência química a solventes orgânicos e, portanto, podem ser utilizados de forma confiável nestes meios.

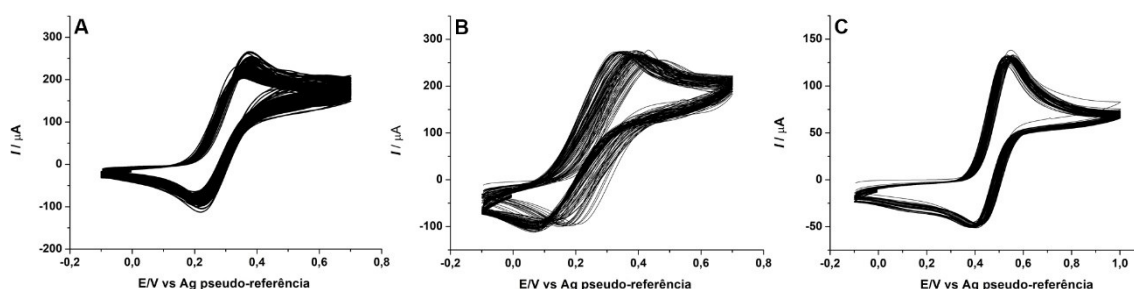


Figura 18. Voltamogramas cíclicos sucessivos ($n = 100$) de ferroceno ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAF) em **(A)** acetonitrila, **(B)** diclorometano e **(C)** dimetilformamida. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; incremento de potencial: 5 mV ; Eletrodo de trabalho: 40%CB / 60%PP; pseudo eletrodo de referência: fio de prata; eletrodo auxiliar: fio de níquel-cromo.

7.5 Desenvolvimento de um método para determinação de COL

Para todos os experimentos subsequentes, utilizamos um eletrodo impresso composto por 40% de CB e 60% PP, previamente ativado em uma solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento eletroquímico da COL foi investigado por meio de voltametria de varredura linear (SLV) em soluções tampão BR com uma ampla faixa de pH, variando de 2,0 a 12,0. As análises foram conduzidas na faixa de potencial de 0,0 a 1,6 V, utilizando como referência um eletrodo de Ag|AgCl (KCl sat.).

A **Figura 19** mostra os voltamogramas do estudo do efeito do pH, antes e após o tratamento de linha de base realizado no software Nova 2.1. Ao analisar esses dados, foi identificado um processo de oxidação principal entre +1,2 e +1,3 V nos pHs 2, 3, 4, 5, 6, 9 e 10. Curiosamente, um pico adicional entre +1,3 e +1,4 V foi observado nos pHs 7 e 8. No pH 9, esse pico secundário também foi identificado, mas apenas no voltamograma sem o tratamento da linha base.

Como ele é pouco visível após o tratamento de linha de base, foi utilizado apenas o primeiro pico (entre +1,2 e +1,3 V) para os estudos seguintes.

Comparando as correntes de oxidação da COL, o pH 9 apresentou uma corrente de $47,70 \pm 0,08 \mu\text{A}$ para o pico principal. Em contraste, o pH 2 registrou uma corrente de $44,70 \pm 4,98 \mu\text{A}$. Com base na maior intensidade de corrente e no menor desvio padrão observados no pH 9, este foi o valor de pH escolhido para todas as investigações futuras.

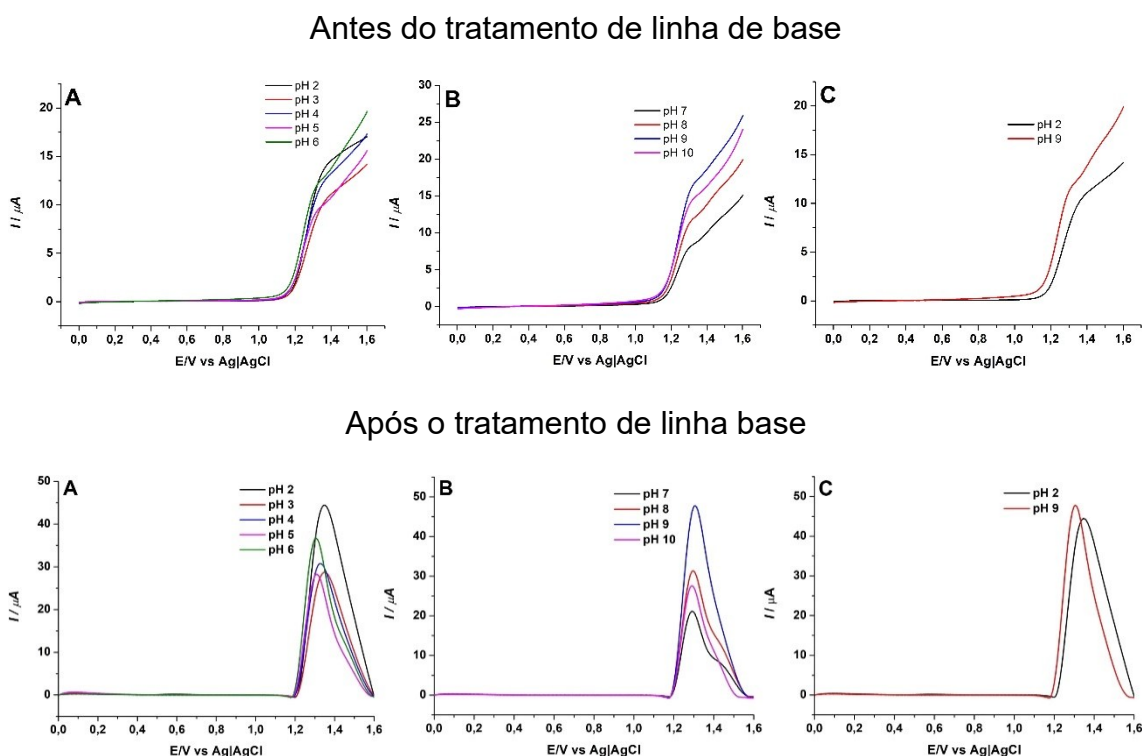


Figura 19. Voltamogramas obtidos, antes e após o tratamento de linha de base, para o estudo de pH: 2 a 6 (**A**), 7 a 10 (**B**) e 2 e 9 (**C**) com COL $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão Briton-Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: LSV; velocidade de varredura: 50 mV/s e incremento de potencial: 2 mV . Eletrodo de trabalho: $40\% \text{CB}$ em $60\% \text{PP}$ ($n=3$), eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e eletrodo auxiliar: fio de níquel cromo.

A **Figura 20** apresenta a variação do potencial de pico (E) e da corrente de pico (I_p) em função do pH. Entre os pHs 7 e 10, foi possível plotar uma curva com $R^2 = 0,996$ e coeficiente angular de 0,061 usando a equação de Nernst's (**Equação 3**) obteve-se $m/n = 0,967$, evidenciando que o processo de oxidação envolve um número igual de prótons e elétrons.

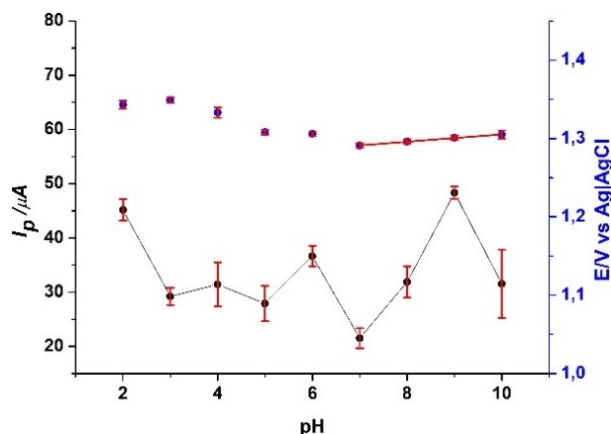


Figura 20. Variação do potencial de pico (E) e da corrente de pico (I_p) em função do pH da solução de BR, obtidos a partir dos voltamogramas da **Figura 18**.

$$E_{ox} = E^0 - \frac{0,059m}{n} pH \quad (3)$$

Como o pH selecionado foi o 9 e o borato é a espécie química responsável pelo tamponamento nesta região de pH do tampão BR, o tampão borato pH 9 foi escolhido como eletrólito para a realização dos estudos seguintes. Na **Figura 21** é possível observar os voltamogramas cíclicos obtidos para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de COL em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9.

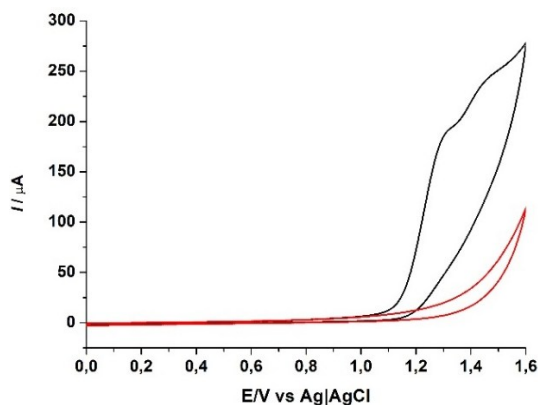


Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos sem (linha vermelha) e com (linha preta) a presença de COL $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9.

Em seguida, foi realizado um estudo para definir qual a técnica eletroquímica (SWV ou DPV) seria mais adequada para a determinação de COL. Conforme ilustrado na **Figura 22**, observa-se uma melhora significativa na corrente de pico com o uso da SWV, permitindo a diferenciação clara de dois picos de oxidação no voltamograma. As correntes aumentaram de $1,40 \pm 0,06 \mu\text{A}$ e $0,35 \pm 0,01 \mu\text{A}$ na DPV para $3,67 \pm 0,04 \mu\text{A}$ e $1,40 \pm 0,04 \mu\text{A}$ na SWV. Portanto, a técnica SWV foi selecionada para a realização dos demais estudos.

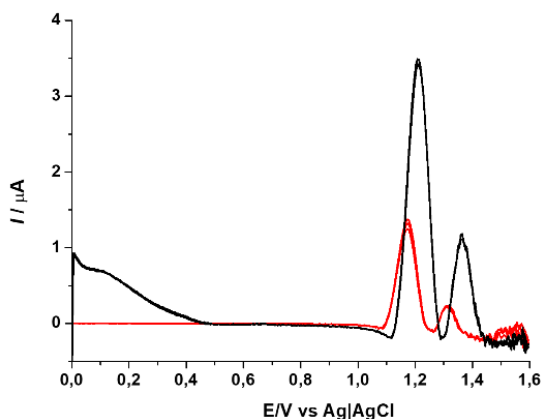


Figura 22. Voltamogramas de onda quadrada (preto) e de pulso diferencial (vermelho) realizados em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de COL. Parâmetros SWV: amplitude: 20 mV , frequência: 25 Hz , incremento de potencial: 5 mV . Parâmetros DPV: amplitude: 25 mV , tempo de modulação: 50 s , incremento de potencial: 5 mV . Eletrodo de trabalho: $40\%\text{CB} / 60\%\text{PP}$ ($n=3$), eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e eletrodo auxiliar: fio de níquel-cromo.

Em seguida, foi realizada a otimização dos parâmetros da SWV. Os parâmetros otimizados foram o incremento de potencial (ΔE_s), a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (α) e a frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial. Para a realização dos estudos subsequentes, foi empregada uma solução padrão contendo $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de COL em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9.

O ΔE_s foi avaliado no intervalo entre 1 e 10 mV, mantendo-se fixos os valores de f e a em 25 Hz e 20 mV, respectivamente. A **Figura 23 A e B** mostra os voltamogramas obtidos e o gráfico da relação $\Delta E_s \times I_p$. Ao analisar os resultados obtidos é perceptível o aumento progressivo da corrente de pico com o aumento do incremento de potencial até 8 mV, tanto para o pico em $\approx +1,2$ quanto para o de $\approx +1,3$ V. A partir deste ponto, nota-se uma tendência de estabilização da corrente, indicando que valores superiores não resultam em ganho significativo de resposta analítica.

A relação entre I_p e a largura de pico a meia altura ($W_{1/2}$) foi avaliada (**Figura 22 C**) com o objetivo de verificar se o aumento no ΔE_s ocasiona alargamento dos picos voltamétricos e, conseqüentemente, perda de seletividade. Os resultados indicam que praticamente não há alargamento de pico com o aumento de ΔE_s . Com base nestes dados, o valor de 8 mV foi selecionado para os experimentos subsequentes, uma vez que foram detectados picos com perfil gaussiano e correntes de pico significativas ($1,90 \pm 0,01 \mu A$ e $0,800 \pm 0,097 \mu A$).

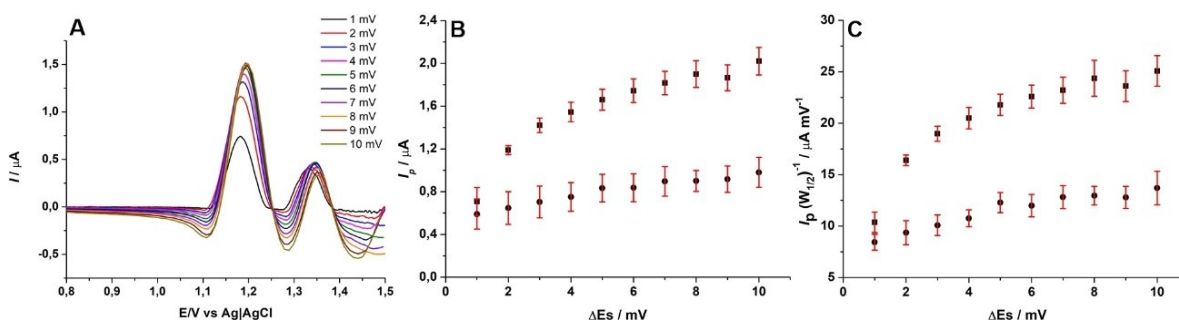


Figura 23. (A) Voltamogramas de SWV obtidos para COL $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9, para variação dos valores de ΔE_s (1 a 10 mV), para os picos em $\approx +1,2$ V (■) e $\approx +1,35$ V (●). (B) Relação entre I_p e ΔE_s ($n=3$). (C) Relação $I_p (W_{1/2})^{-1}$ e ΔE_s ($n=3$). Parâmetros de SWV: $f=25 \text{ s}^{-1}$ e $a=20 \text{ mV}$.

Em seguida foi estudada a influência de a (de 10 a 50 mV) na resposta voltamétrica da COL. A **Figura 24A e B** mostram os voltamogramas obtidos e o gráfico da relação entre $a \times I_p$. Avaliando-se os resultados obtidos, nota-se que o aumento de a promoveu um incremento na I_p até um valor de 30 mV. Acima deste valor, um decréscimo de resposta foi observado.

A partir da relação entre $I_p(W_{1/2})^{-1}$ e α (**Figura 24 C**), é possível afirmar que ocorre um alargamento dos picos voltametricos com o aumento de α a partir de 30 mV, prejudicando a seletividade na detecção de COL. Portanto, com base nos resultados apresentados, o valor de 30 mV foi selecionado como o mais adequado, apresentando correntes de pico de $2,75 \pm 0,20 \mu\text{A}$ e $0,98 \pm 0,09$.

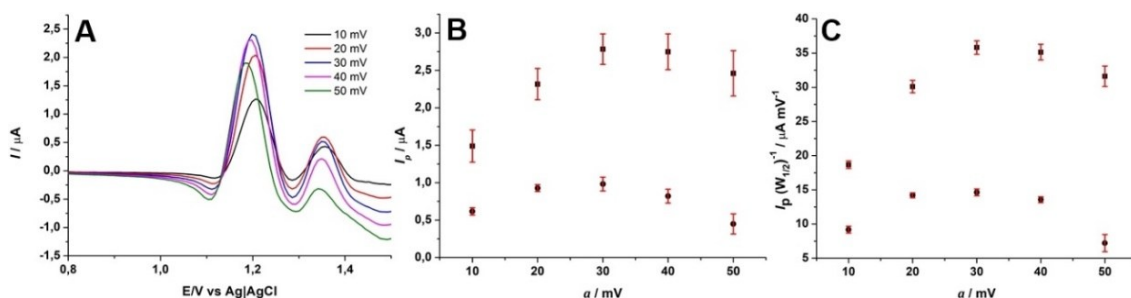


Figura 24. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para COL $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9, com variação dos valores de α (10 a 50 mV), para os picos em $\approx +1,20 \text{ V}$ (■) e $\approx +1,36 \text{ V}$ (●). (B) Relação entre I_p e α ($n = 3$). (C) Relação $I_p (W_{1/2})^{-1}$ e α ($n = 3$). Parâmetros de SWV: $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$ e $f = 25 \text{ Hz}$.

Para a oxidação da COL, a variação de f foi estudada no intervalo entre 5 a 45 Hz. As **Figuras 25 A e B** apresentamos voltamogramas obtidos e o gráfico da relação $f \times I_p$, respectivamente. Avaliando-se os resultados obtidos, nota-se que o aumento da frequência promoveu aumento em I_p , porém, acima de 30 Hz, observa-se um aumento significativo no desvio padrão, indicando perda de repetibilidade. A partir da relação $I_p(W_{1/2})^{-1}$ e f (**Figura 25C**), é possível afirmar que não houve alargamento dos picos com o aumento de f . Com base nos resultados obtidos, o valor f escolhida foi o de 30 Hz, pois apresentou os maiores sinais de I_p aliados a menores desvios padrão ($1,98 \pm 0,04 \mu\text{A}$ e $0,50 \pm 0,03 \mu\text{A}$). Portanto, os valores de ΔE_s , α e f otimizados foram, respectivamente, 8 mV, 30 mV e 30 Hz.

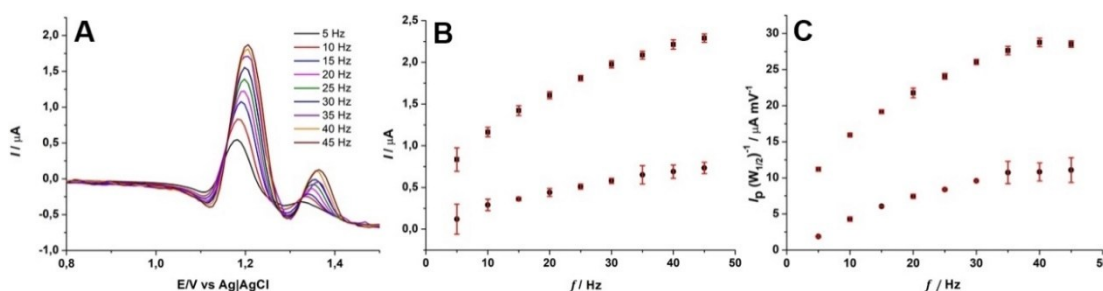


Figura 25. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para COL 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato 0,1 mol L^{-1} , pH 9, com variação dos valores de f (5 a 45 Hz), para picos em $\approx +1,2$ V (■) e $\approx +1,36$ V (●). **(B)** Relação entre I_p e f ($n = 3$). **(C)** Relação $I_p (W_{1/2})^{-1}$ e f ($n = 3$). Parâmetros de SWV: $\Delta E_s = 8\text{mV}$ e $a = 30\text{mV}$.

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é um parâmetro importante na técnica SWV, uma vez que a quantidade de pulsos de potencial aplicados por unidade de tempo, senso fundamental para a elucidação de aspectos cinéticos e mecanísticos do processo redox em estudo (Quentel *et al.*, 2007; Souza; Machado; Avaca, 2003b).

Com base nos resultados mostrados na **Figura 25**, observa-se um aumento da corrente de pico associada à oxidação da COL com o aumento nos valores de frequência, porém, a relação não é linear. Esse comportamento indica que a cinética de transferência de elétrons não é governado exclusivamente pela adsorção de COL na superfície do eletrodo (O'Dea; Ribes; Osteryoung, 1993).

Contudo, como pode ser visto na **Figura 26**, a corrente de pico apresenta relação linear com a raiz quadrada de f , tanto para a corrente no potencial de $\approx +1,2\text{V}$ ($R^2 = 0,996$) quanto em $\approx +1,3\text{V}$ ($R^2 = 0,995$). Esse comportamento indica que a oxidação da COL é um processo predominantemente difusional, com cinética governada pelo transporte de massa até a superfície do eletrodo (O'Dea; Ribes; Osteryoung, 1993). Logo, com base nos resultados obtidos, conclui-se que ambos fenômenos (adsorção e difusão) contribuem para o processo de oxidação da COL no eletrodo impresso composto de 40% de CB e 60% de PP.

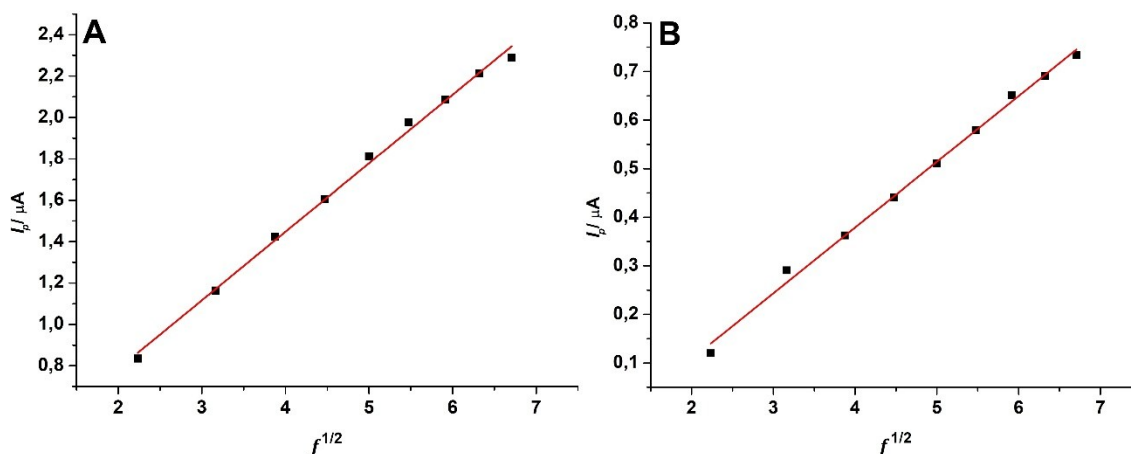


Figura 26. Relação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da frequência para a corrente detectada nos potenciais de **(A)** +1,2 V e **(B)** +1,3V, para COL 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato 0,1 mol L^{-1} , pH 9. Parâmetros da SWV otimizados: $\Delta E_s = 8$ mV, $a = 30$ mV e $f = 30$ Hz.

Outras informações sobre o mecanismo de oxidação da COL podem ser obtidas através do estudo da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, a quantidade de elétrons envolvida e a reversibilidade do processo redox. Para a obtenção desses dados, é necessário avaliar a variação do potencial de pico (E_p) em relação à f e $\log f$, como mostrado nas **Figuras 27 e 28**.

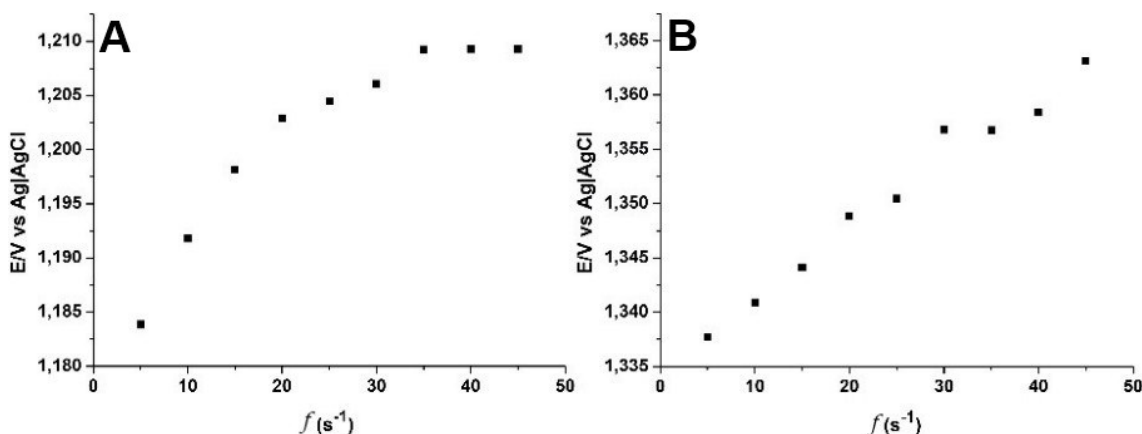


Figura 27. Relação E vs f para a corrente detectada nos potenciais de **(A)** +1,2 V e **(B)** +1,3V para COL 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato 0,1 mol L^{-1} , pH 9. Parâmetros otimizados de SWV: $\Delta E_s = 8$ mV, $a = 30$ mV e $f = 30$ Hz.

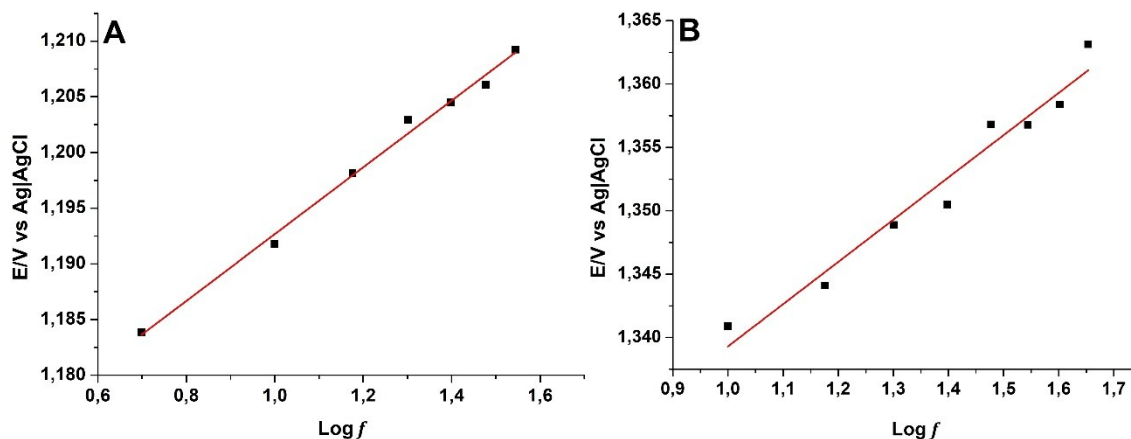


Figura 28. Relação E_p vs $\text{Log } f$ para a corrente detectada nos potenciais de **(A)** +1,2 V e **(B)** +1,3V para COL 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão borato 0,1 mol L^{-1} , pH 9. Parâmetros otimizados de SWV: $\Delta E_s = 8$ mV, $a = 30$ mV e $f = 30$ Hz.

Os gráficos da **Figura 27** mostram um deslocamento gradual do potencial de pico para valores mais positivos com o aumento do valor de frequência, dentro da faixa estudada. Tal deslocamento é característico de processos irreversíveis, como também evidenciado pelos voltamogramas da **Figura 22**. Além disso, os coeficientes angulares obtidos (0,0299 com $R^2=0,996$ e 0,0333 com $R^2=0,992$) a partir das linearizações apresentadas na **Figura 28** foram utilizadas para calcular o número de elétrons envolvidos nas reações de oxidação da COL, através da equação de Lovric (**Equação 4**) (Quentel *et al.*, 2007; Souza; Machado; Avaca, 2003b).

$$\frac{\partial E}{\partial \text{Log } f} = \frac{-2.3CT}{\alpha nF} \quad (4)$$

Onde C é a constante universal dos gases (8,314 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (298,15 K), α é o coeficiente de transferência eletrônica (0,5), n é o número de elétrons transferidos e F é a constante de Faraday (96485,3 C mol^{-1}). O valor de n foi calculado como igual a 4, tanto para o processo que ocorre em +1,2V quanto em +1,3V. Como demonstrado anteriormente, o número de prótons envolvidos é igual ao número de elétrons, o que está em concordância com dados da literatura (Bodoki *et al.*, 2015). O mecanismo proposto para o processo de oxidação da COL é apresentado na **Figura 29**.

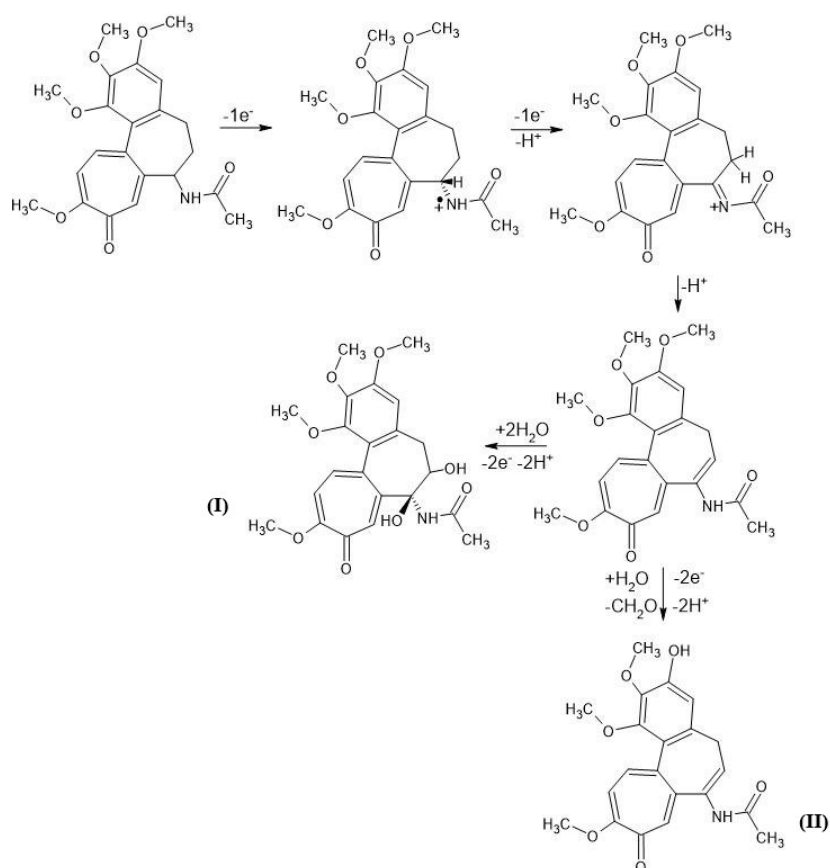


Figura 29. Mecanismo de oxidação proposto para a COL no eletrodo de trabalho impresso a partir do filamento composto por 40%CB e 60% PP.

É possível observar, no mecanismo proposto da **Figura 29**, que a oxidação da COL gera dois produtos diferentes: o produto **I**, um composto derivado 7-hidroxilado, e o composto **II**, um derivado O-desmetilado (Tateishi *et al.*, 1997). Ambos os produtos foram identificados a partir de experimentos eletroquímicos usando como eletrodo de trabalho o carbono vítreo, com posterior monitoramento por espectrometria de massas (Bodoki *et al.*, 2015).

Em meio básico, o composto **I** foi identificado em maior abundância, surgindo em potenciais maiores a + 1V vs Pd/H₂, enquanto o composto **II** foi identificado em menor abundância, formando-se em potenciais maiores a +1,2 V vs Pd/H₂. Portanto, com base nos resultados obtidos utilizando o eletrodo de 40%CB em 60% PP como eletrodo de trabalho, propomos que o produto da oxidação da COL detectado em +1,2 V vs Ag|AgCl (KCl sat) corresponde ao composto **I**, enquanto aquele observado em 1,3V vs Ag|AgCl (KCl sat) está relacionado ao o composto **II**.

Em seguida, estudos para determinação da faixa linear de trabalho para a COL foram realizados. A **Figura 30** apresenta os voltamogramas de SWV obtidos para soluções contendo concentrações crescentes de COL, enquanto a **Figura 31** mostra a relação entre as correntes de pico e as concentrações crescentes (2 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de COL.

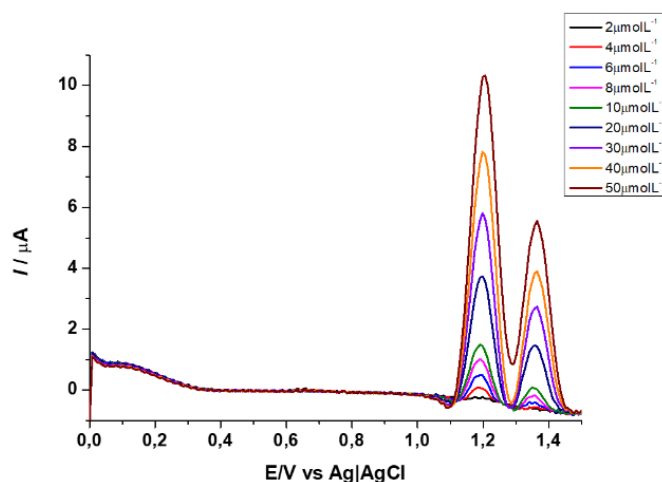


Figura 30. Voltamogramas obtidos por SWV para diferentes concentrações de COL (2,0 a 50,0 mg L^{-1}). Eletrólito suporte: tampão borato 0,1 mol L^{-1} , pH 9. Condições otimizadas da SWV: $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$, $a = 30 \text{ mV}$, $f = 30 \text{ Hz}$.

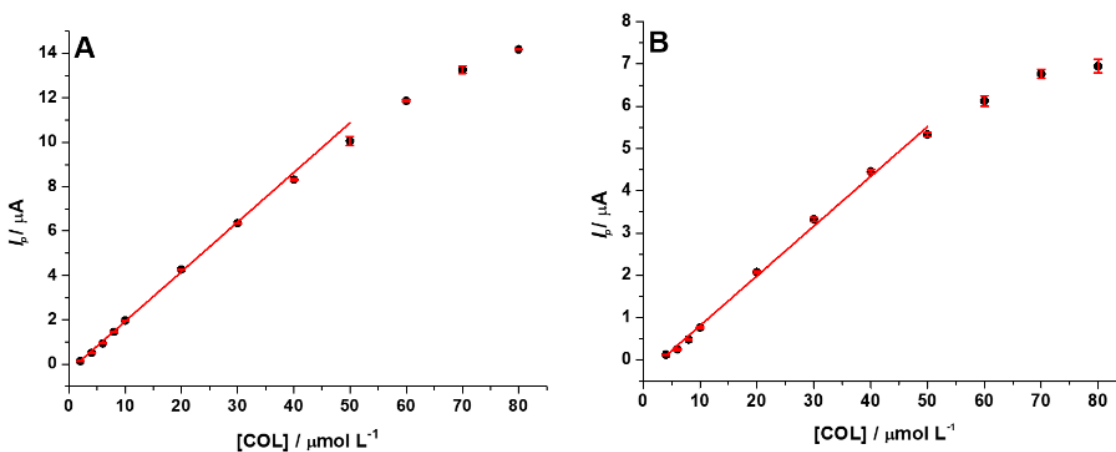


Figura 31. Relação entre a corrente de pico e concentrações crescentes de COL em +1,2 V (**A**) e +1,3 V (**B**). Eletrólito suporte: tampão borato 0,1 mol L^{-1} , pH 9. Condições otimizadas da SWV: $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$, $a = 30 \text{ mV}$, $f = 30 \text{ Hz}$.

Analisando a **Figura 31**, observa-se uma relação linear entre 2 a 50 mg L⁻¹ para o sinal por volta de 1,2 V (R²=0,998) e de 4 a 50 µmol L⁻¹ para o sinal próximo a 1,3 V (R²=0,996). Observa-se excelentes sensibilidades para a análise de COL, 0,2 µA/mg L⁻¹ em +1,2 V e 0,1 µA/mg L⁻¹ em +1,36 V. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para a COL foram calculados, **Tabela 5**, utilizando a **Equação 5** e **Equação 6**, respectivamente, usando o desvio padrão do sinal do branco tampão borato 0,12 mol L⁻¹ que foi de 0,000941 µA.

$$LD = 3 * \frac{\text{desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} \quad (5)$$

$$LQ = 10 * \frac{\text{desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} \quad (6)$$

Tabela 5. LD e LQ calculados para as curvas obtidas para solução padrão de COL.

	LD (µmol L ⁻¹)	LQ (µmol L ⁻¹)
1,2 V	0,01	0,04
1,3 V	0,03	0,09

Após determinar as faixas lineares entre as correntes de oxidação detectadas e concentração de COL, a precisão do método proposto foi avaliada em varreduras sucessivas (n=10) de soluções contendo 6 e 30 µmol L⁻¹ de COL em eletrólito tampão borato 0,1 mol L⁻¹ pH 9. As correntes detectadas nesse estudo são mostradas na **Figura 32** e o resultados obtidos de desvio padrão relativo (DPR) na **Tabela 6 e 7**. Os resultados obtidos apresentam DPR inferiores a 8% para todos os estudos o que demonstra que o método proposto apresenta precisão adequada para a determinação de COL.

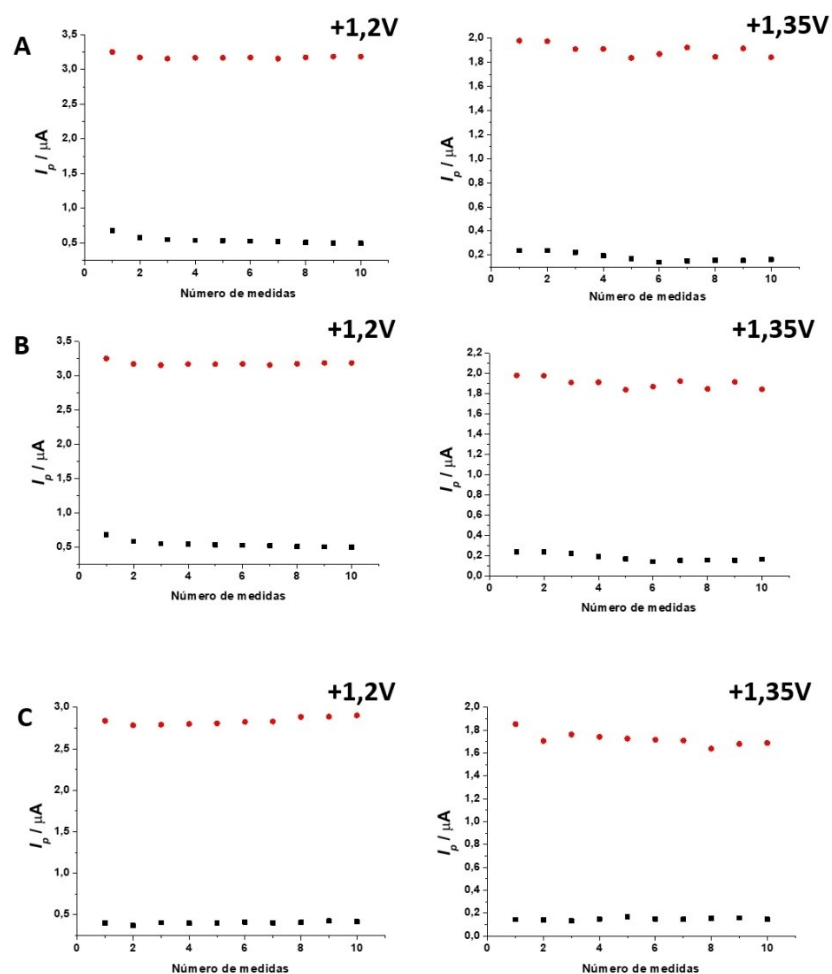


Figura 32. Relação corrente de pico e número de medidas obtidas para SWV em medidas repetidas ($n = 10$) de solução contendo 6 (■) e 30 (●) $\mu \text{mol L}^{-1}$ de COL para **(A)** eletrodo 1, **(B)** 2 e **(C)** 3. Eletrólito suporte: tampão borato 0,12 mol L^{-1} pH 9. Condições SWV otimizadas.

Tabela 6. Dados obtidos para medidas repetidas (n=10) para soluções contendo 6 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de COL para o sinal no potencial +1,2V.

+1,2V	Eletrodos	Concentração (μmolL^{-1})	I_p (μA)	DPR (%)
Intra eletrodos (n=3)	1	6	0,54 $\pm$ 0,01	3,0
		30	3,20 $\pm$ 0,03	1,0
	2	6	0,40 $\pm$ 0,01	3,5
		30	2,90 $\pm$ 0,04	1,5
	3	6	0,54 $\pm$ 0,026	4,8
		30	3,30 $\pm$ 0,06	1,8
Inter eletrodos	1,2 e 3	6	0,50 $\pm$ 0,08	1,6
		30	3,10 $\pm$ 0,23	7,4

Tabela 7. Dados obtidos para medidas repetidas (n=10) para soluções contendo 6 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de COL para o sinal no potencial +1,35V.

+1,35V	Eletrodos	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	I_p (μA)	DPR (%)
Intra eletrodos (n=3)	1	6	0,21 $\pm$ 0,11	0,5
		30	1,91 $\pm$ 0,05	2,7
	2	6	0,15 $\pm$ 0,01	6,6
		30	1,73 $\pm$ 0,06	3,3
	3	6	0,15 $\pm$ 0,01	1,0
		30	1,80 $\pm$ 0,04	2,4
Inter eletrodos	1,2 e 3	6	0,17 $\pm$ 0,03	0,2
		30	1,85 $\pm$ 0,10	5,4

Em seguida, foi realizado um estudo qualitativo para identificar possíveis interferentes na detecção de COL. A **Figura 33** mostra os voltamogramas obtidos a partir de soluções contendo arsênio, cafeína, glicose, cobre, chumbo e cromo, antes e após a adição de COL. Os resultados indicaram que, mesmo com uma concentração cinco vezes maior dos interferentes, o pico da COL pôde ser identificado na presença de arsênio, glicose, cobre e cromo. No entanto, a cafeína interferiu na detecção do segundo pico da COL, e o chumbo comprometeu completamente a identificação de ambos os picos.

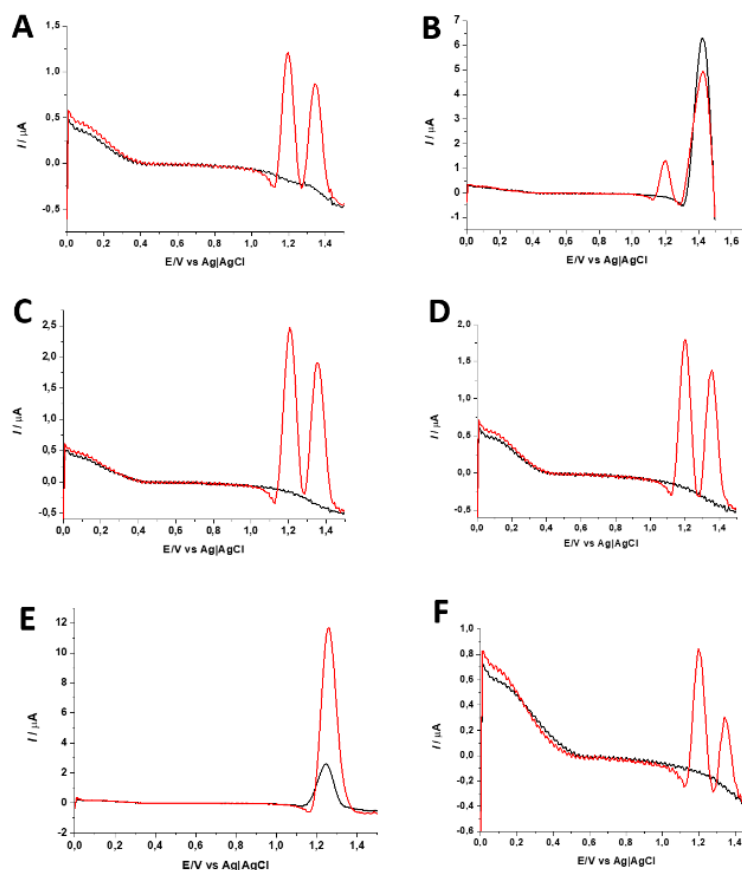


Figura 33. Voltamogramas SWV corrigidos pela linha de base obtidos para soluções de interferentes (50 mg L^{-1}) possivelmente presentes em amostras de águas antes (linha preta) e após (linha vermelha) o enriquecimento com 10 mg L^{-1} de COL. **(A)** arsênico; **(B)** cafeína; **(C)** glicose; **(D)** cobre; **(E)** chumbo e **(F)** cromo. Eletrodo de trabalho: 40%CB e 60%PP; eletrólito de suporte: tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Condições otimizadas de SWV.

A quantificação de COL foi realizada em amostras de água de torneira, garrafa e rio, utilizando o método de adição de padrão. Os resultados obtidos são mostrados nas **Figuras 34, 35 e 36** e resumidos na **Tabela 8**. Conforme os dados, para o sinal em $+1,2 \text{ V}$, a quantidade de COL recuperada foi de $98 \pm 5\%$ em água de torneira, $91 \pm 7\%$ em água de garrafa e $93 \pm 3\%$ em água de rio. Esses resultados demonstram que o método é satisfatório para a determinação de COL nessas amostras. No entanto, a determinação não foi possível para os sinais em $+1,35 \text{ V}$, uma vez que as recuperações ficaram abaixo de 80% , o que pode ter sido causado pela presença de interferentes.

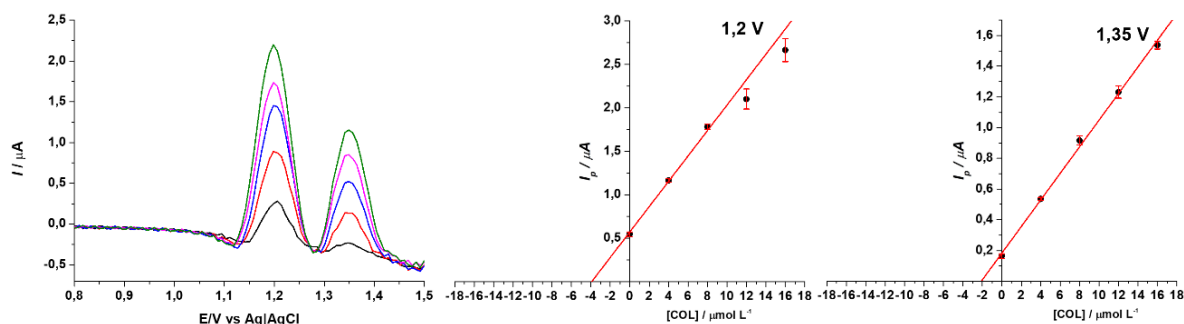


Figura 34. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de torneira enriquecidas diluídas (20 vezes) em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 com subsequentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a $20 \text{ } \mu\text{M}$), e as respectivas curvas de calibração para os sinais de +1,2 e +1,35 V. Condições otimizadas de SWV.

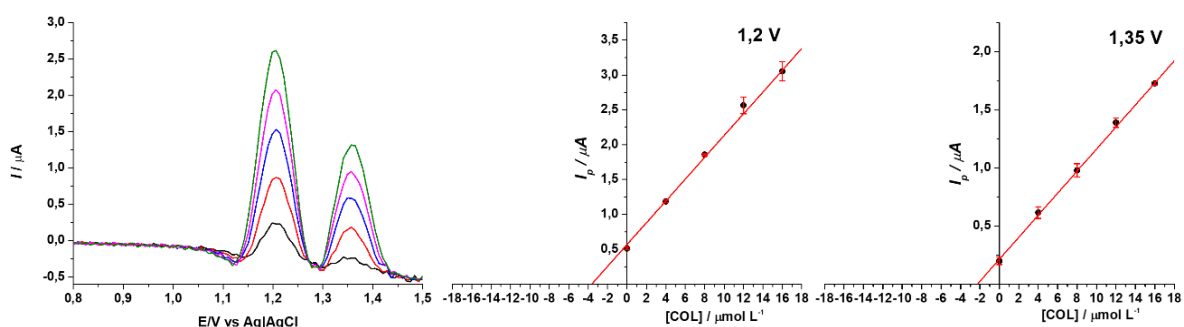


Figura 35. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de garrafa enriquecidas diluídas (20 vezes) em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 com subsequentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), e as respectivas curvas de calibração para os sinais de +1,2 e +1,35 V. Condições otimizadas de SWV.

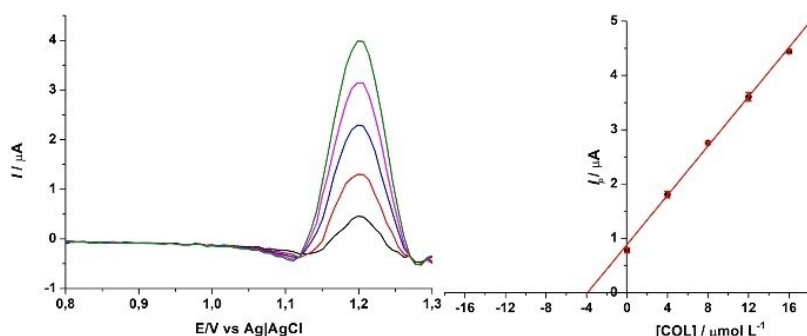


Figura 36. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de rio em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 com subsequentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), e a respectiva curva de calibração. Condições otimizadas de SWV.

Tabela 8. Dados obtidos das curvas de adição de padrão na determinação de COL em água de torneira, garrafa e rio.

Amostras	$E_p(V)$	R^2	Recuperação (%)
Água de torneira	+1,20	0,990	98±5
	+1,35	0,997	52±6
Água de garrafa	+1,20	0,993	91±7
	+1,35	0,999	57±10
Água de rio	+1,20	0,998	93±3

A **Tabela 9** mostra a comparação do método aqui descrito com os demais métodos citados na literatura para a determinação de COL, observa-se que dentre os métodos existentes o deste trabalho possui um baixo valor de LOD, este valor ($0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$) é um bom valor considerando que se trata de um eletrodo de trabalho impresso por FDM com a composição simples de CB e PP, sem nenhuma modificação superficial ou a presença de outros materiais condutores além do CB.

Tabela 9. Comparação do método com outros relatados na literatura.

Eletrodo	Técnica	Amostra	LOD/ μM	Reference
CuO/CNF/GCE/[Bim]FeCl ₄	DPV	farmacêutica/soro humano	0,002	(Afzali; Mostafavi; Shamspur, 2020)
MIM/GaAuNPs/GCE	DPV	farmacêutica/soro humano	0,005	(Bai <i>et al.</i> , 2018)
MWCNTs/CPE	DPV	farmacêutica	0,008	(Zhang <i>et al.</i> , 2013)
40%CB em PP	SWV	água de garrafa e de torneira	0,01	Este trabalho
GSPEs	DPV	farmacêutica	0,01	(BODOKI <i>et al.</i> , 2008)
MWCNTs/GCE	DPV	farmacêutica/urina	0,015	(Ören Varol; Anik, 2019)
BDD	FIA	farmacêutica/urina	0,02	(Moreira <i>et al.</i> , 2018)
PoPD/SWNTs/GCE	DPV	farmacêutica	0,03	(Zhang <i>et al.</i> , 2008)
SPE	BIA	farmacêutica	0,1	(De Jesus Guedes; Pio Dos Santos, 2018)
CB/PLA	DPV	farmacêutica/urina	0,1	(Filopoulou <i>et al.</i> , 2023)
GCE	DPV	farmacêutica	0,2	(Bodoki; Sândulescu; Roman, 2007)
BDD	DPV	farmacêutica	0,3	(Stanković <i>et al.</i> , 2017)

Legenda: **GSPEs:** Eletrodos serigrafados à base de grafite; **CB:** Carbon black; **PP:** Polipropileno; **SPE:** Eletrodo serigrafado; **GCE:** Eletrodo de carbono vítreo; **PoPD/SWNTs/GCE:** Eletrodo de carbono vítreo modificado com poli(o-fenilenodiamina)/nanotubos de carbono de parede simples modificados; **CPE:** Eletrodo de pasta de carbono; **MWCNTs:** Nanotubos de carbono com paredes múltiplas; **MIM/GaAuNPs/GCE:** Materiais compostos por nanopartículas de grafeno e ouro e eletrodos de carbono vítreo modificados com membrana molecularmente impressa; **PLA:** ácido polilático; **BDD:** Diamante Dopado com Boro; **CuO:** Nanopartículas de óxido de cobre; **CNF:** Compósito de nanofibra de carbono; **[Bim]FeCl₄:** tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazólio; **DPV:** Voltametria de pulso diferencial; **FIA:** Análise por injeção em fluxo; **SWV:** Voltametria de onda quadrada; **BIA:** Análise por injeção em batelada.

7.6 Aplicação da microcélula desenvolvida

Após o desenvolvimento do método o mesmo foi aplicado utilizando a microcélula desenvolvida na primeira parte deste trabalho, inicialmente foram realizados estudos para determinação da faixa linear de trabalho para a COL, desta vez o estudo foi realizado focando somente no primeiro pico da COL, por volta de +1,2V. A **Figura 37A** e **B** apresentam, respectivamente, os voltamogramas de SWV obtidos nas faixas lineares e a relação entre as correntes de pico obtidas a partir de soluções de concentrações crescentes (2 a 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de COL.

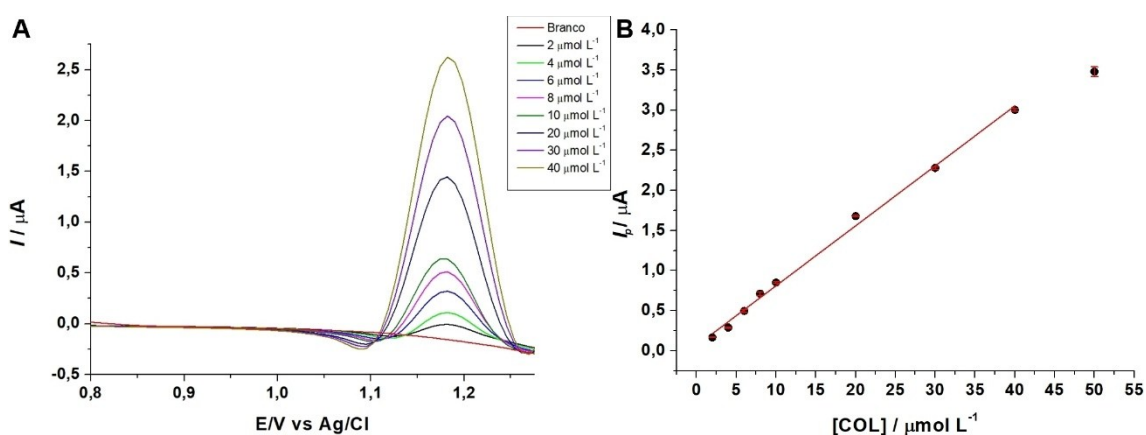


Figura 37. (A) Voltamogramas obtidos nas faixas lineares de COL (2 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando a microcélula. **(B)** Relação entre a corrente de pico e concentração crescentes de COL em +1,2 V. Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.

Analisando a **Figura 37B**, observa-se uma relação linear entre 2 a 40 mg L^{-1} para o sinal por volta de +1,2 V ($R^2=0,996$) e de 2 a 40 mg L^{-1} . Foi obtida uma sensibilidade para a análise de COL de 0,06 $\mu\text{A}/\text{mg L}^{-1}$. O LD e LQ para a COL foram de 0,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,24 $\mu\text{mol L}^{-1}$, calculados de acordo com a **Equação 5** e **Equação 6**, respectivamente. Os resultados evidenciaram a não necessidade de se realizar uma nova otimização dos parâmetros de SWV, apesar da diminuição da área do eletrodo de trabalho disponível causada pela célula eletroquímica.

Em seguida, a quantificação de COL foi realizada em amostras de água de torneira, garrafa e rio, utilizando o método de adição de padrão e a microcélula desenvolvida. Os resultados obtidos são mostrados nas **Figuras 38, 39 e 40**. Conforme os dados, a quantidade de COL recuperada foi de $96 \pm 10\%$ em água de torneira, $108 \pm 11\%$ em água de garrafa e $92 \pm 12\%$ em água de rio. Esses resultados demonstram que o método utilizando a microcélula desenvolvida é satisfatório para a determinação de COL nessas amostras.

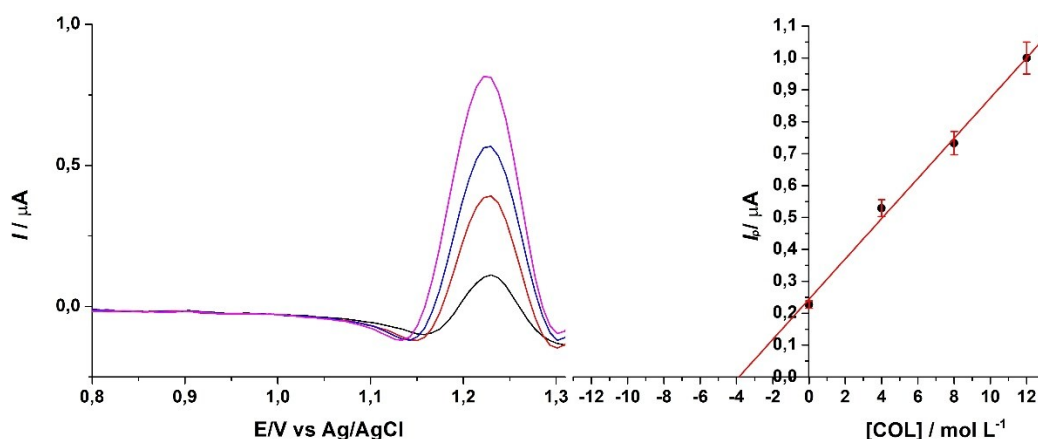


Figura 38. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de torneira em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 com subseqüentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a $16 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), e a respectiva curva de calibração, $R^2=0,993$. Condições otimizadas de SWV.

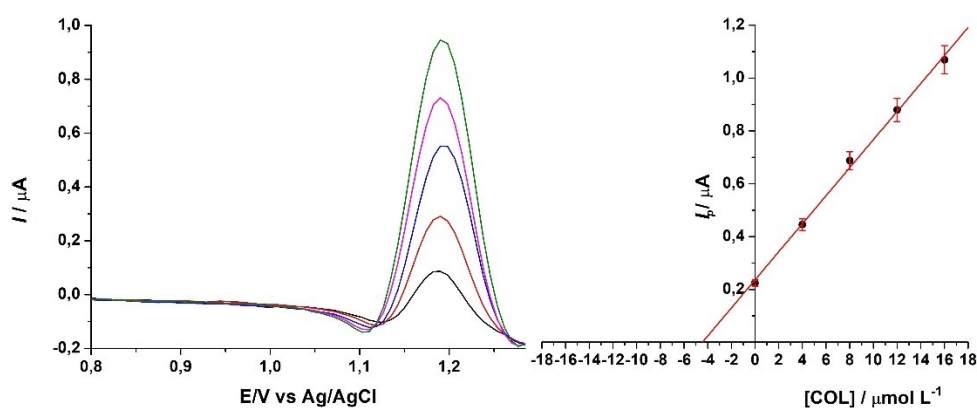


Figura 39. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de garrafa em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 com subseqüentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), e a respectiva curva de calibração, $R^2=0,997$. Condições otimizadas de SWV.

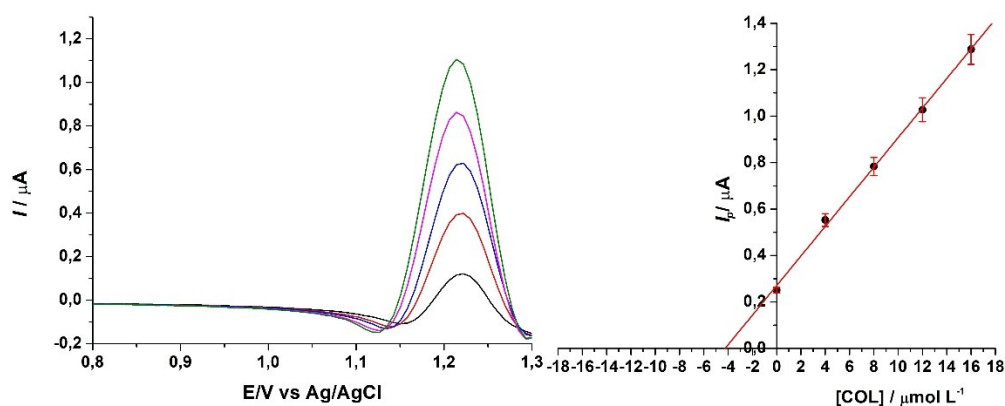


Figura 40. Voltamogramas de SWV obtidos para amostras de água de rio em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 com subsequentes adições de soluções padrão de colchicina (4 a $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), e a respectiva curva de calibração, $R^2=0,997$. Condições otimizadas de SWV.

7.7 Aplicação do tratamento amostral SPE

Com o objetivo de aprimorar a sensibilidade do método eletroanalítico, uma etapa de pré-concentração da COL foi adicionada antes da análise eletroquímica. Essa etapa foi realizada utilizando a extração em fase sólida, um método que não só concentra o analito, mas também ajuda a remover interferentes da matriz da amostra, o que é especialmente útil em amostras complexas como a água de rio.

Para avaliar a eficácia dessa técnica, amostras de água de rio (uma pura e outra com COL adicionada) foram submetidas ao processo de extração. O material resultante da extração (o eluído) foi então analisado pelo método eletroanalítico, utilizando uma curva de calibração externa para quantificação. Os resultados dessa análise estão apresentados nos voltamogramas da **Figura 41** e na curva de calibração da **Figura 42**.

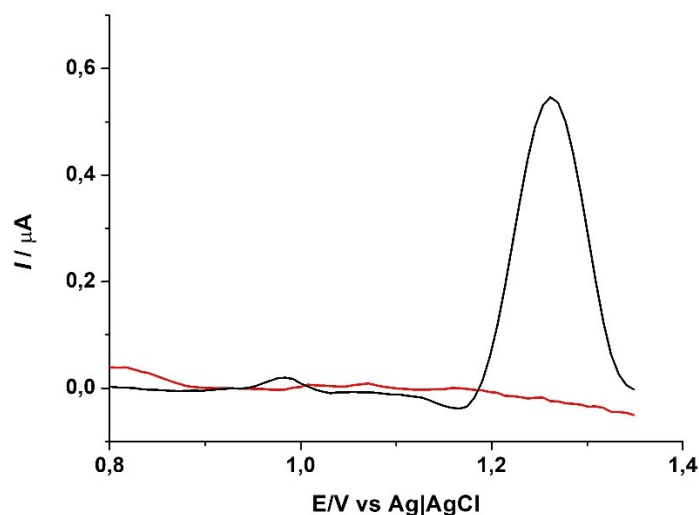


Figura 41. Voltamogramas para os eluídos dos procedimentos de extração, água de rio pura (linha vermelha) e água de rio com COL (linha preta). Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.

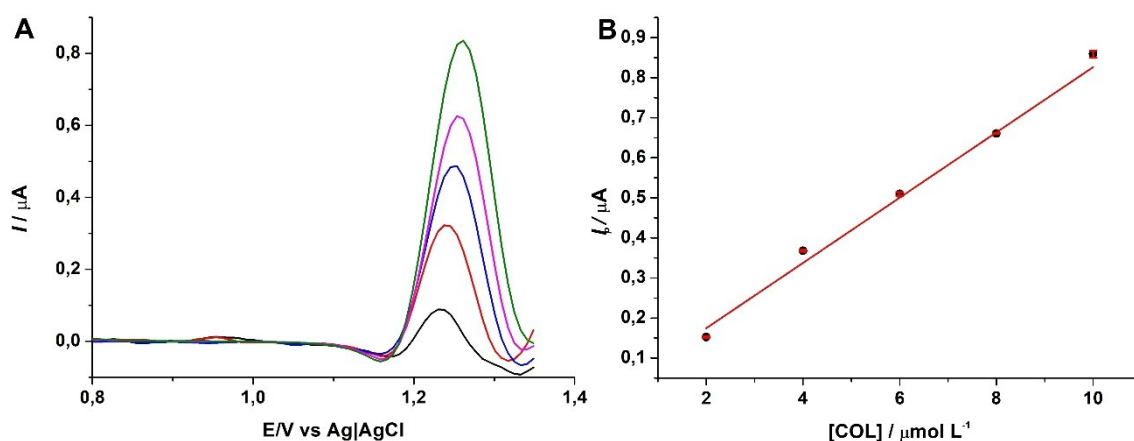


Figura 42. (A) Voltamogramas obtidos para o padrão de COL (2 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$). **(B)** Curva de calibração obtida, $R^2=0,997$. Eletrólito suporte: Tampão Borato, condições otimizadas da SWV.

A concentração original na amostra de rio foi de $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$, mas, após a pré-concentração, a concentração medida na amostra enriquecida foi de $6,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ (a qual foi diluída 5 vezes antes da análise). Portanto, nas amostras de água de rio, o método alcançou um fator de pré-concentração de aproximadamente 130. Isso significa que a concentração de COL na amostra final, após a pré-concentração, foi cerca de 130 vezes maior do que a concentração original. Esse resultado é significativo, pois mostra que o processo de extração foi altamente eficiente em isolar e concentrar a COL.

Esse aumento substancial na concentração é fundamental para a análise de substâncias presentes em quantidades muito pequenas, pois permite que o método eletroanalítico consiga detectar e quantificar a COL de forma precisa, mesmo quando a concentração original é muito baixa.

8.0 Conclusão

Este estudo descreve a primeira produção e otimização de um filamento de PP condutor, utilizando 40% de CB, sem a necessidade de plastificantes. A adição do CB conferiu propriedades elétricas ao filamento, mantendo sua flexibilidade e permitindo a impressão de alta qualidade através da impressão 3D FDM.

Os eletrodos produzidos demonstraram alta resistência a solventes orgânicos (acetonitrila, dimetilformamida e diclorometano), superando materiais comerciais e de laboratório citados na literatura. O método analítico apresentou um valor de LD igual a 10 nmol L^{-1} e recuperações acima de 90%, enquanto o método de pré-concentração apresentou um fator de 130. Isso comprova a eficiência do método em tornar a análise do COL em água de rio mais sensível e confiável.

Em resumo, o material e o método analítico apresentados aqui são uma solução promissora para análises ambientais. Eles também abrem caminho para o desenvolvimento de análises eletroquímicas em meios não aquosos, usando eletrodos impressos com a tecnologia FDM.

9.0 Produtos gerados durante o desenvolvimento da tese

O trabalho desenvolvido para a tese resultou na publicação de dois artigos científicos, ambos em revistas de alto impacto e com classificação Qualis A1. Esses artigos exploram as inovações da manufatura aditiva para o avanço da eletroanalítica.



Electrochemical platform produced by 3D printing for analysis of small volumes using different electrode materials

David L.O. Ramos^a, Lucas V. de Faria^a, Diego A.C. Alves^b, Rodrigo A.A. Muñoz^a,
Wallans T.P. dos Santos^c, Eduardo M. Richter^{a,*}

^a Institute of Chemistry, Federal University of Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

^b Faculty of Mechanical Engineering, Federal University of Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

^c Department of Pharmacy, Federal University of the Jequitinhonha and Mucuri Valleys, 39100-000, Diamantina, Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Handling Editor: J.-M. Kauffmann

Keywords:
Disposable devices
Fused deposition modeling
On-site monitoring
Portability
Screen-printed electrodes
Sensors

ABSTRACT

Fused deposition modeling (FDM) 3D printing is a promising additive manufacturing technique to produce low-cost disposable electrochemical devices. However, the print of devices like well-known screen-printed electrodes (all electrodes on the same device) is difficult using the available technology (few materials available for production of working electrodes). In this paper we present a procedure to produce disposable and robust electrochemical devices by FDM 3D printing that allows reproducible analysis of small volumes (50–2000 µL). The device consists of just two printed parts that allow easy coupling of different conductive materials for using as disposable or non-disposable working electrodes with reproducible geometric area. Printed counter and pseudo-reference electrodes can also be easily fitted into the microcell. Moreover, conventional counter (platinum wire) and mini reference electrodes can also be used. As a proof of concept, paracetamol, cocaine and uric acid were used as model analytes using different materials as working electrodes. Linear calibration curves ($r > 0.99$) with similar slopes ($0.29 \pm 0.01 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{RSD} = 3.4\%$) were obtained by square wave voltammetry (SWV) using a complete printed system and different volumes of standard solutions of paracetamol (50, 100, and 200 µL). For uric acid, a linear range of $10\text{--}125 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($r > 0.99$), was obtained using differential pulse voltammetry as the electrochemical technique and a disposable laser-induced graphene base as the working electrode. With the coupling of boron-doped diamond working electrode, screening tests were successfully performed in seized cocaine samples with selective detection of cocaine in the presence of its most common adulterants. The production cost per unit of a complete electrochemical system is around US 5.00. In large-scale production, only the working electrode needs to be replaced while the microcell and counter/pseudo reference electrodes do not need to be discarded.

1. Introduction

The production and prototyping of electrochemical sensors, cells or complete analytical systems by the 3D printing technology using fused deposition modeling (FDM) technique has been exponentially explored during the last years [1–13]. There are some advantages in using this manufacturing technique for the production of electrochemical devices, such as the ease of manufacturing of complex three-dimensional structures, the absence of the need for special tools such as molds, fast production, less waste generation and, rapid prototyping. Therefore, these features greatly accelerate the project lifecycle (design, test, improvement, redesign), which would otherwise require a few months to

complete [14–16].

However, the use of the 3D printing technique to the production of electrochemical devices still has some limitations, such as the necessity of manual finishing services before use (removal of the support material and/or need of polishing) [15,16], which in the case of electrochemical cells can result in leaks or poor reproducibility [1,2,8]. Some electrochemical cells produced by 3D printing already mentioned in the literature have limitations that could be improved [8], such as the inability to use different types of working electrodes [5,7,9–12,17], the demand for a printer with two extruders (more difficult to use) [11], the need for large volumes of solution [1–3,6,11] and the necessity of use of clamps to support the cell [9,13]. The use of printers with two extruders

* Corresponding author.

E-mail address: emrichter@ufu.br (E.M. Richter).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124832>

Received 30 March 2023; Received in revised form 13 June 2023; Accepted 16 June 2023

Available online 17 June 2023

0039-9140/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Conductive Polypropylene Additive Manufacturing Feedstock: Application to Aqueous Electroanalysis and Unlocking Nonaqueous Electrochemistry and Electrosynthesis

David L. O. Ramos, Robert D. Crapnell, Ridho Asra, Elena Bernalte, Ana Oliveira, Rodrigo A. A. Muñoz, Eduardo M. Richter, Alan M. Jones,* and Craig E. Banks*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c12967>



Read Online

ACCESS |

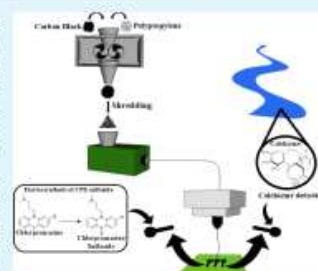
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Additive manufacturing electrochemistry is an ever-expanding field; however, it is limited to aqueous environments due to the conductive filaments currently available. Herein, the production of a conductive poly(propylene) filament, which unlocks the door to organic electrochemistry and electrosynthesis, is reported. A filament with 40 wt % carbon black possessed enhanced thermal stability, excellent low-temperature flexibility, and high conductivity. The filament produced highly reproducible additive manufactured electrodes that were electrochemically characterized, showing a k^0 of $2.00 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. This material was then applied to three separate electrochemical applications. First, the electroanalytical sensing of colchicine within environmental waters, where a limit of detection of 10 nM was achieved before being applied to tap, bottled, and river water. Second, the electrodes were stable in organic solvents for 100 cyclic voltammograms and 15 days. Finally, these were applied toward an electrosynthetic reaction of chlorpromazine, where the electrodes were stable for 24-h experiments, outperforming a glassy carbon electrode, and were able to be reused while maintaining a good electrochemical performance. This material can revolutionize the field of additive manufacturing electrochemistry and expand research into a variety of new fields.

KEYWORDS: additive manufacturing, electroanalysis, organic electrochemistry, electrosynthesis, chlorpromazine



INTRODUCTION

Additive manufacturing (also known as 3D printing) as a technology has been around for decades, with the first working machine being created by Charles W. Hull in 1984. With the ever-improving development of technology and lowering of prices, this manufacturing technique has exploded into various applications in recent years.¹ One additive manufacturing technology that has seen significant uptake due to its low cost of entry is Fused Filament Fabrication (FFF, also known as Fused Deposition Modeling or FDM). This functions through the deposition of thermoplastic material in consecutive, thin-layered cross sections to produce a final 3-dimensional object. This form of manufacturing has allowed users to produce bespoke and complex part geometries with high degrees of customizability, low production run times and costs, and significantly lower waste production. Coupling these advantages to the global connectivity of additive manufacturing, whereby files can be designed and sent anywhere in the world for production, and the low cost of FFF printers and filament types, it is no wonder that it is becoming a staple technique within research environments.

One such research environment is within electrochemical laboratories, where, through the availability of inexpensive

nonconductive and conductive filament, FFF has been used to create bespoke cells and accessories,² equipment,³ and of course working electrodes.⁴ The only commercially available conductive filaments used in the literature for FFF printing all utilize poly(lactic acid) (PLA) as the base polymer, with carbon nanomaterials incorporated to induce conductivity. Although various efforts have been made to improve the performance of additive-manufactured electrodes printed from the commercially available conductive filament such as "activation,"^{5,6} which essentially removes surface polymer, changing the printing parameters,^{7–10} and surface modification,^{11,12} they remain substantially below the levels required to be competitive commercially. As such, research groups have recently taken to producing their own bespoke conductive filaments, allowing them to significantly increase the conductivities.¹³ While using PLA, or in many cases recycled

Received: August 2, 2024

Revised: September 23, 2024

Accepted: September 24, 2024

10.0 Referências

AFZALI, M.; MOSTAFAVI, A.; SHAMSPUR, T. Sensitive detection of colchicine at a glassy carbon electrode modified with magnetic ionic liquid/CuO nanoparticles/carbon nanofibers in pharmaceutical and plasma samples. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 1753–1764, 2020. ISSN: 1735-207X. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01894-2>.

AGRAWAAL, H.; THOMPSON, J. E. Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry. **Talanta Open**, [s. l.], v. 3, p. 100036, 2021. ISSN: 26668319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100036>.

ALVES, A. O. *et al.* 3D-printed carbon black/polylactic acid electrode modified with silver particles: a powerful alternative and cost-effective sensor for nitrate sensing in real water samples. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 1217–1225, 2025. ISSN: 1432-8488. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05919-1>.

AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 2740–2755, 2016. ISSN: 0306-0012. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>.

ARANTES, I. V. S. *et al.* Mixed Graphite/Carbon Black Recycled PLA Conductive Additive Manufacturing Filament for the Electrochemical Detection of Oxalate. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 95, n. 40, p. 15086–15093, 2023. ISSN: 0003-2700. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c03193>.

ARAÚJO, G. T. S. *et al.* Simple graphite/PVC ink-designed paper-based electrodes integrated with a 3D-printed electrochemical device for affordable analyses. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 192, n. 3, p. 191, 2025. ISSN: 0026-3672. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-025-07041-z>.

AUGUSTO, K. K. L. *et al.* Optimised graphite/carbon black loading of recycled PLA for the production of low-cost conductive filament and its application to the detection of β -estradiol in environmental samples. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 191, n. 7, p. 375, 2024 a. ISSN: 0026-3672. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06445-7>.

AUGUSTO, K. K. L. *et al.* Optimised graphite/carbon black loading of recycled PLA for the production of low-cost conductive filament and its application to the detection of β -estradiol in environmental samples. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 191, n. 7, p. 375, 2024 b. ISSN: 0026-3672. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06445-7>.

BAHNINI, I. *et al.* Additive manufacturing technology: the status, applications, and prospects. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 97, n. 1–4, p. 147–161, 2018. ISSN: 0268-3768. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-018-1932-y>.

BAI, H. *et al.* Graphene@AuNPs modified molecularly imprinted electrochemical sensor for the determination of colchicine in pharmaceuticals and serum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 816, p. 7–13, 2018. ISSN: 15726657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.061>.

BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R. . **Electrochemical methods : fundamentals and applications**. [s. l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2001. 833 p. ISBN: 0471043729.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 172–175, 2001. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000200003>.

BERTOLINO, M. *et al.* Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 40, p. 101944, 2021. ISSN: 22148604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101944>.

BIAN, B. *et al.* 3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell. **Nano Energy**, [s. l.], v. 44, p. 174–180, 2018. ISSN: 22112855. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.070>.

BLUME, R. *et al.* Characterizing Graphitic Carbon with X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 7, n. 18, p. 2871–2881, 2015. ISSN: 1867-3880. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500344>.

BOANE, A. A. *et al.* Indirect determination of trace concentrations of amoxicillin in environmental samples using a low-cost, disposable additively manufactured sensor. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 526, p. 146175, 2025. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146175>.

BODOKI, E. *et al.* Electrochemical behavior of colchicine using graphite-based screen-printed electrodes. **Talanta**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 288–294, 2008. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.048>.

BODOKI, E.; SĂNDULESCU, R.; ROMAN, L. Method validation in quantitative electrochemical analysis of colchicine using glassy carbon electrode. **Open Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 766–778, 2007. ISSN: 2391-5420. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0034-8>.

BOTELHO, É. D. *et al.* Chemical Profiling of Cocaine Seized by Brazilian Federal Police in 2009-2012: Major Components. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], 2014. ISSN: 0103-5053. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140008>.

BOUNEGRU, A. V. *et al.* Electrochemical Sensors and Biosensors for the Detection of Pharmaceutical Contaminants in Natural Waters—A Comprehensive Review. **Chemosensors**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 65, 2025. ISSN: 2227-9040. DOI: <https://doi.org/10.3390/chemosensors13020065>.

BRUM, R. R. D. *et al.* 3D-printed electrochemical sensor based on graphite-alumina composites: A sensitive and reusable platform for self-sampling and detection of 2,4,6-trinitrotoluene residues in environmental and forensic applications. **Talanta Open**, [s. l.], v. 11, p. 100441, 2025. ISSN: 26668319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2025.100441>.

CALDAS, N. M. *et al.* Lab-created conductive filament based on nickel and graphite particles: An attractive material for the additive manufacture of enhanced electrochemical sensors for non-enzymatic and selective glucose sensing. **Talanta**, [s. l.], v. 287, p. 127686, 2025. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.127686>.

CALDAS, S. S. *et al.* Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1604–1617, 2011. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000900021>.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; PRIMEL, E. G. Validation of a method using solid phase extraction and liquid chromatography for the determination of pesticide residues in groundwaters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 125–132, 2009. ISSN: 0103-5053. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000100020>.

CALIGNANO, F. *et al.* Overview on Additive Manufacturing Technologies. **Proceedings of the IEEE**, [s. l.], v. 105, n. 4, p. 593–612, 2017. ISSN: 0018-9219. DOI: <https://doi.org/10.1109/JPROC.2016.2625098>.

CAMARGO, J. R. *et al.* Conductive recycled PETg additive manufacturing filament for sterilisable electroanalytical healthcare sensors. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 39, p. 102285, 2024. ISSN: 23529407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102285>.

CAMARGO, J. R. *et al.* Development of New Simple Compositions of Silver Inks for the Preparation of Pseudo-Reference Electrodes. **Biosensors**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 761, 2022. ISSN: 2079-6374. DOI: <https://doi.org/10.3390/bios12090761>.

CÂNDIDO, T. C. de O. *et al.* **3D-Printed Electrochemical Sensors: A Comprehensive Review of Clinical Analysis Applications**. **Analytica** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. (4) ISSN: 26734532. DOI: <https://doi.org/10.3390/analytica5040037>.

CARDOSO, R. M. *et al.* 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1033, p. 49–57, 2018. ISSN: 00032670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>.

CARDOSO, R. M. *et al.* Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1118, p. 73–91, 2020. ISSN: 00032670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>.

CARR, C. N. *et al.* A importância da plataforma de monitoramento da qualidade da água: um estudo de caso do painel de balneabilidade de mosqueiro. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. e8598, 2025. ISSN: 1696-8352. DOI: <https://doi.org/10.55905/oelv23n1-069>.

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**, [s. l.], v. 1130, p. 126–136, 2020. ISSN: 00032670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.033>.

COSTA, W. R. P. *et al.* Affordable equipment to fabricate laser-induced graphene electrodes for portable electrochemical sensing. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 189, n. 5, p. 185, 2022. ISSN: 0026-3672. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05294-6>.

CRAPNELL, R. D. *et al.* Additive manufacturing electrochemistry: An overview of producing bespoke conductive additive manufacturing filaments. **Materials Today**, [s. l.], v. 71, p. 73–90, 2023 a. ISSN: 13697021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.11.002>.

CRAPNELL, R. D. *et al.* All-in-One Single-Print Additively Manufactured Electroanalytical Sensing Platforms. **ACS Measurement Science Au**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 167–176, 2022. ISSN: 2694-250X. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00046>.

CRAPNELL, R. D. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes/carbon black/rPLA for high-performance conductive additive manufacturing filament and the simultaneous detection of acetaminophen and phenylephrine. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 191, n. 2, p. 96, 2024 a. ISSN: 0026-3672. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-023-06175-2>.

CRAPNELL, R. D. *et al.* Recycled PETg embedded with graphene, multi-walled carbon nanotubes and carbon black for high-performance conductive additive manufacturing feedstock. **RSC Advances**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 8108–8115, 2024 b. ISSN: 2046-2069. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3RA08524D>.

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**, [s. l.], v. 25, n. 14, p. 5591–5600, 2023 b. ISSN: 1463-9262. DOI: <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**, [s. l.], v. 25, n. 14, p. 5591–5600, 2023 c. ISSN: 1463-9262. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3GC01700A>.

DAVE, H. K.; DAVIM, J. P. **Fused Deposition Modeling Based 3D Printing: Materials Forming, Machining and Tribology**. 1. ed., Cham: Springer Nature, 2021. 1–517 p. Disponível em: <http://www.springer.com/series/11181>.

DE FARIA, L. V. *et al.* Novel disposable and portable 3D-printed electrochemical apparatus for fast and selective screening of 25E-NBOH in forensic samples. **Talanta**, [s. l.], v. 269, p. 125476, 2024. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125476>.

DE OLIVEIRA, F. M.; DE MELO, E. I.; DA SILVA, R. A. B. A versatile user-friendly electrochemical cell with three 3D-pen-printed electrodes in a tiny micropipette tip. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 360, p. 131650, 2022. ISSN: 09254005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131650>.

DE JESUS GUEDES, T.; PIO DOS SANTOS, W. T. Fast and Simple Electrochemical Analysis Kit for Quality Control of Narrow Therapeutic Index Drugs. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 1740–1749, 2018. ISSN: 1040-0397. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.201800108>.

DI-OLIVEIRA, M. *et al.* Sequential cyclic-square-wave voltammetric determination of sulfanilamide and ciprofloxacin in environment water samples using a 3D-printed electrochemical device. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 481, p. 143945, 2024. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143945>.

DUARTE, L. C. *et al.* 3D printing of compact electrochemical cell for sequential analysis of steroid hormones. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 364, p. 131850, 2022. ISSN: 09254005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131850>.

DUARTE, L. C. *et al.* 3D printing of microfluidic devices with embedded sensing electrodes for generating and measuring the size of microdroplets based on contactless conductivity detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 251, p. 427–432, 2017. ISSN: 09254005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.011>.

ELSHIWY, K. *et al.* The role of colchicine in the management of COVID-19: a Meta-analysis. **BMC Pulmonary Medicine**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 190, 2024. ISSN: 1471-2466. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12890-024-03001-0>.

EROKHIN, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Revealing interactions of layered polymeric materials at solid-liquid interface for building solvent compatibility charts for 3D printing applications. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 20177, 2019. ISSN: 2045-2322. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56350-w>.

ESMIZADEH, E.; TZOGANAKIS, C.; MEKONNEN, T. H. Degradation Behavior of Polypropylene during Reprocessing and Its Biocomposites: Thermal and Oxidative Degradation Kinetics. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 1627, 2020. ISSN: 2073-4360. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12081627>.

FATIBELLO-FILHO, O. *et al.* **Eletroanálises Aspectos Teóricos e Práticos**. São Carlos: EdUFSCar, 2022. 1–504 p.

FERNANDES-JUNIOR, W. S. *et al.* A miniaturized additive-manufactured carbon black/PLA electrochemical sensor for pharmaceuticals detection. **Talanta**, [s. l.], v. 275, p. 126154, 2024 a. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126154>.

FERNANDES-JUNIOR, W. S. *et al.* A miniaturized additive-manufactured carbon black/PLA electrochemical sensor for pharmaceuticals detection. **Talanta**, [s. l.], v. 275, p. 126154, 2024 b. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126154>.

FERREIRA, B. L. *et al.* Diclofenac, ibuprofen, and paracetamol biodegradation: overconsumed non-steroidal anti-inflammatories drugs at COVID-19 pandemic. **Frontiers in Microbiology**, [s. l.], v. 14, 2023. ISSN: 1664-302X. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1207664>.

FERREIRA, B. *et al.* Low-cost conductive polypropylene for electroanalysis in organic solvents using additively manufactured electrodes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 515, p. 145680, 2025. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145680>.

FERREIRA, P. A. *et al.* Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1169, p. 338568, 2021. ISSN: 00032670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338568>.

FILOPOULOU, M. *et al.* Electrochemical Determination of the Drug Colchicine in Pharmaceutical and Biological Samples Using a 3D-Printed Device. **Molecules**, [s. l.], v. 28, n. 14, p. 5539, 2023. ISSN: 1420-3049. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28145539>.

FLORES-IWASAKI, M. *et al.* Internet of Things (IoT) Sensors for Water Quality Monitoring in Aquaculture Systems: A Systematic Review and Bibliometric Analysis. **AgriEngineering**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 78, 2025. ISSN: 2624-7402. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriengineering7030078>.

FREITAS, J. M. *et al.* A portable electrochemical method for cocaine quantification and rapid screening of common adulterants in seized samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 243, p. 557–565, 2017. ISSN: 09254005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.024>.

GENGENBACH, T. R. *et al.* Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [s. l.], v. 39, n. 1, 2021. ISSN: 0734-2101. DOI: <https://doi.org/10.1116/6.0000682>.

GONÇALVES, J. *et al.* Electrically Conductive Polyetheretherketone Nanocomposite Filaments: From Production to Fused Deposition Modeling. **Polymers**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 925, 2018. ISSN: 2073-4360. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10080925>.

GRAZIOSI, S. *et al.* A vision for sustainable additive manufacturing. **Nature Sustainability**, [s. l.], 2024. ISSN: 2398-9629. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41893-024-01313-x>.

GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. The same chemical state of carbon gives rise to two peaks in X-ray photoelectron spectroscopy. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 11195, 2021. ISSN: 2045-2322. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90780-9>.

GUO, J. *et al.* Conductivity and mechanical properties of carbon black-reinforced poly(lactic acid) (PLA/CB) composites. **Iranian Polymer Journal**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 1251–1262, 2021. ISSN: 1026-1265. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00973-2>.

GWENZI, W. *et al.* Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 636, p. 299–313, 2018. ISSN: 00489697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>.

HASSAN, M. H.; KHAN, R.; ANDREESCU, S. Advances in electrochemical detection methods for measuring contaminants of emerging concerns. **Electrochemical Science Advances**, [s. l.], v. 2, n. 6, 2022. ISSN: 2698-5977. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202100184>.

HERCEGOVÁ, A.; DÖMÖTÖROVÁ, M.; MATISOVÁ, E. Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1153, n. 1–2, p. 54–73, 2007. ISSN: 00219673. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.008>.

HUNG, I. F. N. *et al.* Fatal Interaction between Clarithromycin and Colchicine in Patients with Renal Insufficiency: A Retrospective Study. **Clinical Infectious Diseases**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 291–300, 2005. ISSN: 1058-4838. DOI: <https://doi.org/10.1086/431592>.

HUTTON, L. A. *et al.* Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 85, n. 15, p. 7230–7240, 2013. ISSN: 0003-2700. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac401042t>.

ISO/ASTM 52900:2021. **ISO/ASTM 52900:2021 Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary**. Geneva. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/74514.html#lifecycle>. Acesso em: 11 jun. 2025.

Jl, X. *et al.* Synthetic Antioxidants as Contaminants of Emerging Concern in Indoor Environments: Knowns and Unknowns. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 57, n. 51, p. 21550–21557, 2023. ISSN: 0013-936X. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c06487>.

JOÃO, A. F. *et al.* 3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 876, p. 114701, 2020. ISSN: 15726657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114701>.

JOÃO, A. F. *et al.* 3D-printed carbon black/polylactic acid electrochemical sensor combined with batch injection analysis: A cost-effective and portable tool for naproxen sensing. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 180, p. 107565, 2022. ISSN: 0026265X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107565>.

KATSELI, V.; ECONOMOU, A.; KOKKINOS, C. A novel all-3D-printed cell-on-a-chip device as a useful electroanalytical tool: Application to the simultaneous voltammetric determination of caffeine and paracetamol. **Talanta**, [s. l.], v. 208, p. 120388, 2020. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120388>.

KRZEMINSKI, P. *et al.* Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 648, p. 1052–1081, 2019. ISSN: 00489697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.130>.

LACEY, C. *et al.* Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater process streams in Dublin, Ireland. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 184, n. 2, p. 1049–1062, 2012. ISSN: 0167-6369. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2020-z>.

LEIGH, S. J. *et al.* A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. e49365, 2012. ISSN: 1932-6203. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049365>.

LEUNG, Y. Y.; YAO HUI, L. L.; KRAUS, V. B. Colchicine—Update on mechanisms of action and therapeutic uses. **Seminars in Arthritis and Rheumatism**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 341–350, 2015. ISSN: 00490172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.semarthrit.2015.06.013>.

LIM, A. *et al.* Low-loading IrO₂ supported on Pt for catalysis of PEM water electrolysis and regenerative fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 272, p. 118955, 2020. ISSN: 09263373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118955>.

LIN, X.-Y. *et al.* A 3D-printed analytical device seamlessly integrating sample treatment for electrochemical detection of IAA in Marchantia polymorpha. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 415, n. 7, p. 1385–1393, 2023. ISSN: 1618-2642. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04529-6>.

LUOMARANTA, T.; MARTINSUO, M.; ORTT, R. Initiation and evolution of systemic innovations: Patterns and interactions in the emergence of additive manufacturing technologies. **Creativity and Innovation Management**, [s. l.], 2024. ISSN: 0963-1690. DOI: <https://doi.org/10.1111/caim.12600>.

MARTINS, G. *et al.* 3D-printed electrode as a new platform for electrochemical immunosensors for virus detection. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1147, p. 30–37, 2021. ISSN: 00032670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.12.014>.

MELO, L. M. A. *et al.* An innovative approach for selective and robust screening of NBOHs, NBOMes, and LSD in forensic samples using a 3D-Printed electrochemical double cell. **Talanta**, [s. l.], v. 276, p. 126237, 2024 a. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126237>.

MELO, L. M. A. *et al.* Selective screening of synthetic cathinones, amphetamines, piperazines, and phenethylamines using voltammetry with oxygen plasma-treated graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 529, p. 146394, 2025. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146394>.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], 2017. ISSN: 01004042. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.

MOREIRA, D. *et al.* Determination of Colchicine in Pharmaceutical Formulations and Urine by Multiple-Pulse Amperometric Detection in an FIA System Using Boron-Doped Diamond Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], 2018. ISSN: 01035053. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180055>.

MUNHOZ, A. L. J. *et al.* **Manufatura Aditiva: Tecnologias e aplicações da impressão 3D**. 1. ed., São Paulo: Blucher, 2017. 1–400 p.

NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1965. ISSN: 0003-2700. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60230a016>.

NOVAIS, A. dos S. *et al.* Fast on-site screening of 3,4-methylenedioxyethylamphetamine (MDEA) in forensic samples using carbon screen-printed electrode and square wave voltammetry. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 403, p. 139599, 2022. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139599>.

NOVAIS, A. dos S. *et al.* Simple, Miniaturized, Adaptable, Robust and Transportable (SMART) 3D-printed electrochemical cell: A friendly tool for on-site and forensic analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 398, p. 134667, 2024. ISSN: 09254005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134667>.

O'DEA, J. J.; RIBES, A.; OSTERYOUNG, J. G. Square-wave voltammetry applied to the totally irreversible reduction of adsorbate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 345, n. 1–2, p. 287–301, 1993. ISSN: 15726657. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80485-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80485-Z).

OLIVEIRA, A. C. M. *et al.* Advances in additive manufacturing for flexible sensors: bespoke conductive TPU for multianalyte detection in biomedical applications. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 42, p. 102597, 2025. ISSN: 23529407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102597>.

OLIVEIRA, G. P. *et al.* Effortless lab-manufactured carbon and alumina-based composite sensors for enzymeless sensitive amperometric detection of dopamine in clinical and environmental samples. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 529–540, 2025. ISSN: 1432-8488. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06079-y>.

ÖREN VAROL, T.; ANIK, Ü. Fabrication of multi-walled carbon nanotube–metallic nanoparticle hybrid nanostructure based electrochemical platforms for sensitive and practical colchicine detection. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 34, p. 13437–13446, 2019. ISSN: 1144-0546. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NJ03227D>.

PAN, L. *et al.* 3D-printed electrodes for electrochemical detection of environmental analytes. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 17, n. 10, p. 2235–2253, 2025. ISSN: 1759-9660. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4AY02271H>.

PELUSO, I.; RAGUZZINI, A. Salivary and Urinary Total Antioxidant Capacity as Biomarkers of Oxidative Stress in Humans. **Pathology Research International**, [s. l.], v. 2016, p. 1–14, 2016. ISSN: 2090-8091. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/5480267>.

PRESTES, O. D. *et al.* QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 1620–1634, 2009. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600046>.

PRIMEL, E. G. *et al.* Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 605–609, 2005. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400010>.

QUENTEL, F. *et al.* Studying ion transfers across a room temperature ionic liquid|aqueous electrolyte interface driven by redox reactions of lutetium bis(tetra-tert-butylphthalocyaninato). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 611, n. 1–2, p. 192–200, 2007. ISSN: 15726657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.08.011>.

RICHTER, E. M. *et al.* Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 91, n. 20, p. 12844–12851, 2019. ISSN: 0003-2700. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>.

RISSATO, S. R. *et al.* Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 739–743, 2004. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500012>.

ROCHA, R. G. *et al.* Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen peroxide. **Talanta**, [s. l.], v. 219, p. 121289, 2020. ISSN: 00399140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121289>.

ROVEDA, L. M. *et al.* Fully 3D printed electrochemical cell design with integrated electrodes array: A simple and versatile tool for sustainable electroanalysis. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 43, p. e01325, 2025. ISSN: 22149937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01325>.

ROWLEY-NEALE, S. J.; BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. Defining the origins of electron transfer at screen-printed graphene-like and graphite electrodes: MoO₂ nanowire fabrication on edge plane sites reveals electrochemical insights. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 33, p. 15241–15251, 2016. ISSN: 2040-3364. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR04220A>.

SALAZAR-BANDA, G. R. *et al.* On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 22, p. 4612–4619, 2006. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.039>.

SCHNEIDER, S. E. **Determinação de agrotóxicos e fármacos em água empregando extração em fase sólida, GC-MS e UHPLC-MS/MS**. 2013. 1–135 f. Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, RS , 2013. Disponível em: <https://repositorio.furg.br/handle/1/7142>. Acesso em: 23 jul. 2025.

SEZER, H. K.; EREN, O. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties. **Journal of Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 37, p. 339–347, 2019. ISSN: 15266125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.12.004>.

SHARAFELDIN, M. *et al.* 3D-Printed Immunosensor Arrays for Cancer Diagnostics. **Sensors**, [s. l.], v. 20, n. 16, p. 4514, 2020. ISSN: 1424-8220. DOI: <https://doi.org/10.3390/s20164514>.

SILVA, Luiz R.G. *et al.* 3D-printed electrochemical sensor applied to the determination of nitrite: A cost-effective and portable platform for environmental and clinical monitoring. **Talanta Open**, [s. l.], v. 11, p. 100443, 2025 a. ISSN: 26668319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2025.100443>.

SILVA, A. L. *et al.* A 3D Printer Guide for the Development and Application of Electrochemical Cells and Devices. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 9, 2021. ISSN: 2296-2646. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.684256>.

SILVA, A. L. *et al.* Development and application of a routine robust graphite/poly(lactic acid) composite electrode for the fast simultaneous determination of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ in jewelry by square wave anodic stripping voltammetry. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 42, n. 24, p. 19537–19547, 2018. ISSN: 1144-0546. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8NJ03501F>.

SILVA, L. R. G. *et al.* Dual-Target Additively Manufactured Electrochemical Sensor for the Multiplexed Detection of Protein A29 and DNA of Human Monkeypox Virus. **ACS Omega**, [s. l.], 2024. ISSN: 2470-1343. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04460>.

SILVA, Luiz Ricardo Guterres *et al.* Electrochemical Biosensors 3D Printed by Fused Deposition Modeling: Actualities, Trends, and Challenges. **Biosensors**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 57, 2025. ISSN: 2079-6374. DOI: <https://doi.org/10.3390/bios15010057>.

SILVA, Luiz R.G. *et al.* New route for the production of lab-made composite filaments based on soybean oil, polylactic acid and carbon black nanoparticles, and its application in the additive manufacturing of electrochemical sensors. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 513, p. 145566, 2025 b. ISSN: 00134686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145566>.

SILVA, A. F.; CARNEIRO, O. S.; GOMES, R. 3D printing of polypropylene using the fused filament fabrication technique. *In*: 2017, **Anais** [...]. [S. l.: s. n.], p. 040014. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5008040>.

SILVA-NETO, H. A. *et al.* 3D printing of electrochemical cell for voltammetric detection and photodegradation monitoring of folic acid in juice samples. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 444, p. 138677, 2024. ISSN: 03088146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138677>.

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**, [s. l.], v. 340, p. 139796, 2023. ISSN: 00456535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139796>.

SIQUEIRA, G. P. *et al.* Additively Manufactured Electrodes for Simultaneous Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene and Cyclotrimethylenetrinitramine in Postexplosive Residues and Environmental Samples. **ACS Omega**, [s. l.], 2025. ISSN: 2470-1343. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c02191>.

SOUZA, D. De; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003 a. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>.

SOUZA, D. De; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003 b. ISSN: 0100-4042. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>.

STANKOVIĆ, D. M. *et al.* Electrochemical Determination of Natural Drug Colchicine in Pharmaceuticals and Human Serum Sample and its Interaction with DNA. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 29, n. 10, p. 2276–2281, 2017. ISSN: 1040-0397. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.201700233>.

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**, [s. l.], v. 1191, p. 339372, 2022. ISSN: 00032670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339372>.

STUMPF, M. *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999. ISSN: 00489697. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00339-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00339-8).

VEIGA, M. M. *et al.* Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 2391–2399, 2006. ISSN: 0102-311X. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0102-311X2006001100013>.

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**, [s. l.], v. 4, p. 100051, 2021. ISSN: 26668319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100051>.

WILLE, K. *et al.* Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 397, n. 5, p. 1797–1808, 2010. ISSN: 1618-2642. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3702-z>.

WILLIAMS, R. J. *et al.* The effect of water ingress on additively manufactured electrodes. **Materials Advances**, [s. l.], v. 3, n. 20, p. 7632–7639, 2022. ISSN: 2633-5409. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2MA00707J>.

ZAMBIAZI, P. *et al.* Performance of Water Oxidation by 3D Printed Electrodes Modified by Prussian Blue Analogues. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], 2020. ISSN: 01035053. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200088>.

ZANDER, N. E. *et al.* Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 25, p. 122–130, 2019. ISSN: 22148604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.11.009>.

ZHANG, M. *et al.* 3D printing of structured electrodes for rechargeable batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 8, n. 21, p. 10670–10694, 2020. ISSN: 2050-7488. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA02099K>.

ZHANG, X.-H. *et al.* Electrochemical properties of colchicine on the PoPD/SWNTs composite-modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 134, n. 2, p. 477–482, 2008. ISSN: 09254005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.05.029>.

ZHANG, K. *et al.* Sensitive determination of colchicine at carbon paste electrode doped with multiwall carbon nanotubes. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 1830, 2013. ISSN: 1759-9660. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ay26514e>.

ZHU, C. *et al.* Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores. **Nano Letters**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 3448–3456, 2016. ISSN: 1530-6984. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965>.