

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**FABRICAÇÃO DE NOVOS FILAMENTOS CONDUTORES PARA A PRODUÇÃO**  
**DE SENSORES ELETROQUÍMICOS**

**WILSON DA SILVA FERNANDES JUNIOR**

Araras-SP

2025

WILSON DA SILVA FERNANDES JUNIOR

**FABRICAÇÃO DE NOVOS FILAMENTOS CONDUTORES PARA A PRODUÇÃO  
DE SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz  
Coorientadora: Profa. Dra. Jéssica Santos Stefano

Araras-SP

2025

Fernandes Junior, Wilson da Silva

Fabricação de novos filamentos condutores para a  
produção de sensores eletroquímicos / Wilson da Silva  
Fernandes Junior -- 2025.  
82f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São  
Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba  
Orientador (a): Bruno Campos Janegitz  
Banca Examinadora: Juliano Alves Bonacin, Kelly  
Roberta Francisco Muruci de Paula  
Bibliografia

1. Manufatura Aditiva. 2. Filamentos Condutores. 3.  
Sensores Eletroquímicos. I. Fernandes Junior, Wilson da  
Silva. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática  
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -  
CRB/8 6979



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Wilson da Silva Fernandes Junior, realizada em 14/02/2025.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin (UNICAMP)

Profa. Dra. Kelly Roberta Francisco Muruci de Paula (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Rosecleia e Wilson, à minha irmã Rafaela e ao meu cachorrinho Scooby por todo o amor, paciência e apoio durante esses anos, fazendo com que eu tivesse forças para lutar e conquistar os meus objetivos.

Ao meu amigo Felipe, por todo o carinho e companheirismo que compartilhamos durante longos 9 anos. Todas as histórias, memórias e experiências me moldaram e fizeram com que eu evoluísse muito durante esse tempo.

À Universidade Federal de São Carlos, ao seu corpo docente e de funcionários, por fazerem com que esta universidade esteja classificada como a 11<sup>a</sup> melhor universidade do Brasil.

Ao LabMiCaM – UFSCar Araras (Proex 015022/2021-45), em especial aos técnicos Humberto, Yves e Ana Paula, por realizarem as análises morfológicas deste trabalho.

À Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia, por realizarem as análises de espectroscopia Raman e termogravimetria.

Ao meu orientador, professor Bruno Janegitz, por ter acreditado em mim durante os 6 anos que fui membro do Laboratório de Sensores, Nanomedicina e Materiais Nanoestruturados (LSNano) e por todos os conselhos e orientações profissionais e pessoais, fazendo com que eu pudesse ingressar na minha carreira científica com uma mentalidade mais madura.

À minha coorientadora, professora Jéssica Stefano, por ter compartilhado bons momentos quando ela ainda era pós-doutoranda do LSNano e pelos auxílios prestados durante a execução deste trabalho.

Aos meus amigos que me deram todo o apoio necessário durante o tempo que os conheço.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Amanda Neumann, Ana Júlia Risso, Ana Luiza Molina, Beatriz Germinare, Bruna Faria, Érick Piasecki, Gabriella Simon, Giovanna Artibano, Jefferson Carvalho, Jéssica Camargo, Larissa Arruda, Lucas Ventosa, Luiz Orzari, Mariana de Jesus, Rafaela Freitas e Vinícius Oliani, pelos momentos de diversão e parceria durante esse período.

À minha terapeuta e neuropsicóloga Bruna Canabrava, por ter me ajudado a descobrir que faço parte do espectro autista e me auxiliado a lidar com todo o estresse da vida acadêmica, social e adulta durante o período do mestrado.

Aos professores Juliano Alves Bonacin e Kelly Roberta Francisco Muruci de Paula, por terem aceitado fazerem parte da minha banca de defesa e por todas as considerações realizadas no documento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM-So) por todo o financiamento durante esses anos, seja no âmbito monetário ou de formação de recursos humanos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), processo nº 88887.821619/2023-00, pela bolsa concedida entre o período de 01 de março de 2023 a 30 de novembro de 2023.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2023/00317-6, pela bolsa concedida entre 01 de dezembro de 2023 a 28 de fevereiro de 2025.

Por fim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho e para a minha evolução profissional. Espero que eu possa contribuir com a evolução de várias outras pessoas.

Obrigado!

*“A Ciência não é um sistema de crenças seguras e bem estabelecidas, mas uma busca pelo conhecimento, sempre sujeita à crítica e à revisão.”*

*Karl Popper*

## RESUMO

FERNANDES-JUNIOR, Wilson da Silva. Fabricação de novos filamentos condutores para a produção de sensores eletroquímicos. 2025. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2025.

A manufatura aditiva permite a produção de objetos camada sobre camada a partir de modelos tridimensionais, reduzindo custos e viabilizando a produção em massa. Sensores eletroquímicos impressos por manufatura aditiva requerem filamentos condutores, porém os comerciais são caros e importados, além de apresentarem desempenho inferior. Filamentos produzidos em laboratório destacam-se por reduzir a dependência de importação e permitir o controle da condutividade elétrica. Com os sensores eletroquímicos feitos com esses filamentos, é possível realizar a detecção de diversos analitos, como por exemplo os antibióticos. O sulfametoxazol e a sulfadiazina são antibióticos utilizados para o tratamento de infecções bacterianas patogênicas no gado e nos seres humanos, porém com a administração em grandes doses ou de maneira imprópria, estes medicamentos podem provocar bioacumulação em seres humanos e produtos de origem animal. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a produção de um filamento condutor utilizando negro de fumo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e ácido polilático, utilizado na fabricação de sensores para determinar sulfametoxazol e sulfadiazina em amostras de água e leite, em uma faixa linear de 5,0 a 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 5,0 a 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, e apresentando um limite de detecção de 0,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ambos, demonstrando alta eficiência para aplicações eletroquímicas.

**Palavras-chave:** Manufatura aditiva; Filamentos condutores; Sensores eletroquímicos; Sulfametoxazol; Sulfadiazina.

## ABSTRACT

### MANUFACTURE OF NEW CONDUCTIVE FILAMENTS FOR THE PRODUCTION OF ELECTROCHEMICAL SENSORS

Additive manufacturing allows the production of objects layer upon layer from three-dimensional models, reducing costs and enabling mass production. Electrochemical sensors printed through additive manufacturing require conductive filaments, but commercial ones are expensive and imported, in addition to having inferior performance. Laboratory-produced filaments stand out by reducing import dependence and allowing for control over electrical conductivity. With electrochemical sensors made from these filaments, it is possible to detect various analytes, such as antibiotics. Sulfamethoxazole and sulfadiazine are antibiotics used to treat pathogenic bacterial infections in cattle and humans. However, when administered in high doses or improperly, these drugs can cause bioaccumulation in humans and animal-derived products. Therefore, the aim of this work was to manufacture a conductive filament using carbon black, multi-walled carbon nanotubes, and polylactic acid, used in the production of sensors to determine sulfamethoxazole and sulfadiazine in water and milk samples, in a linear range of 5.0 to 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and 5.0 to 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively, with a limit of detection of 0.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  for both, demonstrating high efficiency for electrochemical applications.

**Keywords:** Additive manufacturing; Conductive filaments; Electrochemical sensors, Sulfamethoxazole; Sulfadiazine.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
1.1	MANUFATURA ADITIVA .....	20
1.2	FABRICAÇÃO DE FILAMENTOS CONDUTORES.....	21
1.3	TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE .....	26
1.4	SENSORES ELETROQUÍMICOS .....	27
1.5	SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A DETECÇÃO DE FÁRMACOS.....	28
1.6	SULFONAMIDAS.....	29
<b>1.6.1</b>	<b>Sulfametoxazol e Sulfadiazina</b> .....	30
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	33
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	34
3.1	MATERIAL, SOLUÇÕES E DISPERSÕES.....	34
3.2	EQUIPAMENTOS .....	35
3.3	PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS CONDUTORES.....	35
3.4	MANUFATURA ADITIVA E TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS.....	36
3.5	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS	38
3.6	PREPARO DAS AMOSTRAS E AVALIAÇÃO ECOLÓGICA.....	40
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	41
4.1	ESTUDO DE PROPORÇÃO E CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS .....	41
4.2	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS DO SENSOR CB-MWCNTs/PLA.....	45
<b>4.2.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</b> .....	45
<b>4.2.2</b>	<b>Análise de Molhabilidade por Ângulo de Contato</b> .....	47

<b>4.2.3</b>	<b>Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)</b> .....	48
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	49
<b>4.2.5</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)</b> .....	51
<b>4.3</b>	<b>DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFONAMIDAS UTILIZANDO O SENSOR CB-MWCNTs/PLA</b> .....	53
<b>4.3.1</b>	<b>Comportamento eletroquímico do SMX</b> .....	53
<b>4.3.2</b>	<b>Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a determinação de SMX</b> .....	55
<b>4.3.3</b>	<b>Construção da curva analítica e detecção de SMX em amostras</b> .....	58
<b>4.3.4</b>	<b>Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade na determinação de SMX</b> .....	59
<b>4.3.5</b>	<b>Comparação do sensor com a literatura na detecção de SMX</b> .....	60
<b>4.3.6</b>	<b>Comportamento eletroquímico da SDZ</b> .....	62
<b>4.3.7</b>	<b>Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a determinação de SDZ</b> .....	64
<b>4.3.8</b>	<b>Construção da curva analítica e detecção de SDZ em amostras</b> .....	67
<b>4.3.9</b>	<b>Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade na determinação de SDZ</b> .....	68
<b>4.3.10</b>	<b>Comparação do sensor com a literatura na detecção de SDZ</b> .....	69
<b>4.3.11</b>	<b>Análise da Métrica de Verdor Analítico (AGREE)</b> .....	70
<b>4.3.12</b>	<b>Análise do custo do dispositivo</b> .....	72
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	73
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros operacionais de impressão utilizados.....	37
<b>Tabela 2.</b> Proporções dos filamentos condutores produzidos.....	41
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos para as diferentes proporções .....	43
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros operacionais estudados para a SWV .....	56
<b>Tabela 5.</b> Determinação de SMX em diversas amostras pelo dispositivo CB-MWCNTs/PLA .....	59
<b>Tabela 6.</b> Comparação entre CB-MWCNTs/PLA e os dispositivos da literatura na detecção de SMX .....	61
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros operacionais estudados para a DPV .....	65
<b>Tabela 8.</b> Determinação de SDZ em amostras de água e leite pelo dispositivo CB-MWCNTs/PLA.....	68
<b>Tabela 9.</b> Comparação entre CB-MWCNTs/PLA e os dispositivos da literatura na detecção de SDZ.....	69
<b>Tabela 10.</b> Critérios analisados pelo AGREE e a pontuação obtida.....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma da produção de filamentos condutores de acordo com o método de HME, no qual o material condutor é misturado com o polimérico e inseridos em uma extrusora para a obtenção dos filamentos .....	24
<b>Figura 2.</b> Fluxograma da produção de filamentos condutores conforme o método de SOL, no qual os materiais condutor e polimérico são solubilizados com solventes em um sistema de refluxo, recristalizados, particionados e inseridos em uma extrusora para a obtenção dos filamentos .....	25
<b>Figura 3.</b> Estrutura do antibiótico sulfametoxazol .....	31
<b>Figura 4.</b> Estrutura do antibiótico sulfadiazina.....	31
<b>Figura 5.</b> Processo de produção dos filamentos condutores. (A) Incorporação do material condutor na base polimérica por meio de dissolução em solventes. (B) Recristalização do compósito. (C) Filtração do compósito e lavagem com etanol. (D) Obtenção do material compósito. (E) Secagem em estufa. (F) Partição do compósito em pequenos pedaços. (G) Extrusão do compósito. (H) Impressão dos sensores eletroquímicos .....	36
<b>Figura 6.</b> (A) Esquema do eletrodo com as dimensões. (B) Eletrodo de trabalho/auxiliar. (C) Eletrodo de pseudo-referência .....	37
<b>Figura 7.</b> Processo de produção dos sensores eletroquímicos. (A) Manufatura aditiva dos eletrodos. (B) Tratamento mecânico da superfície dos eletrodos. (C) Obtenção do sinal analítico .....	38
<b>Figura 8.</b> Sistema eletroquímico. O conector azul é referente ao eletrodo de pseudo-referência, o conector vermelho é o eletrodo de trabalho e o eletrodo preto é o eletrodo auxiliar .....	38
<b>Figura 9.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos pelos eletrodos sem tratamento (linha preta) e tratado (linha azul), feitos com o filamento de 20% de material condutor, na presença de FcMeOH 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figura 10.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos pelos eletrodos produzidos com filamentos de 17% (linha preta), 20% (linha vermelha) e 25% de material condutor (linha azul), na presença de FcMeOH 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . A linha tracejada se refere à ausência da sonda eletroquímica; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	42
<b>Figura 11.</b> Processo de oxirredução do FcMeOH .....	44
<b>Figura 12.</b> (A) Voltamogramas cíclicos obtidos pelo filamento de 20% de material condutor na presença de FcMeOH 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , em diferentes velocidades de	

varredura (10,0 a 100 mV s <sup>-1</sup> ). (B) Relação da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) com as correntes de pico anódicas e catódicas .....	44
<b>Figura 13.</b> Imagens de SEM obtidas com o filamento de 20% de material condutor. (A) Eletrodo sem tratamento com 32× e (A') 500× de ampliação. (B) Eletrodo tratado por polimento mecânico com 32× e (B') 500× de ampliação. (C) Superfície do filamento com 100× e (C') 500× de ampliação. (D) Corte transversal do filamento com 100× e (D') 500× de ampliação	46
<b>Figura 14.</b> Imagens do ângulo de contato do (A) eletrodo de trabalho não tratado, (B) eletrodo de trabalho após o polimento mecânico .....	47
<b>Figura 15.</b> Espectros de infravermelho obtidos para o CB (linha preta), MWCNTs (linha vermelha), PLA (linha azul) e para o filamento com 20% de material de material condutor (linha laranja) .....	49
<b>Figura 16.</b> Espectros Raman obtidos para o CB (linha preta), MWCNTs (linha vermelha), PLA (linha azul) e para o filamento com 20% de material condutor (linha laranja) .....	50
<b>Figura 17.</b> Termograma do perfil da perda de massa em função da temperatura obtido para o CB (linha preta), MWCNTs (linha vermelha), PLA (linha azul) e o filamento produzido (linha laranja), em amostra de ar sintético com fluxo de 50 mL min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 18.</b> Termograma da derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura obtida para o CB (linha preta), (B) MWCNTs (linha vermelha), (C) PLA (linha azul) e (D) o filamento produzido (linha laranja), em amostra de ar sintético com fluxo de 50 mL min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 19.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença (linha vermelha) e ausência (linha preta) de SMX 100 µmol L <sup>-1</sup> , em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	53
<b>Figura 20.</b> Voltamogramas de pulso diferencial (linha preta) e de onda quadrada (linha vermelha), com correção na linha de base, obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX 100 µmol L <sup>-1</sup> em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0); Parâmetros para a DPV: amplitude de pulso = 25 mV; tempo de modulação de pulso = 50 ms; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ; Parâmetros para a SWV: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0 mV; frequência = 6,0 Hz; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .....	54
<b>Figura 21.</b> Possível mecanismo de oxidação do SMX. (A) SMX. (B) <i>p</i> -benzoquinona imina. (C) Ácido sulfuroso. (D) 3-amino-5-metilisoxazol .....	55
<b>Figura 22.</b> (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX 50 µmol L <sup>-1</sup> em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> em diferentes valores de pH. (B) Gráfico de	

pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0; frequência = 6,0 Hz; $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .....	55
<b>Figura 23.</b> Gráfico de especiação do SMX, no qual são apresentadas 5 microespécies diferentes .....	56
<b>Figura 24.</b> (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em diferentes valores de incremento de potencial. (B) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação no incremento de potencial. (C) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em diferentes valores de frequência. (D) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na frequência. (E) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em diferentes valores de amplitude de pulso. (F) Gráficos de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na amplitude de pulso .....	57
<b>Figura 25.</b> (A) Voltamogramas de onda quadrada com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na ausência (linha tracejada) e na presença de diversas concentrações de SMX (5,0; 10; 25; 40; 50 e $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0). (B) Curva analítica respectiva. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 70 mV; incremento de potencial = 4,0 mV; frequência = 30 Hz; e $\nu = 119 \text{ mV s}^{-1}$ .....	58
<b>Figura 26.</b> (A) Voltamogramas de onda quadrada com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0), utilizando um mesmo eletrodo por 4 análises e (B) utilizando 4 eletrodos diferentes.....	60
<b>Figura 27.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença (linha vermelha) e ausência (linha preta) de SDZ $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0); $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	62
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas de pulso diferencial (linha preta) e de onda quadrada (linha vermelha), com correção na linha de base, obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0); Parâmetros da DPV: amplitude de pulso = 25 mV; tempo de modulação de pulso = 50 ms; $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ; Parâmetros da SWV: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0 mV; frequência = 6,0 Hz; $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 29.</b> Possível mecanismo de reação para a SDZ. (A) SDZ. (B) <i>p</i> -benzoquinona imina. (C) Ácido sulfuroso. (D) 2-aminopirimidina .....	63

<b>Figura 30. (A)</b> Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. <b>(B)</b> Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 25 mV; tempo de modulação de pulso = 50 ms; $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .....	64
Figura 31. Gráfico de especiação da SDZ, no qual são apresentadas 4 microespécies diferentes .....	65
<b>Figura 32. (A)</b> Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em diferentes valores de amplitude de pulso. <b>(B)</b> Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na amplitude de pulso. <b>(C)</b> Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em diferentes valores de tempo de modulação de pulso. <b>(D)</b> Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação no tempo de modulação de pulso. <b>(E)</b> Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em diferentes valores de velocidade de varredura. <b>(F)</b> Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na velocidade de varredura .....	66
<b>Figura 33. (A)</b> Voltamogramas de pulso diferencial com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na ausência (linha tracejada) e na presença de diversas concentrações de SDZ (5,0; 10; 20; 30; 40 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em meio de tampão BR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 3,0). <b>(B)</b> Curva analítica respectiva. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 100 mV; tempo de modulação de pulso = 20 ms; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	67
<b>Figura 34. (A)</b> Voltamogramas de pulso diferencial com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 3,0), utilizando um mesmo eletrodo por 4 análises e <b>(B)</b> utilizando 4 eletrodos diferentes.....	68
<b>Figura 35. Pictograma da análise da métrica de veredor analítico (AGREE). (A)</b> Método de referência e <b>(B)</b> método eletroquímico.....	71

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
°C min <sup>-1</sup>	Graus Celsius por minuto
$\alpha$	Coefficiente angular da reta
$\delta$	Dobramento angular
$\Delta E_p$	Separação entre os potenciais de pico anódico e catódico
$\theta$	Medida de um ângulo
$\lambda$	Comprimento de onda
$\mu\text{A}$	Microampere
$\mu\text{g kg}^{-1}$	Micrograma por quilograma
$\mu\text{L}$	Microlitro
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\mu\text{mol L}^{-1}$	Micromol por litro
$v$	Velocidade de varredura de potencial
$v_{as}$	Estiramento assimétrico
$v_s$	Estiramento simétrico
3D	Três dimensões
3Ds-CME/AgNP	Eletrodo de material compósito com suporte impresso em 3D com deposição de nanopartículas de prata
A	Área eletroativa
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno (do inglês <i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i> )
ACS	Grau da Sociedade Americana de Química
AGREE	Métrica de Verdor Analítico (do inglês <i>Analytical Greenness Metric</i> )
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i> )
BJT	Jateamento de Aglutinante (do inglês <i>Binder Jetting</i> )
BR	Solução Tampão Britton-Robinson
BW	Baden-Württemberg, Alemanha
C	Concentração
CA	Cronoamperometria
CAD	Desenho Assistido por Computador (do inglês <i>Computer-Aided Design</i> )
CB	Negro de fumo (do inglês <i>Carbon Black</i> )

CB-MWCNTs/PLA	Eletrodo impresso em 3D de negro de fumo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e ácido polilático
CDC	Centros de Controle e Prevenção de Doenças (do inglês <i>Centers for Disease Control and Prevention</i> )
CdO/MCPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de óxido de cádmio
cm	Centímetro
cm <sup>-1</sup>	Por centímetro
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Centímetro quadrado por segundo
CNTs	Nanotubos de carbono (do inglês <i>Carbon Nanotubes</i> )
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CV	Voltametria cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i> )
D	Coefficiente de difusão da sonda eletroquímica
DED	Deposição por Energia Direcionada (do inglês <i>Directed Energy Deposition</i> )
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DPV	Voltametria de pulso diferencial (do inglês <i>Differential Pulse Voltammetry</i> )
DTG	Termogravimetria Derivada (do inglês <i>Derivative Thermogravimetry</i> )
ETD	Detector Everhart-Thornley (do inglês <i>Everhart-Thornley detector</i> )
EV	Valor de exposição (do inglês <i>Exposition Value</i> )
<i>f</i>	Distância focal
FcMeOH	Ferrocenometanol
FDM	Modelagem por Deposição de Material Fundido (do inglês <i>Fused Deposition Modeling</i> )
FL	Flórida, Estados Unidos
FTIR-ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance Spectroscopy</i> )
g	Gramas
g mm <sup>-1</sup>	Gramas por milímetro
g mol L <sup>-1</sup>	Gramas por mol
GO	Goiás, Brasil
GO/G/ITO	Compósito biocompatível de estrutura em camadas de óxido de grafeno/grafeno sobre um substrato de óxido de índio e estanho

GR-ZnO/GCE	Eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno e nanobastões de óxido de zinco
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Íon hidrônio
HME	Extrusão for Fusão a Quente (do inglês <i>Hot-Melt Extrusion</i> )
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> )
HPLC-MS/MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem
Hz	Hertz
IN	Instrução normativa
I <sub>p</sub>	Corrente de pico
I <sub>pa</sub>	Corrente de pico anódica
I <sub>pc</sub>	Corrente de pico catódica
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês <i>International Organization of Standardization</i> )
KCl	Cloreto de potássio
kV	Quilovolt
L	Litro
MΩ cm	Megaohm centímetro
MA	Massachusetts, Estados Unidos
MB	Monza e Brianza, Itália
MEX	Extrusão de Material (do inglês <i>Material Extrusion</i> )
MG	Minas Gerais, Brasil
mg	Miligrama
MJT	Jateamento de Material (do inglês <i>Material Jetting</i> )
mL	Mililitro
mL min <sup>-1</sup>	Mililitros por minuto
mm	Milímetro
mm min <sup>-1</sup>	Milímetros por minuto
MO	Missouri, Estados Unidos
MRL	Limites Máximos de Resíduos (do inglês <i>Maximum Residue Limits</i> )
ms	Milissegundo

mV	Milivolt
mV s <sup>-1</sup>	Milivolt por segundo
mW	Miliwatt
MWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>Multi-walled Carbon Nanotubes</i> )
<i>n</i>	Número de elétrons
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro
nmol L <sup>-1</sup>	Nanomol por litro
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.A.	Grau puro para análise
PA	Pensilvânia, Estados Unidos
Pa	Pascal
PBF	Fusão em Leito de Pó (do inglês <i>Powder Bed Fusion</i> )
PET	Tereftalato de Polietileno (do inglês <i>Polyethylene Terephthalate</i> )
PETG	Tereftalato de Polietileno com adição de Glicol (do inglês <i>Polyethylene Terephthalate Glycol</i> )
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Potencial da constante de dissociação ácida
PLA	Ácido Polilático (do inglês <i>Polylactic Acid</i> )
PR	Paraná, Brasil
PVA	Álcool polivinílico (do inglês <i>Polyvinyl Alcohol</i> )
R\$	Real brasileiro
rGO-IL/GCE	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e líquido iônico
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
s <sub>d</sub>	Desvio-padrão
SDZ	Sulfadiazina
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
SHL	Laminação de Folha (do inglês <i>Sheet Lamination</i> )
SHL-GP/WP	Eletrodo serigrafado de tinta feita com goma laca e grafite sobre um substrato de papel impermeável
SiC	Carbeto de silício

SL	Silésia, Polônia
SMX	Sulfametoxazol
SOL	Solubilização com solventes
SP	São Paulo, Brasil
SrWO <sub>4</sub> /SCPE	Eletrodo de carbono serigrafado modificado com tungstato de estrôncio.
SWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes simples (do inglês <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> )
SWCNT-MoS <sub>2</sub> /PEG/CPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocompósito de nanotubo de carbono de parede simples, dissulfeto de molibdênio e polietilenoglicol
SWV	Voltametria de onda quadrada (do inglês <i>Square Wave Voltammetry</i> )
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
TPU	Poliuretano termoplástico (do inglês <i>Thermoplastic Polyurethane</i> )
UT	Utrecht, Países Baixos
v/v	Volume por volume
VPP	Fotopolimerização em cuba (do inglês <i>Vat Photopolymerization</i> )
V s <sup>-1</sup>	Volt por segundo
WA	Washington, Estados Unidos
NY	New York, Estados Unidos

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva é um processo no qual pode-se produzir peças a partir dos dados de um modelo desenhado tridimensionalmente (3D), e que geralmente utiliza a fabricação de camada sobre camada até que o modelo total seja produzido (Shahrubudin, Lee, and Ramlan 2019; Lee, An, and Chua 2017). Atualmente, a manufatura aditiva vem sendo uma tecnologia utilizada em diversos segmentos, principalmente devido aos seus atributos, como a facilidade e a rapidez na produção de objetos, redução na geração de resíduos e a acessibilidade global (Shahrubudin, Lee, and Ramlan 2019; Stefano, Kalinke, *et al.* 2022). Como exemplo, pode-se destacar a *MX3D Bridge* (Shahrubudin, Lee, and Ramlan 2019; MX3D 2022), uma ponte de metal construída em sua totalidade utilizando a técnica de manufatura aditiva, financiada por empresas multinacionais e que está instalada sobre um canal na capital neerlandesa. A ponte conta com diversos sensores capazes de coletar informações sobre tensão, deslocamento, vibração, qualidade do ar e até mesmo a temperatura do ambiente.

De acordo com a norma 52900:2021 da Organização Internacional de Normalização em parceria com a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ISO/ASTM, do inglês *International Organization of Standardization/American Society for Testing and Materials*) (ISO/ASTM 2021), os processos de manufatura aditiva podem ser classificados em sete categorias: 1. Jateamento de aglutinante (BJT, do inglês *Binder Jetting*); 2. Deposição por energia direcionada (DED, do inglês *Directed Energy Deposition*); 3. Extrusão de material (MEX, do inglês *Material Extrusion*); 4. Jateamento de material (MJT, do inglês *Material Jetting*); 5. Fusão em leito de pó (PBF, do inglês *Powder Bed Fusion*); 6. Laminação de folha (SHL, do inglês *Sheet Lamination*); e 7. Fotopolimerização em cuba (VPP, do inglês *Vat Photopolymerization*).

Diante de todos os processos existentes de manufatura aditiva, o processo que é usualmente conhecido é a MEX. Neste, destacando a técnica de modelagem por deposição de material fundido (FDM, do inglês *Fused Deposition Modeling*), o objeto em três dimensões é desenhado em um *software* do tipo CAD (desenho assistido por computador, do inglês *Computer-Aided Design*) e o arquivo, ao ser convertido para a impressora 3D, é impresso utilizando filamentos termoplásticos. Assim, o filamento é inserido no equipamento, o qual é aquecido em um estado semifundido e extrudado em uma plataforma que poderá também estar

aquecida ou não. Com isso, através da solidificação do filamento, as peças 3D são formadas (Lee, An, and Chua 2017; Stefano, Kalinke, *et al.* 2022; Katseli, Angelopoulou, and Kokkinos 2021).

Na química analítica, é possível encontrar a manufatura aditiva nos mais variados trabalhos publicados na literatura, principalmente voltados à produção de sensores eletroquímicos. Podemos destacar, então, o trabalho de Rocha, Duarte, *et al.* (2021), no qual os autores confeccionaram um dispositivo, utilizando a técnica de manufatura aditiva, para a acoplagem de um sensor eletroquímico serigrafado feito com papel de lixa e grafite de lápis. Neste trabalho, o dispositivo 3D teve como principal função a delimitação da área geométrica dos eletrodos, além de agir como um ambiente controlado para as amostras utilizadas. Outro trabalho a ser evidenciado é o publicado por Silva-Neto, Dias, and Coltro (2022), no qual os autores produziram uma célula impressa por manufatura aditiva para análise por injeção em batelada incorporada à uma plataforma eletroquímica com oito sensores eletroquímicos, também impressos com a mesma técnica. Desta forma, os autores conseguiram demonstrar a eficácia do sistema proposto construído inteiramente por manufatura aditiva, sem requerimento de componentes comerciais, possuindo a possibilidade de utilizar múltiplos sensores submetidos a modificações superficiais diferentes ou análises eletroquímicas sequenciais.

## 1.2 FABRICAÇÃO DE FILAMENTOS CONDUTORES

Os filamentos termoplásticos mais utilizados no processo de FDM para a produção de objetos são: acrilonitrila butadieno estireno (ABS, do inglês *Acrylonitrile Butadiene Styrene*), álcool polivinílico (PVA, do inglês *Polyvinyl Alcohol*), tereftalato de polietileno sem ou com adição de glicol (PET e PETG, do inglês *Polyethylene Terephthalate/Glycol*), poliuretano termoplástico (TPU, do inglês *Thermoplastic Polyurethane*) e o ácido polilático (PLA, do inglês *Polylactic Acid*). Com isso, os filamentos são escolhidos de acordo com as propriedades intrínsecas de cada polímero utilizado, fazendo com que os objetos produzidos possuam características diferentes (Lee, An, and Chua 2017; Stefano, Kalinke, *et al.* 2022).

Pode-se encontrar propriedades como robustez e resistência mecânica ao utilizar os filamentos de ABS, PET e PETG, enquanto existem alguns desafios para utilizar tais materiais, pois o ABS produz gases tóxicos quando é aquecido e o PET e PETG possuem baixa adesão à plataforma de impressão convencional (geralmente o vidro), tendendo a deformidades. Por

outro lado, o filamento de PLA é o filamento mais utilizado para manufatura aditiva, pois possui facilidade de impressão, requer baixas temperaturas de trabalho e é ambientalmente amigável, porém não possui as propriedades mecânicas dos materiais citados anteriormente (Lee, An, and Chua 2017; Stefano, Kalinke, *et al.* 2022).

Na criação de sensores eletroquímicos utilizando a manufatura aditiva, é necessário que os filamentos sejam condutores, para que seja possível realizar os processos de oxidação e redução na interface eletrodo-solução. Para isso, normalmente, a comunidade científica tende a comprar filamentos condutores de empresas, mas no Brasil, não existem concorrentes nacionais e, portanto, a única opção é a importação de tais filamentos (Stefano, Kalinke, *et al.* 2022; Cardoso *et al.* 2020).

Como material condutor, destacam-se os nanomateriais carbonáceos, como por exemplo, o negro de fumo, os nanotubos de carbono, a grafite, entre outros. O negro de fumo (CB, do inglês *carbon black*) é um nanomaterial obtido através da combustão dos produtos petrolíferos, sendo formado principalmente de carbono elementar dispostos em partículas extremamente finas, possuindo uma estrutura amorfa e quase-grafítica. Suas propriedades notáveis como alta área superficial, alta condutividade elétrica e térmica e custo muito baixo, fazem com que o negro de fumo seja uma ótima opção de escolha como material condutor na fabricação de filamentos condutores (Silva *et al.* 2017; Long, Nascarella, and Valberg 2013).

Por outro lado, os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *Carbon Nanotubes*) são estruturas tubulares feitas principalmente de folhas de grafeno que são enroladas, compreendendo um simples nanotubo (SWCNTs, do inglês *Single-walled Carbon Nanotubes*) ou múltiplos nanotubos (MWCNTs, do inglês *Multi-walled Carbon Nanotubes*) enrolados de forma coaxial. Além disso, os nanotubos são escolhidos pois possuem características e propriedades únicas como elétrica, mecânica e térmica, se sobressaindo em relação aos metais. Nas propriedades mecânicas, por conta de possuírem ligações C-C com hibridização  $sp^2$ , os nanotubos de carbono são considerados um dos materiais sólidos mais fortes que existem. Em relação às propriedades elétricas, os nanotubos de carbono podem carregar a maior densidade de corrente comparado com todos os materiais já conhecidos, sendo possível carregar 100 vezes mais corrente do que os condutores metálicos (Rahmandoust and Ayatollahi 2016; De Volder *et al.* 2013). Além disso, os nanotubos de carbono exibem considerável potencial de modificação, o que resulta na introdução de diversos grupos funcionais distintos, principalmente os oxigenados (Rahmandoust and Ayatollahi 2016; De Volder *et al.* 2013). Com isso, por conta do relativo baixo custo do negro de fumo e das propriedades mecânicas e elétricas dos nanotubos de carbono, estes materiais são amplamente aceitos e apreciados pela

comunidade científica para a utilização na produção dos filamentos condutores (Dul, Fambri, and Pegoretti 2018; Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022).

Na produção de filamentos condutores, os trabalhos apresentados na literatura envolvendo a utilização de apenas um material condutor evidenciam a fragilidade dos materiais produzidos (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022). Por conta disso, urge a demanda de melhorar a flexibilidade e as propriedades mecânicas dos filamentos condutores, sem que haja a perda das propriedades elétricas do material. Visto isso, a combinação de nanomateriais carbonáceos de razões de aspecto diferentes é interessante, para que seja possível melhorar as características mecânicas e elétricas, pois ao produzir um filamento com apenas um nanomaterial está comprometendo as propriedades mecânicas do mesmo (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022).

Atualmente, observando os trabalhos publicados na literatura, não há a menção de produção de filamentos em laboratório utilizando a junção de dois materiais carbonáceos de razões de aspecto diferentes. Uma simples busca utilizando a ferramenta Web of Science™ e introduzindo os termos “*carbon nanotubes*” AND “*carbon black*” AND “*conductive filament*”, podemos encontrar apenas 1 trabalho (Martins *et al.* 2021), porém este trabalho utiliza um filamento de negro de fumo e PLA, então não supre o interesse da pesquisa. Podemos expandir a busca utilizando os termos “*graphite*” AND “*carbon black*” AND “*conductive filament*” e neste caso, também não são encontrados trabalhos que evidenciem a utilização de dois nanomateriais condutores na produção de filamentos.

Atualmente, existem dois tipos de filamentos comerciais utilizados e que são amplamente encontrados em trabalhos na literatura. O primeiro é o filamento de PLA com negro de fumo condutor, que pode ser obtido da empresa Protoplant Inc. (Vancouver, WA, Estados Unidos), e o segundo é o filamento de PLA com grafeno condutor que era produzido pela empresa BlackMagic3D®, atual G6 Materials™ (Ronkonkoma, NY, Estados Unidos), e, no entanto, não é mais comercializado. Podemos destacar o trabalho de Santos *et al.* (2019), João *et al.* (2020) e Kalinke *et al.* (2021), que utilizaram os filamentos citados para a produção de seus sensores eletroquímicos.

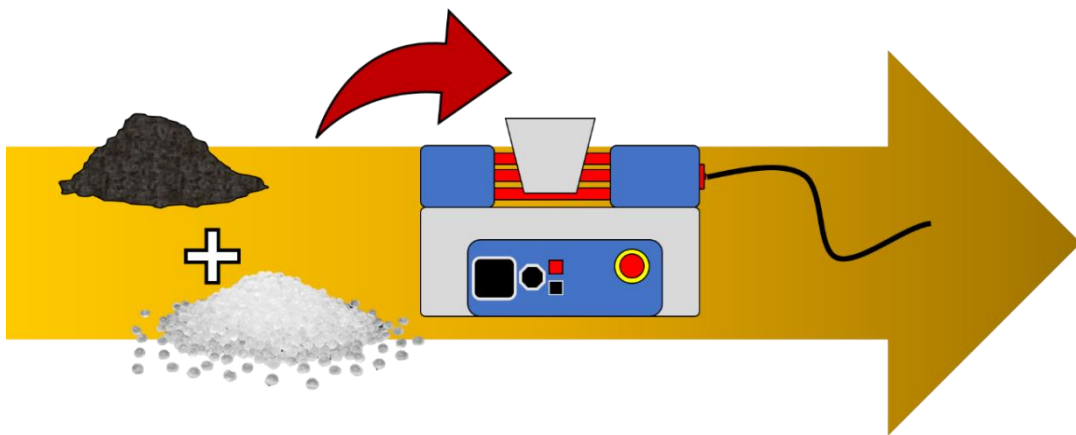
Por se tratarem de filamentos importados, o custo de aquisição torna-se extremamente elevado, além do fato de que o tempo de entrega é relativamente alto, principalmente devido a questões aduaneiras. Mais uma adversidade seria o fato de que os filamentos comerciais não foram fabricados para fins eletroquímicos, e por isso, a quantidade de material condutor não é otimizada para fornecer ou aproveitar o máximo potencial destes materiais para sensores eletroquímicos, fazendo com que a resposta eletroquímica dos eletrodos impressos com estes

filamentos possa ser prejudicada em relação a outras superfícies carbonáceas, como por exemplo o carbono vítreo, a pasta de carbono, os sensores serigrafados, entre outros (Stefano, Kalinke, *et al.* 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022).

Por conta destes fatores, alguns pesquisadores vêm desenvolvendo protocolos para a produção de filamentos em laboratório, para contornar as adversidades apresentadas, criando produtos nacionais e que possuam um melhor desempenho frente aos filamentos comerciais (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Foster *et al.* 2020; Cruz *et al.* 2018; Hamzah *et al.* 2018). Existem diferentes métodos de se produzir os filamentos condutores, podendo ser destacada a extrusão por fusão a quente (HME, do inglês *Hot-Melt Extrusion*) e a solubilização com solventes (SOL), os dois métodos mais utilizados e encontrados na literatura (Stefano, Kalinke, *et al.* 2022; Foster *et al.* 2020; Chamberlain *et al.* 2022).

Na HME, ocorre a semifusão a quente do polímero utilizado, empregando uma extrusora para a incorporação de ativos, sejam eles medicamentos ou materiais carbonáceos, para produzir-se filamentos farmacêuticos ou condutores (Chamberlain *et al.* 2022; Jain and Tadesse 2019; Yu *et al.* 2017), conforme o fluxograma de procedimento disposto na Figura 1. Nesta técnica, pode-se destacar o trabalho de Yu *et al.* (2017), no qual os autores utilizaram a técnica de HME para produzir diferentes filamentos condutores utilizando PLA/grafeno e PLA/nanotubos de carbono, afim de avaliar as propriedades do material formado. Os autores incorporaram o material polimérico e o material condutor em uma extrusora de dupla rosca e ao final do processo, obtiveram um filamento que não era muito homogêneo, pois o material condutor não ficava disperso em sua totalidade na matriz polimérica.

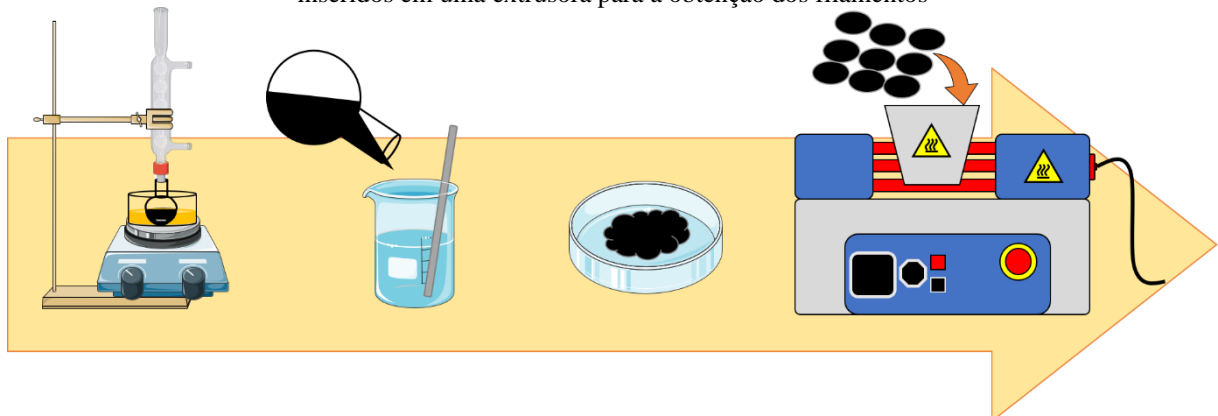
**Figura 1.** Fluxograma da produção de filamentos condutores de acordo com o método de HME, no qual o material condutor é misturado com o polimérico e inseridos em uma extrusora para a obtenção dos filamentos



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Já na SOL, o polímero utilizado é solubilizado em solventes específicos, no qual são incorporados o material condutor e os aditivos, de tal forma a produzir compósitos condutores, que posteriormente, são extrudados para a produção dos filamentos condutores mais homogêneos (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022; Foster *et al.* 2020), de acordo com o fluxograma da Figura 2. Visto isso, pode-se destacar o trabalho de Stefano, Silva, *et al.* (2022), no qual os autores adaptaram o protocolo criado por Foster *et al.* (2020), para a produção de filamentos condutores utilizando grafite e PLA, substituindo os solventes orgânicos altamente tóxicos (xileno e metanol) por outros menos tóxicos (acetona, clorofórmio e etanol). Em ambos os trabalhos, os autores verificaram um melhor desempenho eletroquímico associado com a porcentagem de material condutor utilizada, sendo 40% de grafite no trabalho de Stefano, Silva, *et al.* (2022) e 25% de nanografite no trabalho de Foster *et al.* (2020).

**Figura 2.** Fluxograma da produção de filamentos condutores conforme o método de SOL, no qual os materiais condutor e polimérico são solubilizados com solventes em um sistema de refluxo, recristalizados, particionados e inseridos em uma extrusora para a obtenção dos filamentos



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Portanto, para a produção dos filamentos condutores citados neste trabalho, foram utilizados os nanomateriais carbonáceos negro de fumo e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, utilizando a combinação dos dois na fabricação dos compósitos, em proporções que foram estudadas.

### 1.3 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE

Após o processo de manufatura aditiva, em muitos casos, é necessário realizar o tratamento na superfície dos eletrodos para que seja retirado parte do material polimérico, fazendo com que seja exposto o material incorporado, e conseqüentemente melhorando o sinal analítico (Cardoso *et al.* 2020; Kalinke *et al.* 2020). Existem três principais protocolos de tratamento dos sensores eletroquímicos produzidos por manufatura aditiva, sendo eles: químico (com utilização de reagentes), eletroquímico (com a aplicação de uma diferença de potencial) e mecânico (com a utilização de uma folha de lixa). Outros métodos de tratamento vêm sendo empregados por diversos autores, como por exemplo o tratamento utilizando um *laser* de CO<sub>2</sub> ou o tratamento utilizando Fenton fotoquímico, sendo englobados nos protocolos de tratamento mecânico e químico, respectivamente (Kalinke *et al.* 2020; Rocha, Ataíde, *et al.* 2021; Silva-Neto *et al.* 2021).

No trabalho de Kalinke *et al.* (2020), os autores realizaram a comparação de diversos tratamentos para verificar o desempenho eletroquímico dos eletrodos perante o uso da sonda eletroquímica cloreto de hexaminrutênio(III), podendo citar o tratamento eletroquímico, mecânico, mecânico combinado com o eletroquímico, químico utilizando *N,N*-dimetilformamida (DMF), hidróxido de sódio (NaOH), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e a combinação do tratamento químico (utilizando um dos reagentes citados) com o eletroquímico. Ao final do trabalho, 11 tipos de tratamentos diferentes foram realizados. Nestes tratamentos, os autores também variaram o tempo de realização de cada tratamento, sendo 1,0; 3,0; 5,0; e 10 minutos nos tratamentos mecânicos singulares e combinados; 5,0; 10; e 20 minutos de imersão em DMF nos tratamentos químicos singulares e combinados; e por fim, 30, 60 e 180 minutos nos demais tratamentos, tanto nos tratamentos singulares, quanto nos combinados. Como conclusão, os autores evidenciaram que os tratamentos realizados com DMF e NaOH, quando combinados com o tratamento eletroquímico, foram mais eficazes, promovendo um aumento na resposta eletroquímica, na taxa de transferência de elétrons e na área eletroativa, sendo utilizado posteriormente para a determinação de dopamina.

## 1.4 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os sensores eletroquímicos são dispositivos que realizam análises e detecções em um curto período, prezando pela melhor eficiência. Esses interagem com o analito de interesse e transformam a resposta obtida em um sinal elétrico mensurável, através de reações de oxirredução (Hammond *et al.* 2016; Skoog *et al.* 2013).

Por conta disso, a comunidade científica passou a desenvolver sensores que permitem a determinação de substâncias, sejam elas nocivas ou não aos seres humanos e ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações. As vantagens de utilização dos sensores eletroquímicos, geralmente, é a simplicidade de confecção, elevada sensibilidade e relativo baixo custo comparado a outras técnicas analíticas, possibilitando uma universalização de análises, seja no âmbito medicinal, farmacêutico, ambiental e biológico (Yan *et al.* 2019; Xia, Zhao, and Zeng 2020; Wong *et al.* 2020).

Existem diversos tipos de sensores eletroquímicos, podendo citar os sensores potenciométricos, os amperométricos, os voltamétricos, entre outros (Bakker and Telting-Diaz 2002; Baranwal *et al.* 2022; Wang *et al.* 2008).

Os sensores potenciométricos são dispositivos que agem na medição da diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (nesse caso, chamado de indicador), em um sistema com condições ínfimas de corrente e sem polarizar a célula eletroquímica (Baranwal *et al.* 2022; Wang *et al.* 2008). Um exemplo de sensor potenciométrico bastante utilizado nos laboratórios é o pHmetro, no qual o equipamento mensura a concentração de íons  $H_3O^+$ , através da diferença de potencial formada entre o eletrodo de referência e o eletrodo indicador de membrana porosa (Skoog *et al.* 2013; Baranwal *et al.* 2022).

Os sensores amperométricos são dispositivos que realizam a medição da corrente elétrica limite, através de um potencial aplicado constantemente, e que se relaciona proporcionalmente à concentração do analito estudado (Skoog *et al.* 2013; Baranwal *et al.* 2022). Um exemplo comumente conhecido de sensor amperométrico é o glicosímetro, no qual a fita reagente contém a enzima glicose oxidase e ao reagir com a glicose presente no sangue, gera uma corrente elétrica mensurada pelo dispositivo eletrônico (Skoog *et al.* 2013; Arefin, Redouté, and Yuce 2017).

Os sensores voltamétricos são dispositivos que realizam a medição da corrente elétrica em função da variação do potencial aplicado, estimulando a polarização do eletrodo de trabalho (Skoog *et al.* 2013; Baranwal *et al.* 2022). Os sensores voltamétricos são os mais utilizados por

possuírem maior sensibilidade analítica em comparação com os demais tipos citados, podendo ser utilizados para realizar a detecção e determinação de diversos analitos possíveis (Skoog *et al.* 2013; Baranwal *et al.* 2022; Wang *et al.* 2008).

Os sistemas eletroquímicos podem ser constituídos por dois ou três eletrodos. Em sistemas com dois eletrodos, podem ser utilizados os eletrodos de trabalho e de referência ou os eletrodos de trabalho e auxiliar. Em células com três eletrodos, são utilizados os três eletrodos: referência, trabalho e auxiliar. A função do eletrodo de trabalho é interagir com os analitos, fazendo com que as reações de interesse ocorram. A função do eletrodo de referência é manter o potencial constante quando comparado com o eletrodo de trabalho, mesmo com a passagem de pequenas correntes. O eletrodo auxiliar, também conhecido como contra-eletrodo, é o eletrodo utilizado para minimizar a queda ôhmica e garantir que a corrente passe entre o mesmo e o eletrodo de trabalho, minimizando a corrente entre os eletrodos de referência e de trabalho. Além disso, em sistemas em que há o controle do potencial, é necessário a utilização de um eletrólito suporte para prevenir efeitos de eletromigração, fazendo com que a resistência da solução diminua e mantenha a força iônica constante (Skoog *et al.* 2013; Baranwal *et al.* 2022).

## 1.5 SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A DETECÇÃO DE FÁRMACOS

Os sensores eletroquímicos produzidos por manufatura aditiva têm sido utilizados na determinação de diversos analitos, entre eles pesticidas (Silva, Stefano, Nocelli, *et al.* 2023; Jyoti *et al.* 2023), neurotransmissores (Silva-Neto, Dias, and Coltro 2022; Silva, Fernandes-Junior, *et al.* 2020), materiais genéticos de vírus (Martins *et al.* 2021; Silva *et al.* 2022), hormônios (Duarte *et al.* 2022; Ferreira *et al.* 2021) e fármacos (João *et al.* 2022; Lisboa *et al.* 2022).

A indústria farmacêutica é uma das que mais cresce desde as últimas duas décadas, e associado a isso, dois problemas principais surgiram: o uso inadequado dos medicamentos, causando bioacumulação ou superdoses nos organismos terrestres e aquáticos, e a contaminação de ambientes aquáticos, devido ao descarte inadequado destes fármacos (Qian *et al.* 2021; Camargo *et al.* 2020).

Existem diversos trabalhos na literatura que salientam o desenvolvimento de plataformas sensoriais produzidas por manufatura aditiva para a detecção de diferentes classes

de fármacos, como por exemplo os antifúngicos (Silva, Stefano, Nocelli, *et al.* 2023; Yamashita *et al.* 2022) e os antibióticos (Lisboa *et al.* 2022; Di-Oliveira *et al.* 2022), e que tiveram a mesma problemática para a detecção de fármacos, citado no parágrafo anterior. Como destaque, pode-se ilustrar o trabalho de Lisboa *et al.* (2022), no qual os autores construíram um sensor eletroquímico por manufatura aditiva utilizando o filamento comercial de PLA com negro de fumo condutor para a detecção do antibiótico sulfanilamida em amostras de leite materno, urina sintética e formulações farmacêuticas. Os autores obtiveram uma faixa linear de 1,00 a 39,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de 12  $\text{nmol L}^{-1}$ . Outro trabalho a ser pontuado é o de Di-Oliveira *et al.* (2022), no qual os autores construíram um sensor eletroquímico utilizando o mesmo filamento comercial que os autores citados previamente, para a detecção do antibiótico cloranfenicol em amostras de água e leite. Em vista disso, obtiveram uma faixa linear de 10,0 a 331  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de 0,98  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Com isto, é importante que se tenha um dispositivo que seja capaz de realizar a determinação do fármaco em uma dada amostra para que se tenha o controle clínico da dosagem utilizada pelo paciente, evitando potenciais casos de subdose ou superdose, ou até mesmo para verificar o grau de contaminação de uma amostra pelo fármaco administrado.

## 1.6 SULFONAMIDAS

Os antibióticos, também conhecidos como antimicrobianos, são medicamentos utilizados para o tratamento de infecções bacterianas em seres humanos e animais. De acordo com o grande número de abelhas e bovinos manipulados diariamente, torna-se dificultoso separar e tratar apenas os que não estão saudáveis. Neste sentido, agricultores e apicultores utilizam medidas profiláticas para evitar os surtos bacterianos, adicionando antibióticos junto à ração do gado ou aplicando nas colmeias através da fumigação (Souza *et al.* 2022; Joshi and Kim 2020).

Quando administrados em grandes quantidades e de maneira imprópria, os antibióticos podem levar ao surgimento de cepas bacterianas resistentes, além de provocar a bioacumulação nos produtos de origem animal, como por exemplo o mel e o leite (Souza *et al.* 2022; Faria *et al.* 2021). Conforme os Centros de Controle e Prevenção de Doenças dos Estados Unidos (CDC, do inglês *Centers for Disease Control and Prevention*) e a Organização Mundial da Saúde (OMS), a resistência microbiana aos antibióticos é um dos problemas de saúde pública mais

urgentes no mundo, pois com o surgimento de cepas bacterianas resistentes, traz a preocupação para o aparecimento de doenças endêmicas e pandêmicas (Karasinski *et al.* 2007; Alsaiani *et al.* 2021).

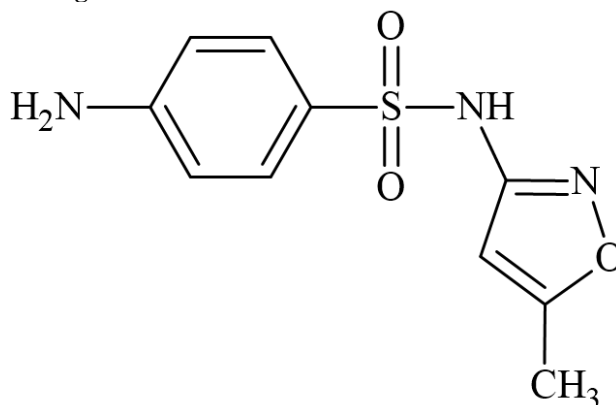
Os antibióticos mais utilizados são os antibióticos das classes: aminoglicosídeos, como a estreptomicina; os anfenicóis, como o cloranfenicol; os beta-lactâmicos, como a amoxicilina; as fluoroquinolonas, como a ciprofloxacina; as sulfonamidas, como o sulfametoxazol e a sulfadiazina; e as tetraciclina, como a oxitetraciclina e a clorotetraciclina (Faria *et al.* 2021; Ortiz-Alvarado *et al.* 2020).

Dentre as listadas, as sulfonamidas são amplamente usadas devido a suas propriedades químicas estáveis e relativo baixo preço. Tendo uma estrutura genérica formada por p-aminobenzenosulfonamida, as sulfonamidas possuem alto índice de risco de contaminação alimentar, por se acumular em leite, carnes e mel, além de serem consideradas poluidoras ambientais (Faria *et al.* 2021; Zeng *et al.* 2022).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, IN n° 51/2019) e com as regulamentações da União Europeia (n° 37/2010), os limites seguros (limites máximos de resíduos, MRL, do inglês *Maximum Residue Limits*) para resíduos de sulfonamidas devem estar abaixo de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  em tecidos animais e leite (ANVISA 2019; Commission 2010).

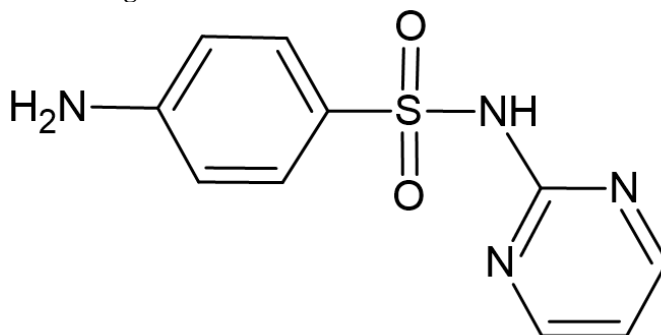
### 1.6.1 Sulfametoxazol e Sulfadiazina

Sulfametoxazol ou 4-amino-*N*-(5-metilisoxazol-3-il)-benzenosulfonamida (SMX) é uma sulfonamida amplamente utilizada, podendo ser administrado em gado, como também em seres humanos. Tendo fórmula molecular  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ , é utilizado principalmente para o tratamento de bronquite, prostatite e infecções de bactérias patogênicas gram-positivas e gram-negativas, no gado e nos seres humanos (Joshi and Kim 2020; Henrique *et al.* 2021). Além disso, o SMX é classificado como cancerígeno de categoria 3 pela OMS e sua exposição por longo período de tempo pode acarretar a presença de câncer de tireoide (Zeng *et al.* 2022). A estrutura do antibiótico citado pode ser observada na Figura 3.

**Figura 3.** Estrutura do antibiótico sulfametoxazol

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Sulfadiazina ou 4-amino-*N*-pirimidina-2-il-benzenosulfonamida (SDZ) é uma sulfonamida amplamente utilizada tanto em seres humanos quanto em animais de criação. Com fórmula molecular  $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ , a sulfadiazina é empregada principalmente no tratamento de toxoplasmose, infecções do trato urinário e outras infecções causadas por bactérias patogênicas gram-positivas e gram-negativas (Yu *et al.* 2024; Elamin *et al.* 2023). A estrutura do antibiótico pode ser observada na Figura 4.

**Figura 4.** Estrutura do antibiótico sulfadiazina

Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Contudo, a má utilização destes medicamentos faz com que ocorra a presença de resíduos no corpo humano, em carnes e leite. Com isso, algumas técnicas analíticas têm sido empregadas para a determinação destes resíduos, como por exemplo a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*) (Dubreil-Chéneau *et al.* 2014; Tsai *et al.* 2010) e a espectroscopia de fluorescência (Li *et al.* 2020; Yu *et al.* 2013). Porém, por serem consideradas técnicas analíticas com alto valor agregado e complexas, as técnicas eletroanalíticas surgem como alternativa a esses métodos, podendo citar a utilização de sensores eletroquímicos.

Existem vários trabalhos na literatura que citam o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção de sulfonamidas, podendo citar o trabalho de Henrique *et al.* (2021), no qual os autores desenvolveram um sensor eletroquímico serigrafado utilizando uma tinta condutora produzida com goma laca e grafite, e papel impermeável como substrato, para a detecção de SMX em amostras de águas naturais e leite, obtendo uma faixa linear com concentrações variando de 5,00 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de 0,4  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; o trabalho de Braga *et al.* (2010), no qual os autores utilizaram um eletrodo de carbono vítreo para a detecção de SDZ em amostras medicamentosas, no qual obtiveram uma faixa linear de 62,7 a 340  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de 10,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; e o trabalho de Yeh, Huang, and Huang (2022), no qual os autores utilizaram um compósito biocompatível de estrutura em camadas de óxido de grafeno/grafeno sob um substrato de óxido de índio e estanho para a detecção de SMX, em uma faixa linear de 0,1 a 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção de 0,06  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Entretanto, foi encontrado na literatura apenas um trabalho (Lisboa *et al.* 2022) no qual é demonstrado a utilização de sensores eletroquímicos produzidos por manufatura aditiva para a detecção de sulfonamidas, porém os autores utilizaram outra molécula. Em relação à detecção da molécula de SMX e SDZ, não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizem estes dispositivos impressos por manufatura aditiva para tal finalidade.

Neste contexto, o foco deste trabalho é a detecção de SMX e SDZ em amostras de água e leite, utilizando sensores eletroquímicos produzidos com filamentos feitos em laboratório.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desta dissertação foi sintetizar, caracterizar e aplicar um filamento condutor a partir de um compósito polimérico, utilizando PLA como matriz polimérica e grafite e nanotubos de carbono de paredes múltiplas como materiais condutores. Além disso, um sensor eletroquímico foi confeccionado, utilizando o filamento condutor produzido, e aplicado para a detecção de antibióticos, como o SMX e a SDZ.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar um compósito condutor utilizando PLA, CB e MWCNTs;
- Estudar as diferentes proporções para produzir um compósito otimizado;
- Caracterizar o filamento condutor produzido utilizando técnicas eletroquímicas e morfológicas;
- Projetar um sensor eletroquímico utilizando um *software* CAD;
- Realizar a manufatura aditiva dos eletrodos utilizando o filamento condutor produzido;
- Avaliar o desempenho analítico na determinação de SMX e SDZ em amostras reais;
- Avaliar os indicadores da métrica de verbor analítico.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL, SOLUÇÕES E DISPERSÕES

Sulfametoxazol (SMX, 98% de pureza), Sulfadiazina (SDZ, 99% de pureza), ferrocenometanol (FcMeOH, 97% de pureza) e TWEEN<sup>®</sup> 20 (monolaurato de polioxietilenosorbitano, 40% de pureza) foram obtidos da Sigma Aldrich<sup>®</sup> (Saint Louis, MO, Estados Unidos). Clorofórmio (99,8% de pureza), cloreto de potássio (KCl, 99,0% de pureza) e ácido acético glacial (99,7% de pureza) foram obtidos da Synth<sup>®</sup> (Diadema, SP, Brasil). Ácido bórico (99,5% de pureza), hidróxido de sódio (98% de pureza) e ácido fosfórico (85% de pureza) foram obtidos da Dinâmica Química Contemporânea<sup>®</sup> (Indaiatuba, SP, Brasil). Acetona (P.A./ACS) foi obtida da NEON<sup>®</sup> (Suzano, SP, Brasil). Etanol de cereais foi obtido da CereAlcool<sup>®</sup> (São Pedro do Turvo, SP, Brasil). As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura obtida pelo sistema Millipore<sup>™</sup> Synergy<sup>®</sup> (Molsheim, França), com resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C. Os grãos de PLA virgem (com massa molar de 7.129 g mol L<sup>-1</sup>), para a produção dos filamentos, foi obtido da 3DLab<sup>®</sup> (Betim, MG, Brasil). Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram obtidos da nFinitu Tech LLC<sup>®</sup> (Pompano Beach, FL, Estados Unidos), com diâmetro externo de 20 a 30 nm e diâmetro interno de 5,0 a 10 nm. O negro de fumo VULCAN<sup>®</sup> XC72R utilizado foi obtido da Cabot<sup>®</sup> (Billerica, MA, Estados Unidos), com tamanho médio de partícula de 50 nm. Os eletrodos foram lixados utilizando uma lixa d'água de carbetto de silício (SiC) n° 1200 Klingspor<sup>®</sup> (Bielsko-Biała, SL, Polônia). Os eletrodos foram impermeabilizados utilizando o esmalte para unhas Cora<sup>®</sup> Base Brilho Cuidados (Serrana, SP, Brasil). Os eletrodos de pseudo-referência foram pintados utilizando tinta de prata comercial obtida da Electron Microscopy Sciences (Hatfield, PA, Estados Unidos).

### 3.2 EQUIPAMENTOS

O compósito condutor foi produzido utilizando um agitador magnético Biomixer<sup>®</sup> AM-10 (Curitiba, PR, Brasil). Uma bomba à vácuo Primatec<sup>®</sup> 121 (Itu, SP, Brasil) foi utilizada para realização da filtração à vácuo do compósito. Uma estufa Cienlab<sup>®</sup> CE 205/81 (Campinas, SP, Brasil) foi utilizada para a secagem do compósito. Os filamentos condutores foram produzidos utilizando uma extrusora Filmaq3D<sup>®</sup> CV (Curitiba, PR, Brasil) e a impressão dos sensores eletroquímicos foi realizada utilizando uma impressora 3D Sethi3D<sup>®</sup> S3 (Campinas, SP, Brasil). As análises de pH foram realizadas utilizando um pHmetro BEL Engineering<sup>®</sup> W3B (Monza, MB, Itália). As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm PGSTAT101 (Utrecht, UT, Países Baixos), gerenciado pelo *software* Nova 2.1.7.

### 3.3 PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS CONDUTORES

Os filamentos condutores foram produzidos em laboratório, em diferentes proporções estudadas de material polimérico e material condutor. A metodologia de produção dos filamentos utilizada é uma adaptação do trabalho de Stefano, Silva, *et al.* (2022).

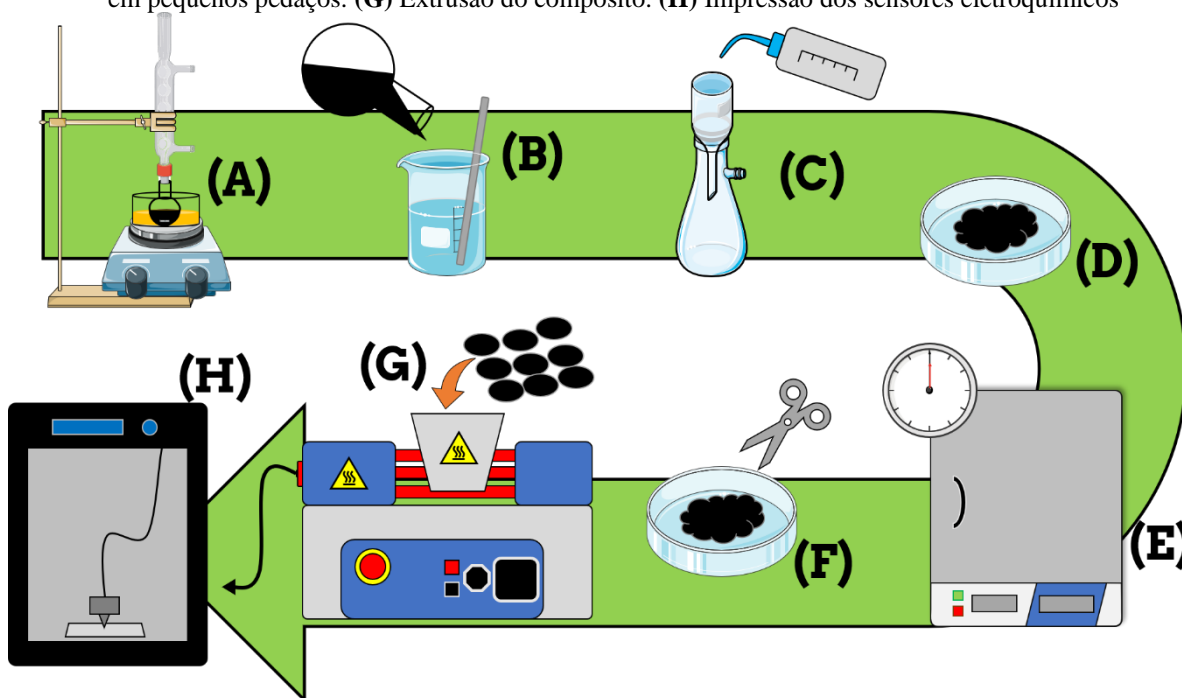
O material condutor foi disperso em uma mistura de 200 mL de acetona e 50 mL de clorofórmio (4:1 v/v) e colocado para aquecer sob refluxo em um balão de fundo redondo, em banho de óleo a 70 °C por 10 minutos, em agitação de 500 rpm. Após, o PLA foi adicionado ao balão contendo o material condutor e aumentou-se a agitação para 1500 rpm. Esse processo de solubilização durou 3 horas.

Passado o tempo de solubilização, em um béquer de 2 L foram adicionados 800 mL de etanol (para realizar a função de solvente de recristalização do PLA) e a mistura do material condutor e polimérico, agitando com um bastão de vidro para que o solvente de recristalização entrasse em contato com todo o material, proporcionando a recristalização completa do PLA, formando um material compósito sólido.

Por fim, o compósito produzido foi filtrado à vácuo e lavado com o solvente de recristalização para a remoção dos solventes de dissolução e, posteriormente, passou por

secagem em estufa a 50 °C durante à noite. Para a produção dos filamentos a partir do compósito formado, o material foi dividido em pedaços menores e depositado em uma extrusora, sob temperatura de 220 °C. O procedimento descrito pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5.** Processo de produção dos filamentos condutores. (A) Incorporação do material condutor na base polimérica por meio de dissolução em solventes. (B) Recristalização do compósito. (C) Filtração do compósito e lavagem com etanol. (D) Obtenção do material compósito. (E) Secagem em estufa. (F) Partição do compósito em pequenos pedaços. (G) Extrusão do compósito. (H) Impressão dos sensores eletroquímicos



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

### 3.4 MANUFATURA ADITIVA E TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS

Após a fabricação dos filamentos condutores, os mesmos foram inseridos em uma impressora 3D, para que fosse possível realizar a manufatura aditiva dos sensores eletroquímicos. O sistema eletroquímico foi projetado utilizando o *software* de computação gráfica 3D, Blender<sup>®</sup>, o qual conta com três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de pseudo-referência. Os parâmetros de impressão foram otimizados e podem ser encontrados abaixo na Tabela 1.

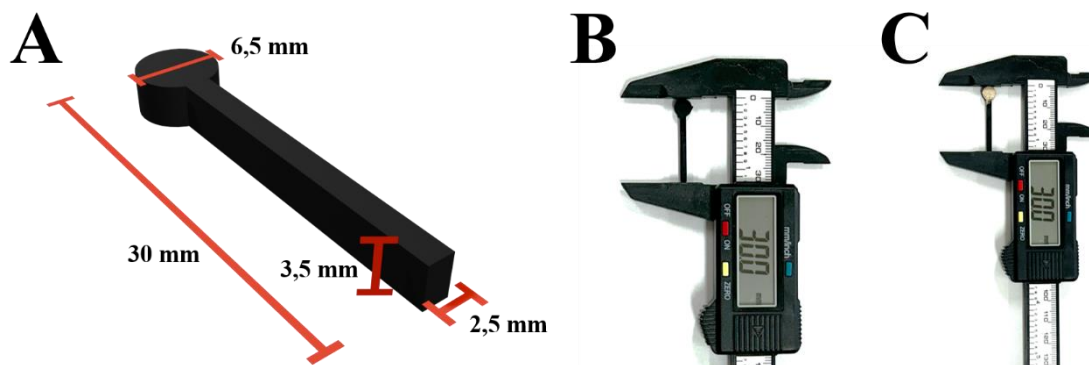
Tabela 1. Parâmetros operacionais de impressão utilizados

Parâmetro operacional	Valores utilizados
Diâmetro do bico de impressão	0,6 mm
Altura de camada	0,0875 mm
Porcentagem de preenchimento	100%
Padrão de preenchimento	Retilíneo
Temperatura da mesa aquecida	65 °C
Temperatura do extrusor	210 °C
Velocidade de impressão	900 mm min <sup>-1</sup>

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Os eletrodos foram confeccionados no formato “pirulito” (do inglês *lollipop*), no qual a haste possui 30 mm de altura, 2,5 mm de largura e 3,5 mm de profundidade. A área de trabalho constitui um círculo com um diâmetro de 6,5 mm, denotando uma área de 0,33 cm<sup>2</sup>. A Figura 6 demonstra a dimensão dos eletrodos produzidos.

Figura 6. (A) Esquema do eletrodo com as dimensões. (B) Eletrodo de trabalho/auxiliar. (C) Eletrodo de pseudo-referência



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Posterior ao processo de impressão, foi realizado o polimento mecânico na superfície dos eletrodos com a lixa d’água de granulometria 1200, com a finalidade de obter-se um melhor desempenho eletroquímico, de acordo com o trabalho de Kalinke *et al.* (2020). Os eletrodos foram impermeabilizados com esmalte para unhas incolor, deixando a área de trabalho exposta e sem impermeabilização, e foram postos para secar durante 30 minutos antes das medições eletroquímicas. O eletrodo de pseudo-referência foi pintado com tinta de prata comercial para garantir que as análises fossem mais estáveis. O processo de manufatura aditiva até a obtenção

do sinal analítico e o sistema eletroquímico podem ser observados na Figura 7 e Figura 8, respectivamente.

**Figura 7.** Processo de produção dos sensores eletroquímicos. (A) Manufatura aditiva dos eletrodos. (B) Tratamento mecânico da superfície dos eletrodos. (C) Obtenção do sinal analítico



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

**Figura 8.** Sistema eletroquímico. O conector azul é referente ao eletrodo de pseudo-referência, o conector vermelho é o eletrodo de trabalho e o eletrodo preto é o eletrodo auxiliar



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS, TÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS

Com a finalidade de caracterizar a morfologia do filamento e do sensor eletroquímico produzidos, algumas técnicas microscópicas e espectroscópicas foram utilizadas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) da

superfície do eletrodo e dos filamentos foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura ThermoFisher Scientific™ Prisma™ E (Waltham, MA, Estados Unidos), em aceleração de voltagem de 10 kV, modo de baixo vácuo de 10 Pa e utilizando o detector de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETD, do inglês *Everhart-Thornley detector*).

A caracterização por espectroscopia de refletância total atenuada no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR, do inglês *Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance Spectroscopy*) foi realizada utilizando o espectrofotômetro Bruker TENSOR II (Ettlingen, BW, Alemanha), com resolução de  $4,0\text{ cm}^{-1}$ , intervalo de varredura de 4000 a  $550\text{ cm}^{-1}$  e número de varreduras de 64.

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Raman confocal HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution (Quioto, Japão), com laser verde ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ), potência de 50 mW, filtro de potência de 2%, grade de difusão de  $600\text{ g mm}^{-1}$ , modo duoScan ligado varrendo uma área retangular de  $30 \times 30\text{ }\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 120 s, 4 acumulações e com correção da linha base.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o equipamento da Shimadzu™ DTG-60H (Quioto, Japão), em amostra de ar sintético com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , para um intervalo de 25 a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . As massas das amostras utilizadas foram de aproximadamente 6,0 mg. A termogravimetria derivada (DTG, do inglês *Derivative Thermogravimetry*) foi realizada derivando a curva de TGA em um *software* de tratamento de dados.

A análise de molhabilidade foi realizada utilizando um dispositivo impresso em 3D para medição de ângulo de contato, construído e patentado previamente em nosso grupo de pesquisa (Silva, Tartare, *et al.* 2020). O volume da gota utilizada foi de  $50\text{ }\mu\text{L}$ . A câmera utilizada foi a de um Apple iPhone 14, com uma lente de 26 mm, abertura do diafragma de  $f/1.5$ , valor de exposição (EV, do inglês *Exposition Value*) de 0, velocidade do obturador de  $1/60\text{ s}$  e sensibilidade fotográfica (ISO) de 100. O tratamento das imagens obtidas foi realizado utilizando o *software* Blender®.

Para verificar o desempenho do sensor eletroquímico, algumas técnicas eletroquímicas foram utilizadas, podendo citar as voltametrias cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*), de pulso diferencial (DPV, do inglês *Differential Pulse Voltammetry*) e de onda quadrada (SWV, do inglês *Square Wave Voltammetry*).

### 3.6 PREPARO DAS AMOSTRAS E AVALIAÇÃO ECOLÓGICA

As amostras analisadas na determinação de SMX foram água de poço artesiano, obtida na Universidade Federal de São Carlos, *campus* Araras (22°18'54,8"S, 47°22'50.9"O); água da torneira obtida da rede de distribuição de água da cidade de Araras-SP; e leite desnatado industrializado tipo UHT da marca Italcac® (Corumbáiba, GO, Brasil), comercializado em mercado local.

O preparo das amostras de água foi realizado com a diluição das mesmas em eletrólito suporte. Posteriormente, elas foram fortificadas com concentrações conhecidas do analito para realização dos testes de adição e recuperação, para verificar a eficiência do sistema proposto na detecção eletroanalítica do antibiótico.

Para o preparo da amostra de leite, seguiu-se a metodologia de Jodar *et al.* (2019), no qual foram utilizados 5,0 mL de leite, 25 mg de SMX, 2,25 µL de TWEEN® 20 e completado com tampão Britton-Robinson (BR) 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) até 10 mL. Deste, uma alíquota de 200 µL foi utilizada para o preparo de 2,0 mL de uma solução-estoque de 0,01 mol L<sup>-1</sup> e posteriormente, diluída para concentrações menores. Todas as amostras utilizadas foram preparadas no dia das análises eletroquímicas.

Arelado à detecção de amostras, foi realizada a análise da métrica de verdor analítico (do inglês *Analytical Greenness Metric – AGREE*), que leva em conta os 12 princípios da Química Analítica Verde na análise das amostras, sendo: **1.** Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar o tratamento de amostra; **2.** O tamanho mínimo da amostra e o número mínimo de amostras são objetivos; **3.** Se possível, as medições deverão ser realizadas *in situ*; **4.** A integração de processos e operações analíticas economiza energia e reduz o curso de reagentes; **5.** Devem ser selecionados métodos automatizados e miniaturizados; **6.** A derivatização deve ser evitada; **7.** Deve ser evitada a geração de um grande volume de resíduos analíticos e deve ser assegurada uma gestão adequada dos resíduos analíticos; **8.** Métodos multianalíticos ou multiparâmetros são preferidos em vez de métodos que utilizam um analito de cada vez; **9.** O uso de energia deve ser minimizado; **10.** Devem ser preferidos reagentes obtidos de fontes renováveis; **11.** Os reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos; **12.** A segurança do operador deve ser aumentada (Pena-Pereira, Wojnowski, and Tobiszewski 2020). A métrica possui uma pontuação que vai de 0 a 1,0, em que 0 indica que a análise utilizada está em desacordo com os princípios da Química Analítica Verde e 1,0 indica que a análise está de acordo com os mesmos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDO DE PROPORÇÃO E CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Primeiramente, realizou-se o estudo de proporção com a finalidade de verificar-se qual proporção conferia o melhor desempenho eletroanalítico. Os filamentos produzidos, bem como a informação da porcentagem de cada material utilizado podem ser conferidos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Proporções dos filamentos condutores produzidos

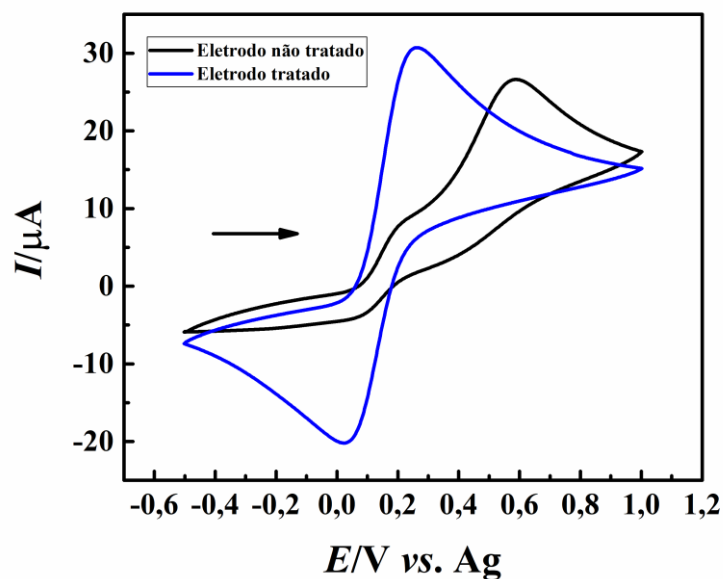
<b>Filamentos produzidos</b>	<b>Porcentagem de material condutor (%)</b>	<b>Porcentagem de CB (%)</b>	<b>Porcentagem de MWCNTs (%)</b>	<b>Porcentagem de PLA (%)</b>
<b>A</b>	17,0	15,0	2,0	83,0
<b>B</b>	20,0	15,0	5,0	80,0
<b>C</b>	25,0	20,0	5,0	75,0
<b>D</b>	28,5	18,5	10	71,5

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Alguns fatores foram analisados para a escolha do melhor filamento produzido, como por exemplo a capacidade de impressão e o comportamento eletroquímico na presença de uma sonda eletroquímica. Com isso, pôde-se verificar que o filamento D (o que possuía 28,5% de material condutor) se apresentou como um filamento demasiadamente quebradiço, o que dificultava a introdução do mesmo na impressora 3D. Por isso, descartou-se a utilização de tal filamento, pois o mesmo apresentava uma porcentagem elevada de material condutor. Os três filamentos restantes (A, B e C) passaram no teste de capacidade de impressão, pois houve facilidade na introdução dos filamentos na impressora 3D.

Antes de prosseguir com o teste de comportamento eletroquímico, foi realizado um estudo preliminar de tratamento para verificar sua necessidade. Os resultados podem ser verificados na Figura 9, no qual foram avaliados o eletrodo de trabalho feito com o filamento de 20% de material condutor sem tratamento e com tratamento mecânico utilizando lixa d'água de carbetto de silício (SiC) n° 1200. É possível observar que no voltamograma do eletrodo sem tratamento há a presença apenas do pico anódico. Já no voltamograma do eletrodo tratado, é possível observar os dois picos, além da separação entre os potenciais de pico se mostrar menor do que o eletrodo sem tratamento. Portanto, seguiu-se com o tratamento nos eletrodos.

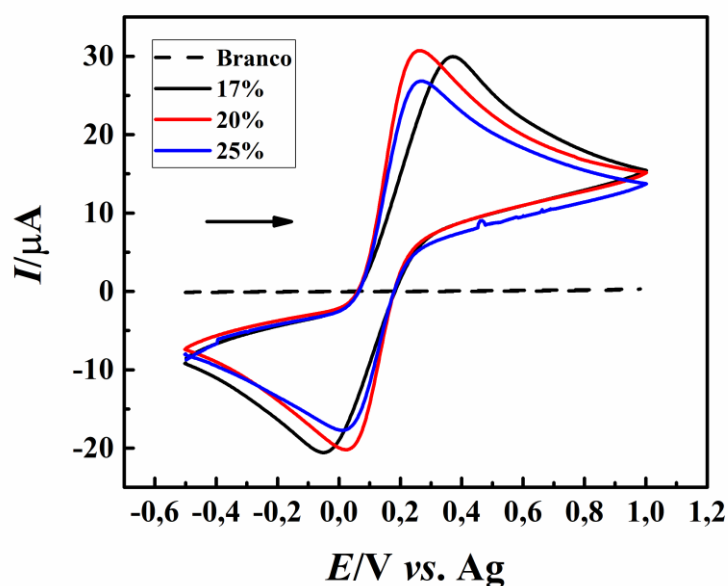
**Figura 9.** Voltamogramas cíclicos obtidos pelos eletrodos sem tratamento (linha preta) e tratado (linha azul), feitos com o filamento de 20% de material condutor, na presença de FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Posteriormente, seguiu-se com os três filamentos para o teste de comportamento eletroquímico. O desempenho eletroquímico dos eletrodos foi avaliado através da técnica de voltametria cíclica, no qual foi utilizado FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 10 ilustra os resultados obtidos para cada filamento utilizado.

**Figura 10.** Voltamogramas cíclicos obtidos pelos eletrodos produzidos com filamentos de 17% (linha preta), 20% (linha vermelha) e 25% de material condutor (linha azul), na presença de FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A linha tracejada se refere à ausência da sonda eletroquímica;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

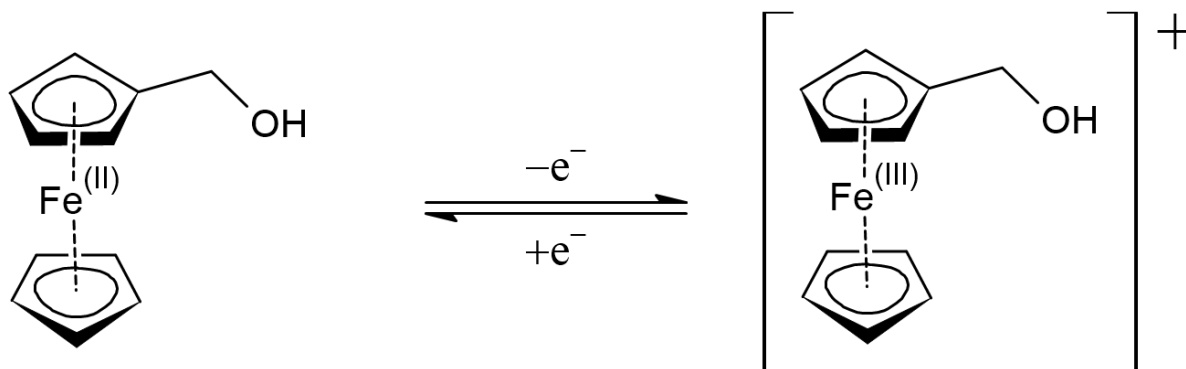
Os parâmetros eletroquímicos obtidos através da Figura 10 estão registrados na Tabela 3. As correntes de pico anódicas ( $I_{pa}$ ) obtidas para os filamentos de 17 e 20% de material condutor estão com os valores bem próximos entre si: 29,9 e 30,7  $\mu\text{A}$ , respectivamente. Para as correntes de pico catódicas ( $I_{pc}$ ), o mesmo comportamento é descrito, com valores de  $-20,6$  e  $-20,2$   $\mu\text{A}$ , para os filamentos de 17 e 20% de material condutor, respectivamente. Para o filamento de 25% de material condutor, os valores foram discrepantes, com 26,8  $\mu\text{A}$  para a corrente de pico anódica e  $-17,7$   $\mu\text{A}$  para a corrente de pico catódica. Porém, a razão obtida entre as correntes anódicas e catódicas ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) foram semelhantes, com 1,46 para o filamento de 17%; 1,52 para o filamento de 20%; e 1,51 para o filamento de 25%, indicando um favorecimento de 26, 52 e 51% na oxidação em relação à redução, respectivamente. Porém, a separação entre os potenciais de pico ( $\Delta E_p$ ) obtida para cada filamento foi diferente, com 422 mV para o filamento de 17% de material condutor; 241 mV para o filamento de 20%; e 258 mV para o filamento de 25%. Portanto, o filamento contendo 20% de material condutor foi o escolhido para as etapas futuras, pois possuiu a maior magnitude na corrente de pico anódica, além de possuir uma menor separação entre os potenciais de pico.

**Tabela 3.** Parâmetros eletroquímicos obtidos para as diferentes proporções

Proporção de material condutor (%)	Parâmetros eletroquímicos					
	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pa}/I_{pc}$	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
<b>17</b>	29,9	$-20,6$	1,46	371	$-51,0$	422
<b>20</b>	30,7	$-20,2$	1,52	264	23,0	241
<b>25</b>	26,8	$-17,7$	1,51	268	10,0	258

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Na Figura 11, é observado o processo de oxirredução do FcMeOH (Astruc 2017; Wei and Diaconescu 2019), no qual um elétron é consumido em uma reação reversível, produzindo o composto ferricínio-metanol, com o átomo central (ferro) do complexo metalloceno passando de um estado de oxidação +2 para +3.

**Figura 11.** Processo de oxirredução do FcMeOH

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

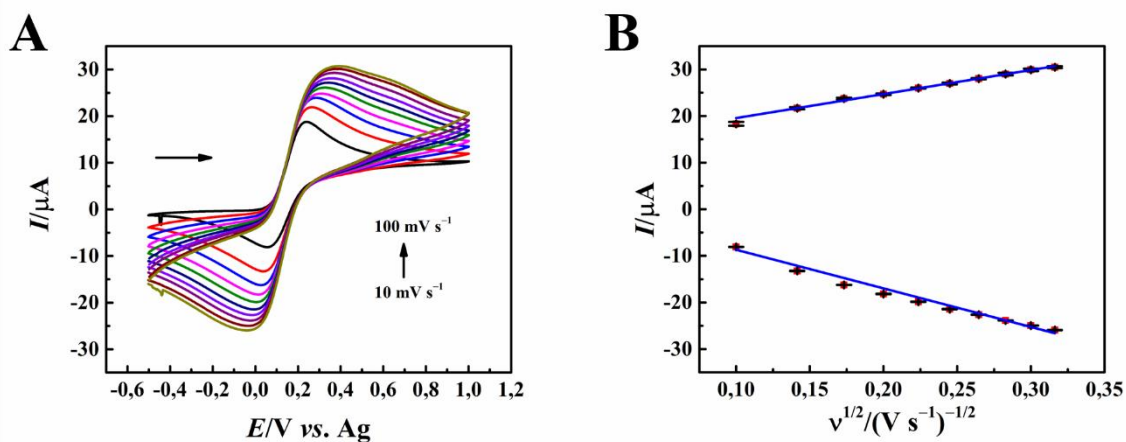
Foi observado um comportamento linear entre o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura e a corrente elétrica obtida. Com isso, a área eletroativa foi calculada utilizando a equação de Randles-Ševčík (Equação 1), no qual variou-se a velocidade de varredura entre 10,0 e 100  $\text{mV s}^{-1}$  (Figura 12). A sonda eletroquímica utilizada foi o FcMeOH 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  e o eletrólito suporte foi o KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ .

**Equação 1.** Equação de Randles-Ševčík.  $I_p$  = corrente de pico;  $n$  = número de elétrons transferidos na reação redox;  $A$  = área eletroativa;  $D$  = coeficiente de difusão da sonda eletroquímica;  $C$  = concentração da sonda eletroquímica;  $v$  = velocidade de varredura de potencial

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^2 \times A \times D^{\frac{1}{2}} \times C \times v^{\frac{1}{2}}$$

Fonte: Skoog *et al.* (2013).

**Figura 12.** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos pelo filamento de 20% de material condutor na presença de FcMeOH 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  em KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , em diferentes velocidades de varredura (10,0 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). (B) Relação da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) com as correntes de pico anódicas e catódicas



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O coeficiente de difusão utilizado no cálculo foi de  $7,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , para o FcMeOH em KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (Sun and Mirkin 2006). A área eletroativa obtida foi de  $0,09 \pm 0,03 \text{ cm}^2$  e

a área geométrica é de 0,33 cm<sup>2</sup>. Este comportamento é devido à presença de uma maior porcentagem de material não condutor (80%) na composição do filamento, fazendo com que haja a diminuição da eletroatividade do eletrodo. Portanto, adotou-se o acrônimo CB-MWCNTs/PLA para identificar o sensor produzido com o filamento de 20% de material condutor, visto que esta porcentagem foi a selecionada como ótima.

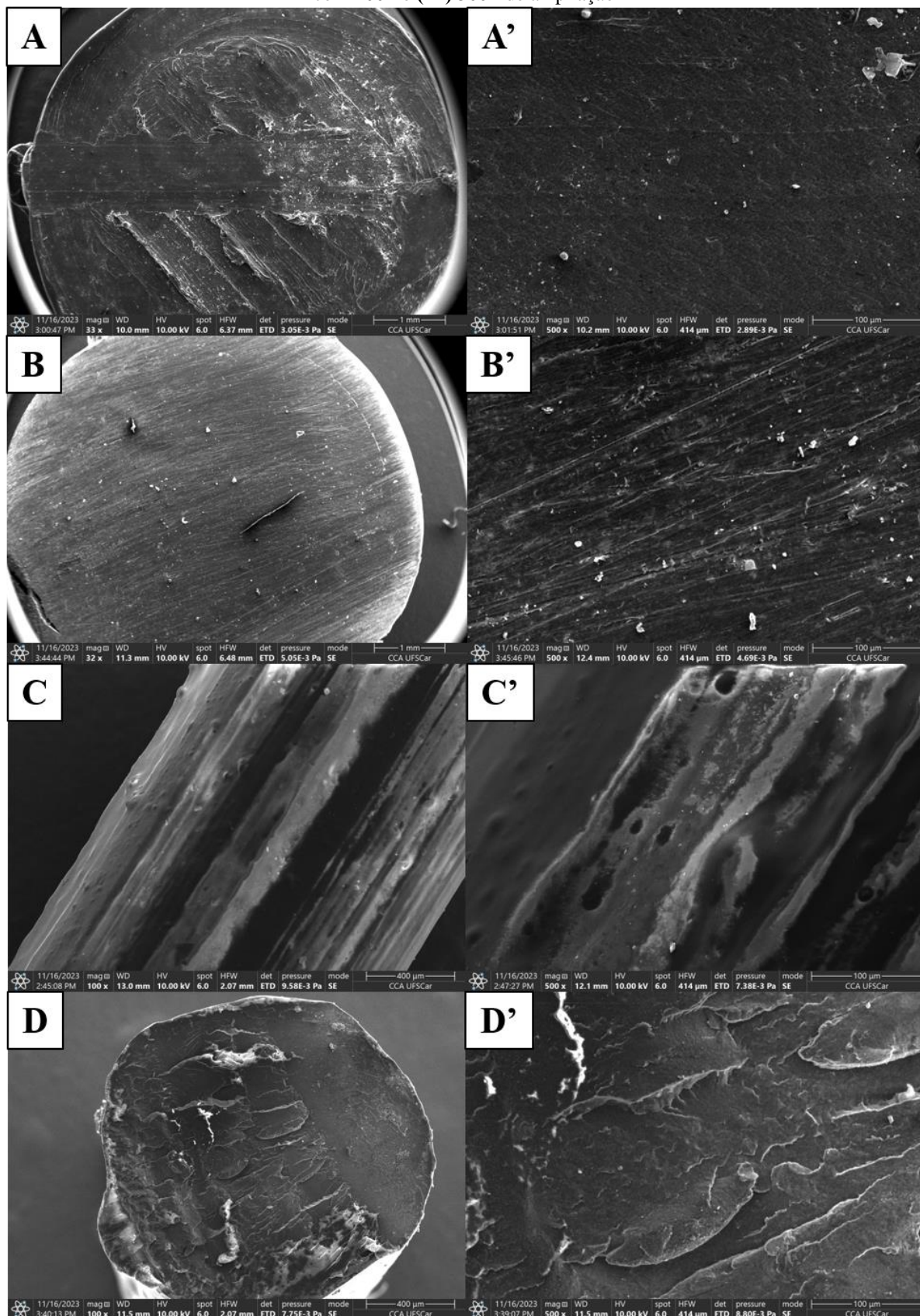
## 4.2 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS DO SENSOR CB-MWCNTs/PLA

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As características estruturais e químicas do eletrodo e do filamento produzidos foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura, de acordo com a Figura 13. Foi avaliada a superfície do eletrodo antes (A e A') e após (B e B') o lixamento, em duas ampliações diferentes: 32× (A e B) e 500× (A' e B'). Além disso, avaliou-se a estrutura do filamento em uma imagem superficial (C e C') e um corte transversal (D e D'), em duas ampliações diferentes: 100× (C e D) e 500× (C' e D').

É possível observar na Figura 13A que a superfície do eletrodo após a impressão apresentou-se de forma rugosa e com algumas imperfeições advindas do processo de impressão. Após o processo de polimento mecânico, é possível notar na Figura 13B que as imperfeições foram retiradas, deixando a superfície mais lisa. Porém na Figura 13B' é possível observar que o processo de polimento mecânico proporcionou a formação de sulcos na superfície do eletrodo. Na Figura 13C e C', é possível constatar que o filamento produzido possui uma superfície rugosa e com presença de poros, porém no corte transversal (Figura 13D e D') podemos perceber que a estrutura interna é homogênea e lisa.

**Figura 13.** Imagens de SEM obtidas com o filamento de 20% de material condutor. **(A)** Eletrodo sem tratamento com 32× e **(A')** 500× de ampliação. **(B)** Eletrodo tratado por polimento mecânico com 32× e **(B')** 500× de ampliação. **(C)** Superfície do filamento com 100× e **(C')** 500× de ampliação. **(D)** Corte transversal do filamento com 100× e **(D')** 500× de ampliação

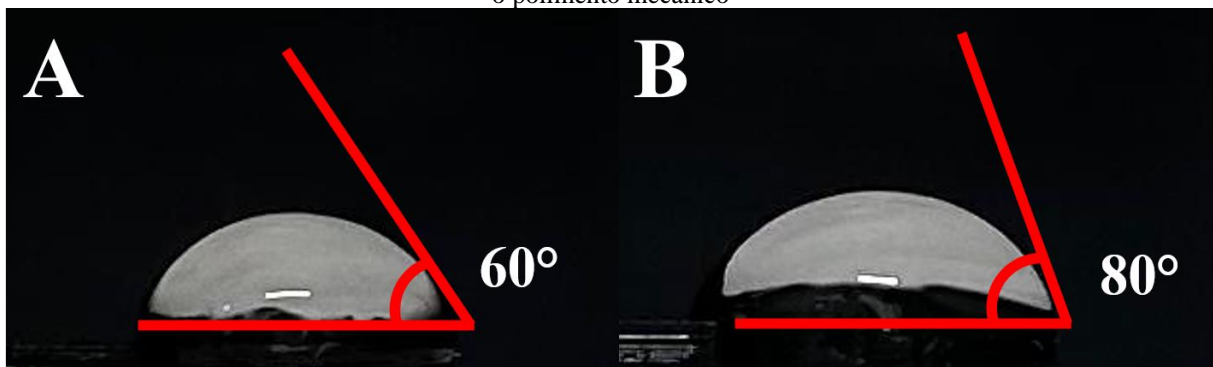


Fonte: elaborada pelo autor (2023).

#### 4.2.2 Análise de Molhabilidade por Ângulo de Contato

Foram executados ensaios de molhabilidade por meio da medição de ângulo de contato, visando identificar quaisquer modificações potenciais na superfície dos eletrodos em relação ao seu grau de molhabilidade. De acordo com a literatura (Drelich *et al.* 2011), quando o ângulo de contato medido compreende o intervalo de  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , considera-se a superfície com um caráter predominantemente hidrofílico, ou seja, a superfície atrai e interage com a água. Quando o ângulo medido compreende o intervalo de  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , considera-se a superfície com caráter predominantemente hidrofóbico, ou seja, a superfície não tem afinidade pela água. Na Figura 14, é possível observar que há a mudança do ângulo de contato conforme as diferentes superfícies utilizadas. No eletrodo não tratado (Figura 14A), pôde-se observar que a superfície tem um caráter mais hidrofílico, possuindo um ângulo de contato de  $60^\circ$ . Ao realizar o polimento mecânico, o ângulo de contato medido apresentou uma mudança para  $80^\circ$  (Figura 14B), indicando que a superfície continuou hidrofílica, porém menos do que o inicial, podendo atribuir à presença de ranhuras na superfície do material e possível exposição dos nanomateriais carbonáceos.

**Figura 14.** Imagens do ângulo de contato do (A) eletrodo de trabalho não tratado, (B) eletrodo de trabalho após o polimento mecânico



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

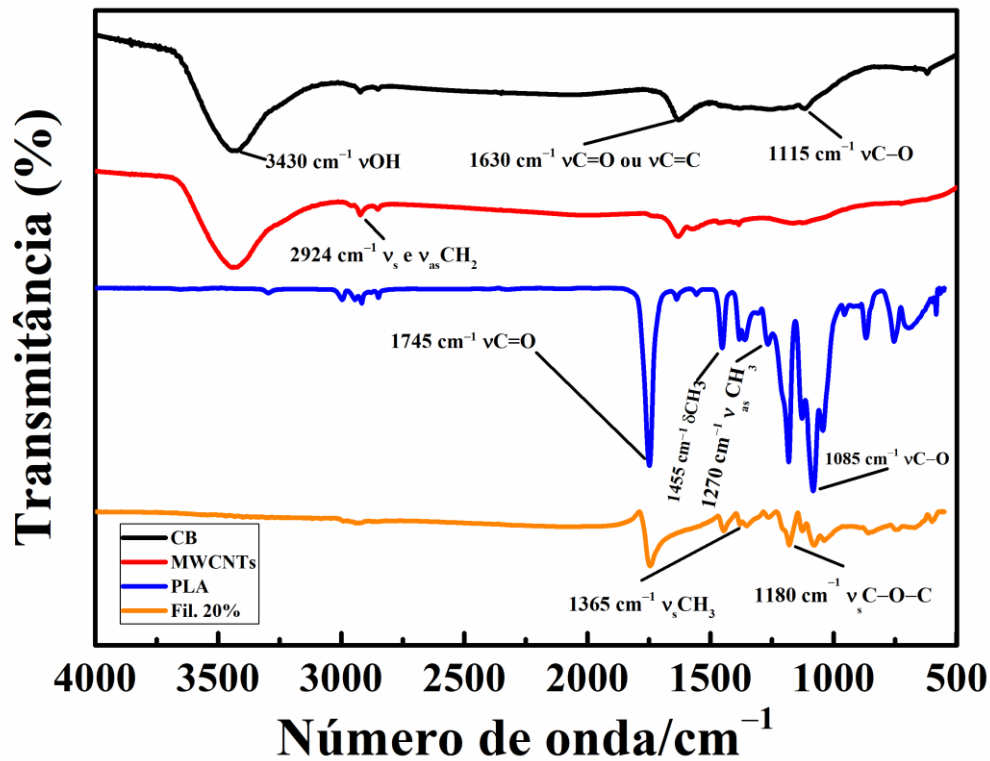
Na literatura é citado o aumento da hidrofobicidade dos sensores carbonáceos após o tratamento ou modificação da superfície de trabalho, podendo destacar o trabalho de Silva, Stefano, Kalinke, *et al.* (2023), no qual os autores realizaram o tratamento com DMF nos eletrodos feitos por manufatura aditiva utilizando filamento de grafeno condutor. Nos eletrodos não tratados, o ângulo obtido foi de  $113,9^\circ$  e após o tratamento, o ângulo passou a ser  $138,9^\circ$ . Outro trabalho a ser citado é o publicado por Mutz *et al.* (2023), no qual os autores modificaram

a superfície de um eletrodo impresso em 3D feito de grafite e PLA com nanopartículas de ouro e observaram o aumento do ângulo de contato após o procedimento. Com isso, antes da modificação eles observaram que o ângulo era de 83° e após a modificação o valor passou a ser 91°. No caso deste trabalho, pode-se atrelar a exposição de materiais carbonáceos presentes na superfície de trabalho com a interação menos intensa desses materiais com a água, fazendo com que o valor do ângulo aumente após o tratamento.

#### **4.2.3 Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Análises de FTIR-ATR foram realizadas, com a finalidade de verificar as ligações químicas presentes nos materiais analisados, conforme a Figura 15. No espectro do CB e dos MWCNTs, foram encontradas bandas próximas a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , podendo atribuí-las ao estiramento OH proveniente da absorção de água ou grupos hidroxilas presentes nos materiais (Rocha *et al.* 2020; Kalinke *et al.* 2022). Em  $1630\text{ cm}^{-1}$  foram encontradas bandas que podem ser atribuídas ao estiramento C=O carboxílico ou ao estiramento C=C presente na rede grafítica. As bandas próximas a  $1115\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento C-O (Zappiello *et al.* 2016; Girei *et al.* 2012). Nos quatro materiais analisados, foram encontradas bandas próximas a  $2924\text{ cm}^{-1}$ , podendo atribuí-las ao estiramento simétrico e assimétrico de  $\text{CH}_2$  (Zappiello *et al.* 2016; Girei *et al.* 2012). Por conta de o filamento analisado possuir 80% de sua massa em material polimérico, o espectro de infravermelho se assemelha ao PLA puro, com bandas similares presentes nos dois materiais. Em  $1745\text{ cm}^{-1}$  podemos encontrar uma banda característica do PLA, que é atribuída ao estiramento C=O, proveniente do grupo éster de sua estrutura. Próximo a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , são encontradas bandas que podem ser relacionadas com o estiramento C-O-C simétrico, enquanto que em  $1085\text{ cm}^{-1}$  são encontradas as bandas relacionadas com o estiramento C-O, correspondendo à presença de grupos ésteres e carboxílicos. Por fim, as bandas identificadas próximas a  $1365$  e  $1270\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de estiramento de  $\text{CH}_3$  simétrico e assimétrico, respectivamente, enquanto que as bandas avistadas próximas a  $1455\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações  $\text{CH}_3$  em dobramento angular no plano (Rocha *et al.* 2020; Kalinke *et al.* 2022).

**Figura 15.** Espectros de infravermelho obtidos para o CB (linha preta), MWCNTs (linha vermelha), PLA (linha azul) e para o filamento com 20% de material de material condutor (linha laranja)



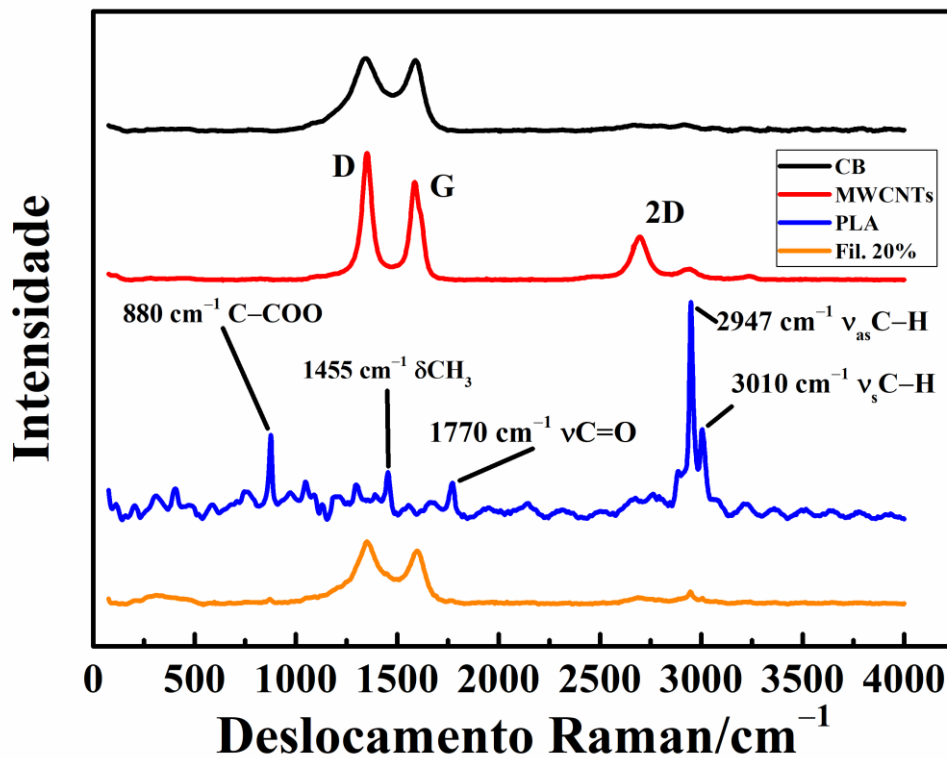
Fonte: elaborada pelo autor (2024).

#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com a finalidade de entender um pouco mais sobre a formação química e estrutural dos materiais analisados. Os espectros podem ser observados na Figura 16. A banda D (em 1350 cm<sup>-1</sup>) pode ser atribuída às vibrações fora do plano, sendo relacionada com a presença de carbonos desordenados, defeitos na estrutura ou até mesmo hibridização *sp*<sup>3</sup>. A banda G (em 1580 cm<sup>-1</sup>) pode ser atribuída às vibrações de estiramento no plano de átomos de carbono *sp*<sup>2</sup> (Browne *et al.* 2018; Rocha, Silva, *et al.* 2018). As duas bandas podem ser observadas no espectro do CB, MWCNTs e no filamento com 20% de material condutor, indicando que se tratam de materiais que possuem carbono em sua estrutura. Para o espectro dos MWCNTs, nota-se a presença da banda 2D (em 2700 cm<sup>-1</sup>), que pode ser atribuída à presença de camadas com comportamento próximo ao grafeno no material,

o que faz sentido, visto que a estrutura dos MWCNTs é composta por folhas de grafeno enroladas coaxialmente (Browne *et al.* 2018; Rocha, Silva, *et al.* 2018).

**Figura 16.** Espectros Raman obtidos para o CB (linha preta), MWCNTs (linha vermelha), PLA (linha azul) e para o filamento com 20% de material condutor (linha laranja)



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A relação de intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) indica a densidade dos defeitos estruturais e o grau de grafitação do material, com maiores valores indicando uma maior densidade de defeitos e menor grau de grafitação (Rocha, Silva, *et al.* 2018; Rocha, Dornellas, *et al.* 2018). Os valores obtidos para o CB, para os MWCNTs e para o filamento com 20% de material condutor foram 1,02, 1,29 e 1,17, respectivamente.

Para o espectro Raman do PLA, bandas características foram encontradas em 3010 e 2947 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de C-H da cadeia do PLA, respectivamente. Em 1770 cm<sup>-1</sup>, a banda encontrada pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O. A banda observada em 1455 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída às vibrações CH<sub>3</sub> em dobramento angular no plano e a banda em 880 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à vibração da ligação C-COO (Pandele *et al.* 2020). Quando observamos o espectro para o filamento com 20% de material condutor, podemos notar que há um resquício das bandas

características do PLA (por volta de 2900 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ ), porém, é notório observar que as bandas características dos materiais carbonáceos se sobressaem em relação às bandas do polímero.

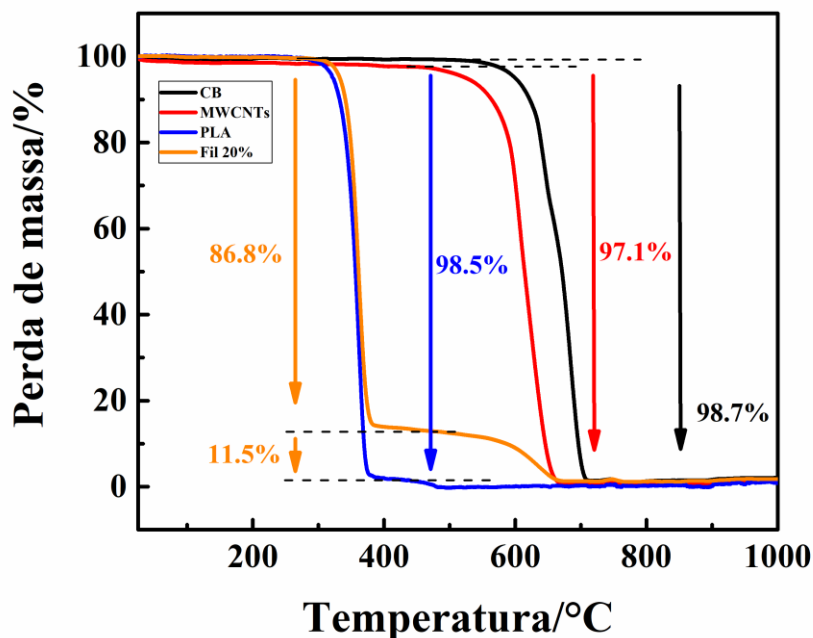
#### 4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises térmicas foram realizadas para verificar-se a estabilidade térmica do filamento produzido, bem como entender a capacidade de impressão do mesmo. Tais resultados podem ser verificados na Figura 17.

A perda de massa do CB se apresenta em um evento térmico entre 600 e 713 °C (Figura 18, linha preta), conferindo uma perda de 98,7% de massa. Para os MWCNTs, é observado um evento térmico entre 530 e 675 °C (Figura 18, linha vermelha), conferindo uma perda de massa de 97,1%. Para ambos os materiais, atribui-se tais eventos à combustão dos nanomateriais (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022). Para o PLA, o processo de degradação térmica ocorreu entre 314 e 380 °C (Figura 18, linha azul) e pode ser relacionado com o processo de cisão das ligações ésteres dos monômeros, correspondendo a 98,5% de perda de massa (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022).

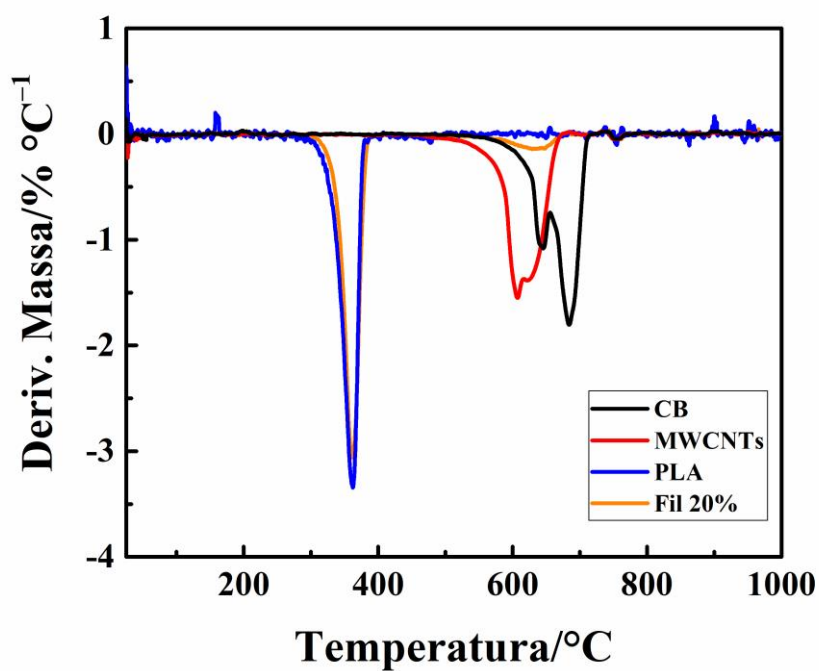
Por fim, para o filamento com 20% de material condutor, pôde-se observar a presença de dois eventos térmicos: o primeiro entre 325 e 385 °C e o segundo entre 555 e 675 °C (Figura 18, linha laranja). O primeiro evento térmico corresponde ao processo de degradação do PLA, denotando uma perda de massa de 86,8%. O segundo evento térmico condiz com a combustão dos nanomateriais condutores, com perda de massa de 11,5%. Além disso, é notório observar que o filamento produzido exibe uma estabilidade térmica até 300 °C, o que implica a utilização do mesmo na manufatura aditiva dos eletrodos, visto que a temperatura utilizada para a impressão dos eletrodos não ultrapassa 250 °C (Stefano, Silva, and Janegitz 2022; Stefano, Silva, *et al.* 2022).

**Figura 17.** Termograma do perfil da perda de massa em função da temperatura obtido para o CB (linha preta), MWCNTs (linha vermelha), PLA (linha azul) e o filamento produzido (linha laranja), em amostra de ar sintético com fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

**Figura 18.** Termograma da derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura obtida para o CB (linha preta), (B) MWCNTs (linha vermelha), (C) PLA (linha azul) e (D) o filamento produzido (linha laranja), em amostra de ar sintético com fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



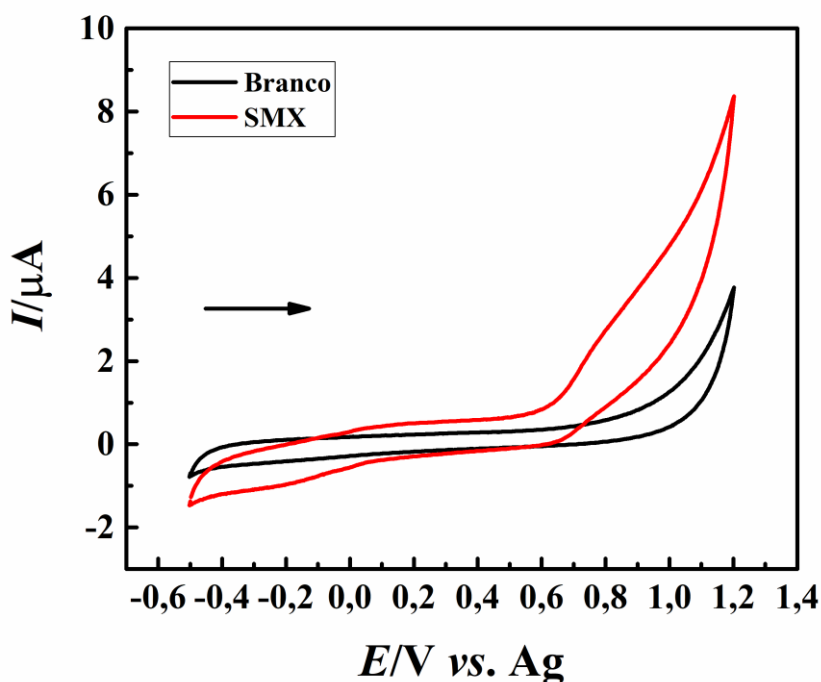
Fonte: elaborada pelo autor (2025).

### 4.3 DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFONAMIDAS UTILIZANDO O SENSOR CB-MWCNTs/PLA

#### 4.3.1 Comportamento eletroquímico do SMX

O comportamento eletroquímico do SMX, no sensor proposto, foi analisado por voltametria cíclica na presença de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  do analito em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), em velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , conforme ilustrado na Figura 19. Nota-se um comportamento irreversível e o aparecimento de um pico anódico próximo a  $810 \text{ mV}$  (*vs.* Ag), com corrente de  $2,83 \mu\text{A}$ , evidenciando a potencialidade do sensor CB-MWCNTs/PLA na detecção de SMX.

**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença (linha vermelha) e ausência (linha preta) de SMX  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0);  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

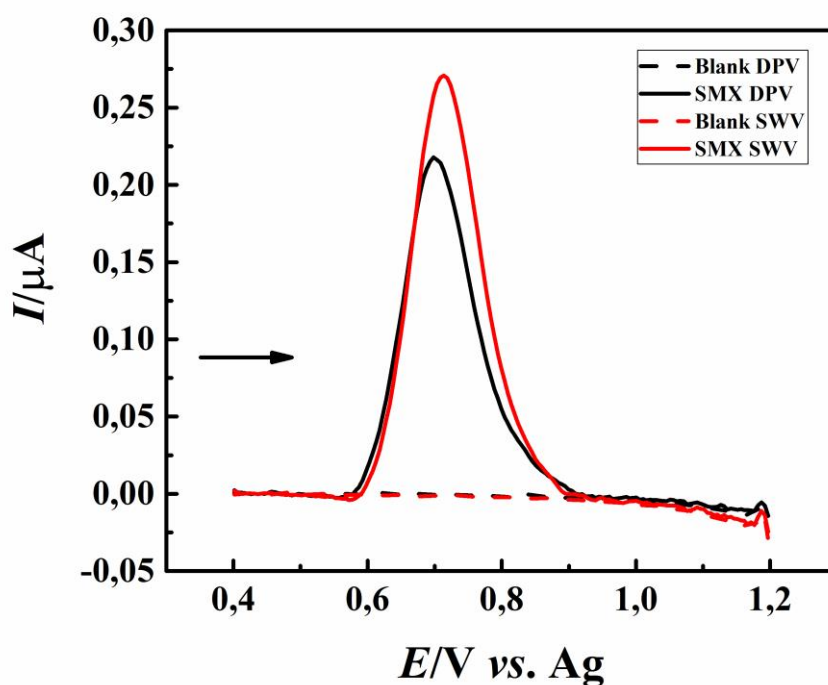


Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Posteriormente, foram comparadas as técnicas pulsadas (DPV e SWV) com a finalidade de verificar qual das duas conferia-nos um melhor desempenho eletroquímico na detecção de SMX. Para ambas, foram utilizados  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de SMX e tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0),

como mostra a Figura 20. Os parâmetros operacionais utilizados para a DPV foram: amplitude de pulso = 25 mV; tempo de modulação de pulso = 50 ms; velocidade de varredura = 30 mV s<sup>-1</sup>. No caso da SWV, os parâmetros operacionais utilizados foram: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0 mV; frequência = 6,0 Hz; velocidade de varredura = 30 mV s<sup>-1</sup>.

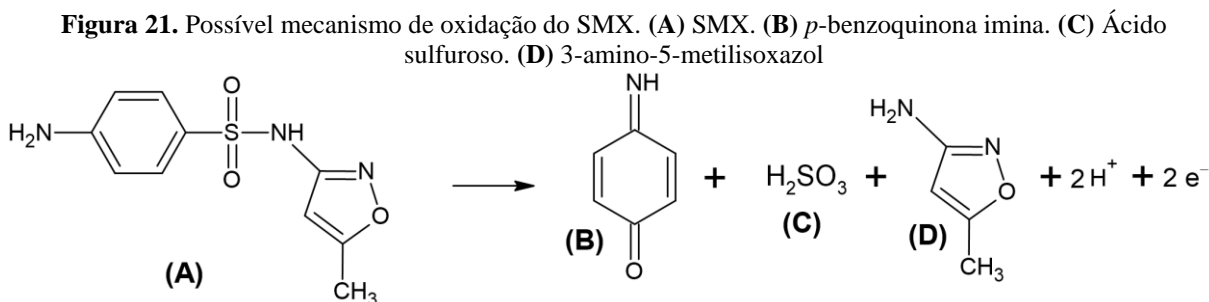
**Figura 20.** Voltamogramas de pulso diferencial (linha preta) e de onda quadrada (linha vermelha), com correção na linha de base, obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX 100 µmol L<sup>-1</sup> em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0); Parâmetros para a DPV: amplitude de pulso = 25 mV; tempo de modulação de pulso = 50 ms;  $\nu$  = 30 mV s<sup>-1</sup>; Parâmetros para a SWV: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0 mV; frequência = 6,0 Hz;  $\nu$  = 30 mV s<sup>-1</sup>



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Com isso, para a seleção da melhor técnica eletroanalítica, verificou-se que para a DPV foi obtida uma magnitude na corrente de pico de 0,22 µA e para a SWV a obtenção foi de 0,27 µA, sinalizando um acréscimo de 22,7%. Portanto, a técnica de SWV foi selecionada para realizar a detecção de SMX.

De acordo com a literatura (Henrique *et al.* 2021; Eleotério *et al.* 2018), o possível mecanismo de reação para o SMX pode ser observado na Figura 21. A reação envolve a transferência de 2 elétrons e 2 prótons, gerando como produtos a molécula *p*-benzoquinona imina, o ácido sulfuroso e a molécula de 3-amino-5-metilisoxazol, provenientes da fragmentação da molécula de SMX.

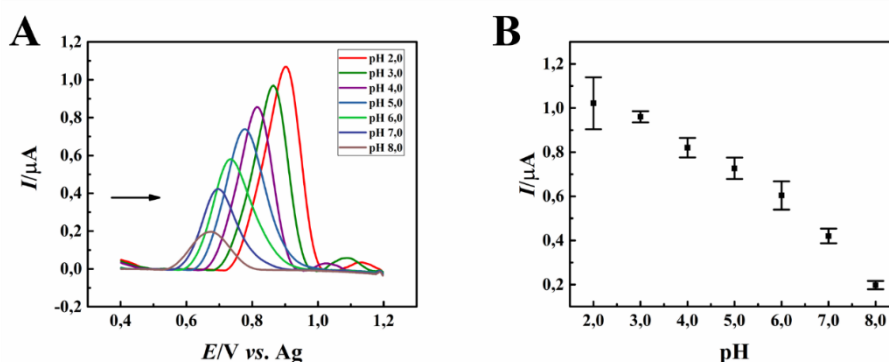


Fonte: elaborada pelo autor (2024).

#### 4.3.2 Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a determinação de SMX

Primeiramente foi otimizado o pH da solução tampão com a finalidade de obter-se a melhor condição para a determinação de SMX, e com esse objetivo, foram estudados os valores na faixa de 2,0 a 8,0, com uma variação de 1,0, conforme a Figura 22A. Com isso, foi possível observar na Figura 22B que o pH 2,0 foi o que forneceu uma maior magnitude na corrente de pico, porém apresenta um desvio-padrão demasiadamente elevado. Dessa forma, a segunda maior magnitude se encontra no pH 3,0 e conseqüentemente, apresenta um dos menores valores de desvio-padrão do intervalo. Para isso, foi selecionado o pH 3,0 para a determinação de SMX. Tal análise foi realizada utilizando 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de SMX em tampão BR 0,04  $\text{mol L}^{-1}$ .

**Figura 22.** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR 0,04  $\text{mol L}^{-1}$  em diferentes valores de pH. (B) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0; frequência = 6,0 Hz;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$

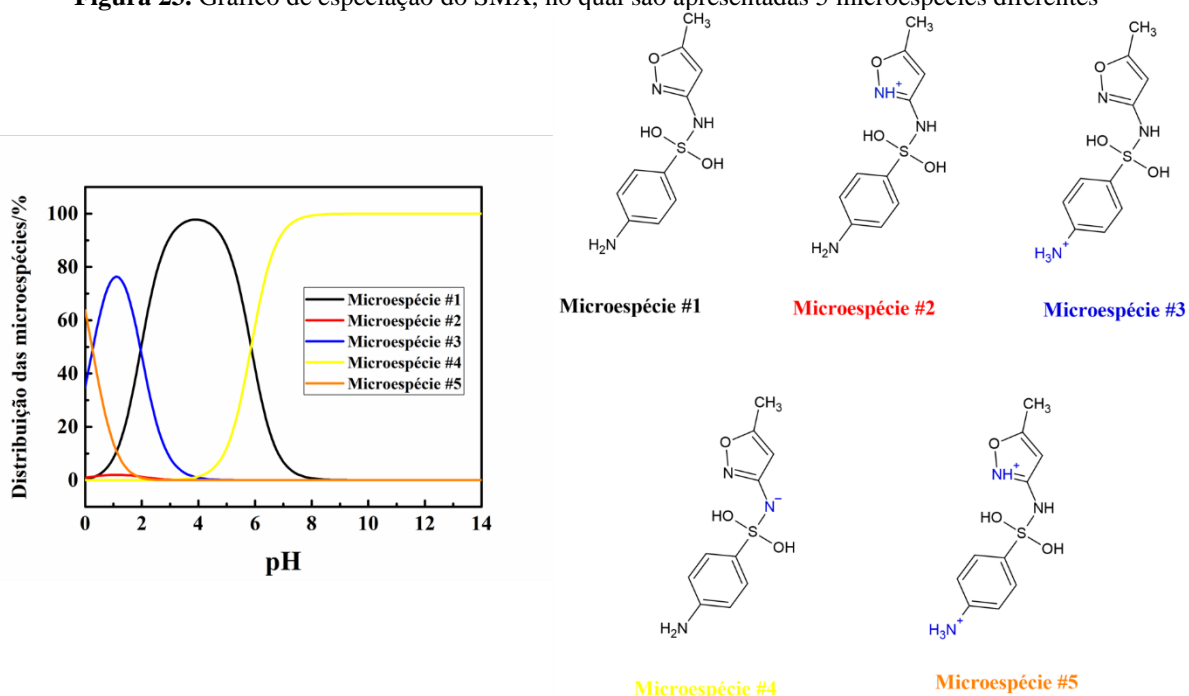


Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O gráfico de especiação do SMX, visível na Figura 23, geralmente apresenta dois valores principais, um associado ao grupo amina, em torno de  $\text{pK}_a \sim 1,7$ , e outro ao grupo

sulfonamida, em torno de  $pK_a \sim 5,6$ . Quando o pH está abaixo de 1,7, a molécula encontra-se totalmente protonada, assumindo uma forma catiônica. Já na faixa entre 1,7 e 5,6, o grupo amina perde um próton, enquanto a sulfonamida permanece protonada, resultando em uma forma neutra. Acima de 5,6, ocorre a desprotonação da sulfonamida, formando uma espécie aniônica. No caso específico do pH 3,0, ele está acima do primeiro  $pK_a$  (1,7) e abaixo do segundo (5,6), de modo que a molécula do SMX estará predominantemente na forma neutra, com o grupo amina desprotonado e a sulfonamida ainda protonada. Essa condição pode ser vantajosa para a detecção eletroquímica, pois a forma neutra tende a favorecer a adsorção na superfície do eletrodo, melhorando a resposta analítica.

**Figura 23.** Gráfico de especiação do SMX, no qual são apresentadas 5 microespécies diferentes



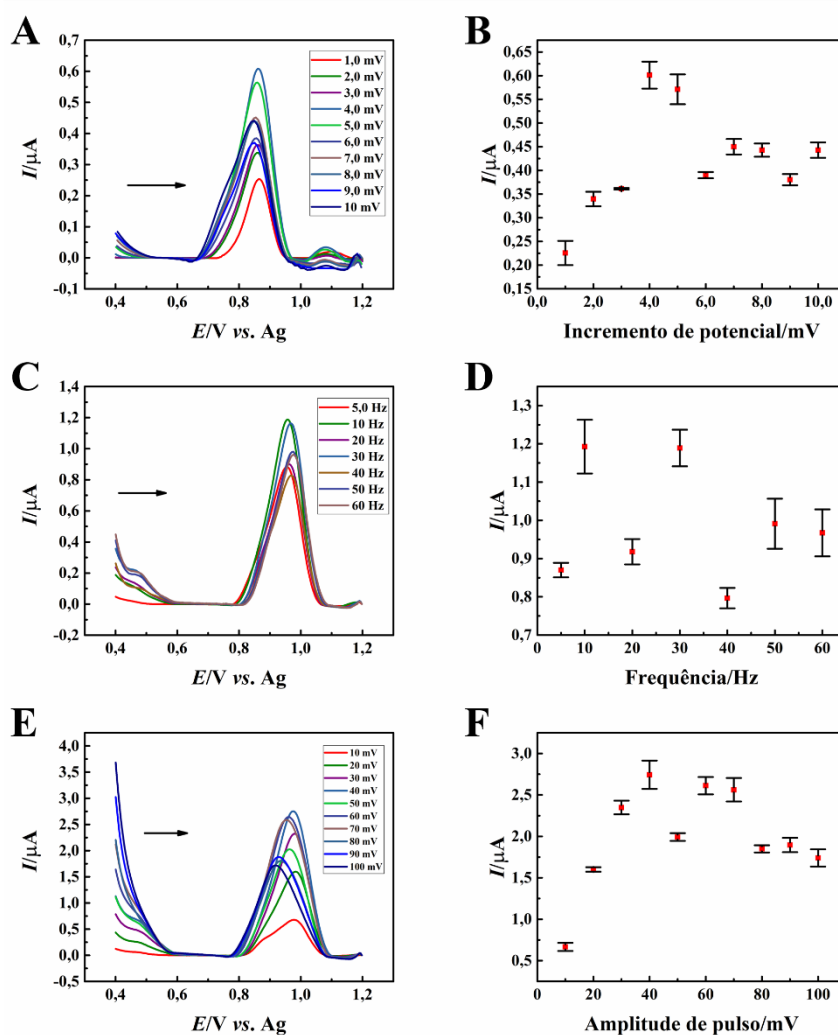
Na Tabela 4 podem ser encontradas as faixas estudadas para cada parâmetro operacional da SWV, sendo amplitude de pulso, incremento de potencial e frequência, e o melhor valor escolhido. Na Figura 24 são apresentados os voltamogramas dos parâmetros que foram otimizados para a técnica de SWV.

**Tabela 4.** Parâmetros operacionais estudados para a SWV

Parâmetro operacional	Faixa estudada	Valor escolhido
Incremento de potencial (mV)	1,0 a 10	4,0
Frequência (Hz)	5,0 a 60	30
Amplitude de pulso (mV)	10,0 a 100	70,0

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

**Figura 24.** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0) em diferentes valores de incremento de potencial. (B) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação no incremento de potencial. (C) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0) em diferentes valores de frequência. (D) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na frequência. (E) Voltamogramas de onda quadrada obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0) em diferentes valores de amplitude de pulso. (F) Gráficos de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na amplitude de pulso



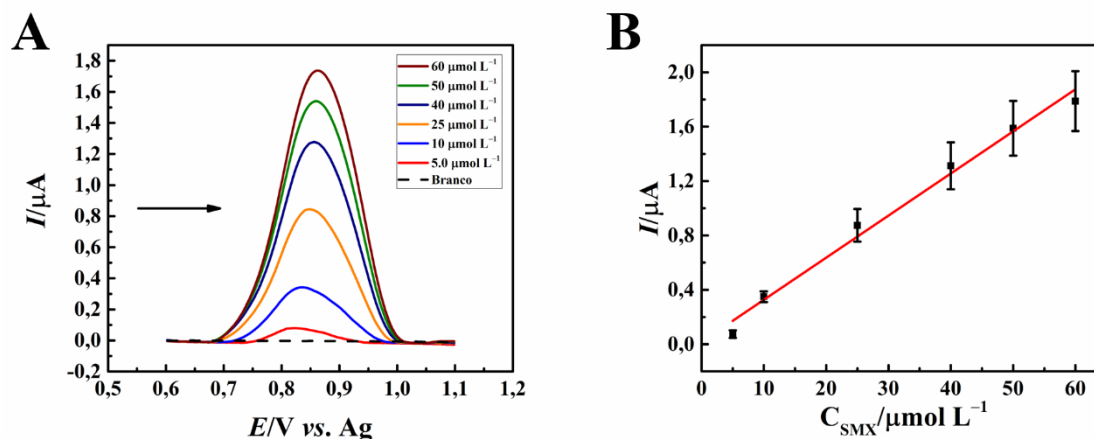
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O fator de escolha para os valores abaixo se deu por três motivos, em ordem de prioridade: 1) maior magnitude na corrente de pico, 2) menor desvio-padrão entre os pontos e 3) melhor definição do perfil voltamétrico. Deste modo, os parâmetros definidos como ótimos foram: pH da solução tampão = 3,0; amplitude de pulso = 70 mV; incremento de potencial = 4,0 mV; e frequência = 30 Hz. Tais parâmetros operacionais conferem uma velocidade de varredura de potencial de  $119 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 4.3.3 Construção da curva analítica e detecção de SMX em amostras

Após a otimização dos parâmetros, foi construída uma curva analítica para o SMX, variando a concentração de 5,0 a 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e foi observado um aumento na magnitude da corrente de pico proporcional à concentração do analito, conforme a Figura 25. A relação entre a corrente de pico e a concentração de SMX ( $C_{\text{SMX}}/\mu\text{mol L}^{-1}$ ) pode ser denotada pela Equação 2, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,988.

**Figura 25.** (A) Voltamogramas de onda quadrada com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na ausência (linha tracejada) e na presença de diversas concentrações de SMX (5,0; 10; 25; 40; 50 e 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em meio de tampão BR 0,04  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 3,0). (B) Curva analítica respectiva. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 70 mV; incremento de potencial = 4,0 mV; frequência = 30 Hz; e  $\nu = 119 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

**Equação 2.** Equação da reta da curva analítica construída para o SMX

$$I_p(A) = 1,69 \times 10^{-8} (\pm 6,407 \times 10^{-8}) + 3,10 \times 10^{-8} (\pm 1,707 \times 10^{-9}) C_{\text{SMX}} (\text{mol L}^{-1})$$

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O limite de detecção (LOD) foi calculado através da Equação 3, sendo obtido o valor de 0,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O limite de quantificação (LOQ) foi calculado utilizando a Equação 4, sendo obtido o valor de 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

**Equação 3.**  $S_d$  = desvio-padrão de 10 medições realizadas na ausência do analito;  $\alpha$  = coeficiente angular da curva analítica

$$LOD = 3,0 \times \left( \frac{S_d}{\alpha} \right)$$

Fonte: Currie (1995).

**Equação 4.**  $S_d$  = desvio-padrão de 10 medições realizadas na ausência do analito;  $\alpha$  = coeficiente angular da curva analítica

$$LOQ = 10 \times \left( \frac{S_d}{\alpha} \right)$$

Fonte: Currie (1995).

O sensor foi submetido a análises de detecção de SMX em amostras de água de poço artesiano, água de torneira e leite desnatado, todas fortificadas com o analito, com a finalidade de verificar a aplicabilidade do sensor produzido. A Tabela 5 evidencia o percentual de recuperação de SMX pelo sensor CB-MWCNTs/PLA, com variação entre 80,5 e 111%, ilustrando sua eficiência na determinação do analito em tais amostras.

**Tabela 5.** Determinação de SMX em diversas amostras pelo dispositivo CB-MWCNTs/PLA

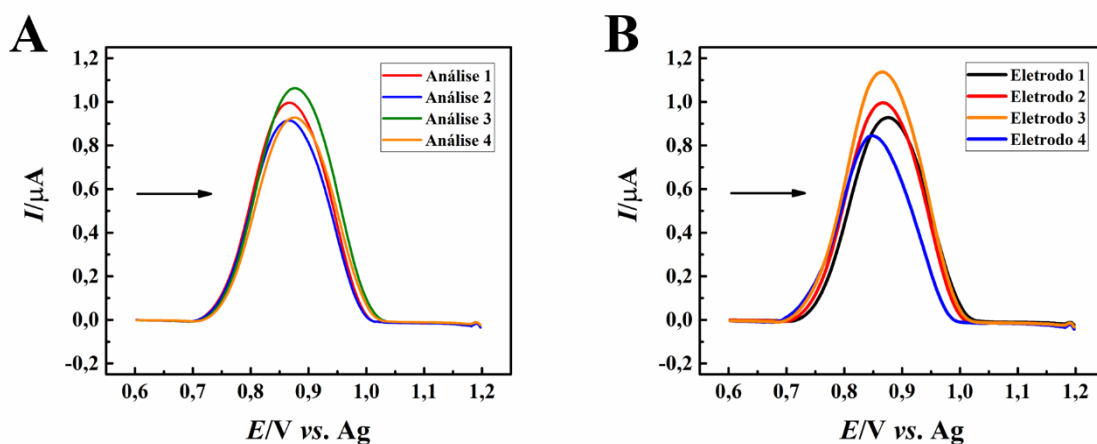
<b>Amostras</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Adicionado (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperado (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
<b>Água de poço artesiano</b>	A	40,00	$37,56 \pm 0,14$	$93,9 \pm 0,4$
	B	50,00	$44,73 \pm 0,15$	$89,5 \pm 0,3$
<b>Água da torneira</b>	A	25,0	$20,9 \pm 0,1$	$83,4 \pm 0,4$
	B	40,00	$32,22 \pm 0,14$	$80,5 \pm 0,3$
<b>Leite desnatado</b>	A	10,00	$11,11 \pm 0,03$	$111,1 \pm 0,3$
	B	25,00	$23,17 \pm 0,03$	$92,7 \pm 0,1$

Fonte: elaborada pelo autor (2024).

#### 4.3.4 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade na determinação de SMX

Para verificar a estabilidade do sensor, foram realizadas análises de repetibilidade e reprodutibilidade utilizando o mesmo. A repetibilidade foi estimada realizando o teste de voltametria de onda quadrada com velocidade de varredura de  $119 \text{ mV s}^{-1}$  e utilizando  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  de SMX em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0), por 4 vezes e utilizando o mesmo eletrodo. Com isso, obteve-se desvio-padrão relativo igual a 7,0% ( $n = 4$ ), de acordo com a Figura 26A. Para a reprodutibilidade, foram realizadas análises utilizando os mesmos parâmetros descritos anteriormente para a mesma técnica, desta vez para 4 eletrodos diferentes. Dessa forma, foi obtido um desvio-padrão relativo igual a 12,6% ( $n = 4$ ), conforme a Figura 26B.

**Figura 26.** (A) Voltamogramas de onda quadrada com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SMX  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0), utilizando um mesmo eletrodo por 4 análises e (B) utilizando 4 eletrodos diferentes



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Os resultados observados demonstram uma elevação dos desvios-padrão acima do esperado. Contudo, considerando-se a singularidade do filamento em questão, o qual não possui precedentes descritos na literatura científica e o uso de um analito com elevada capacidade de adsorção na superfície do eletrodo, faz-se necessária a implementação de otimizações e modificações metodológicas com o intuito de diminuir os valores obtidos.

#### 4.3.5 Comparação do sensor com a literatura na detecção de SMX

Na Tabela 6 é apresentada a comparação do desempenho eletroquímico do CB-MWCNTs/PLA na detecção de SMX com os trabalhos presentes na literatura. Os trabalhos foram selecionados pois apresentam similaridades com o sensor proposto, seja no que diz respeito à detecção de SMX por técnicas eletroanalíticas ou pelo processo de produção, adotando a manufatura aditiva. Na literatura não foram encontrados sensores eletroquímicos produzidos pela técnica de manufatura aditiva para a detecção de SMX. O único trabalho encontrado que aborda a técnica é o de Oliveira *et al.* (2023), no qual os autores produziram um suporte feito em ABS para comportar um compósito condutor, no estilo eletrodo de pasta de carbono. Os autores conseguiram detectar o analito em uma faixa linear de  $10$  a  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , obtendo um limite de detecção de  $0,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

**Tabela 6.** Comparação entre CB-MWCNTs/PLA e os dispositivos da literatura na detecção de SMX

Sensor*	Técnica eletroanalítica	Volume utilizado (mL)	Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ref.
<b>3Ds-CME/AgNP</b>	DPV	5,0	10 a 50	0,96	(Oliveira <i>et al.</i> 2023)
<b>GO/G/ITO</b>	DPV	–	0,1 a 50	0,06	(Yeh, Huang, and Huang 2022)
<b>GR-ZnO/GCE</b>	DPV	–	1,0 a 220	0,4	(Yue, Li, and Zhao 2020)
<b>SHL-GP/WP</b>	DPV	0,07	5,0 a 100	0,4	(Henrique <i>et al.</i> 2021)
<b>CB-MWCNTs/PLA</b>	<b>SWV</b>	<b>10</b>	<b>5,0 a 60</b>	<b>0,3</b>	<b>Este trabalho</b>

\***3Ds-CME/AgNP:** eletrodo de material compósito com suporte impresso em 3D com deposição de nanopartículas de prata. **GO/G/ITO:** compósito biocompatível de estrutura em camadas de óxido de grafeno/grafeno sobre um substrato de óxido de índio e estanho. **GR-ZnO/GCE:** eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno e nanobastões de óxido de zinco. **SHL-GP/WP:** eletrodo serigrafado de tinta feita com goma laca e grafite sobre um substrato de papel impermeável. **CB-MWCNTs/PLA:** eletrodo impresso em 3D de negro de fumo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e ácido polilático

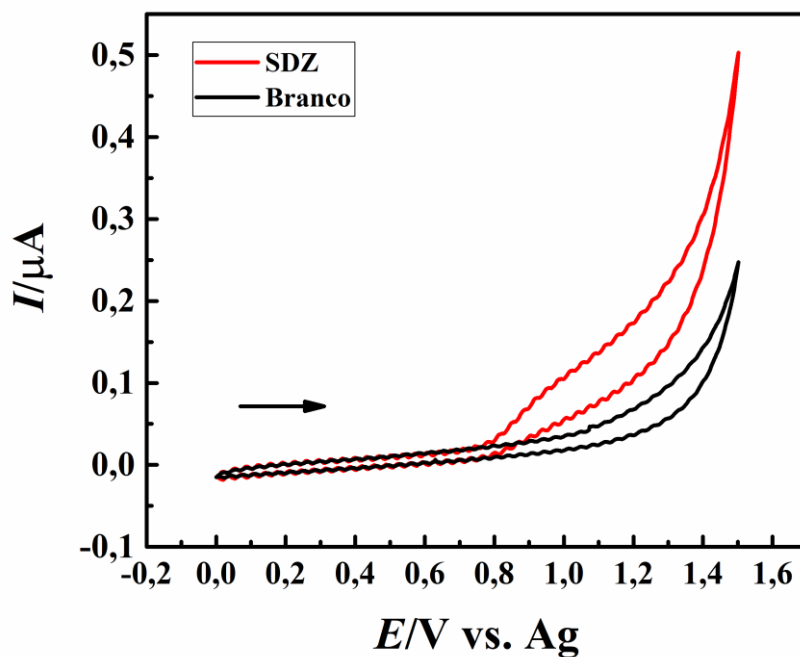
Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Com isso, comparou-se o trabalho em questão com outras plataformas sensoriais encontradas na literatura, destacando a utilização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno e nanobastões de óxido de zinco (Yue, Li, and Zhao 2020), um eletrodo de óxido de índio e estanho modificado com um compósito biocompatível de estrutura em camadas de óxido de grafeno/grafeno (Yeh, Huang, and Huang 2022) e um eletrodo serigrafado utilizando uma tinta de goma laca e grafite sob um substrato de papel impermeável (Henrique *et al.* 2021). Em todos os trabalhos, a faixa linear analisada ou o limite de detecção se mostraram próximos ao sensor CB-MWCNTs/PLA, comprovando que o sensor produzido pela manufatura aditiva é eficaz na determinação de SMX, apresentando resultados semelhantes aos trabalhos citados.

#### 4.3.6 Comportamento eletroquímico da SDZ

O comportamento eletroquímico da SDZ foi analisado por voltametria cíclica na presença de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  do analito em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), em velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , de acordo com a Figura 27. É possível observar um comportamento irreversível e o aparecimento de um pico anódico próximo a  $935 \text{ mV}$  (*vs.* Ag), com corrente de  $0,08 \mu\text{A}$ .

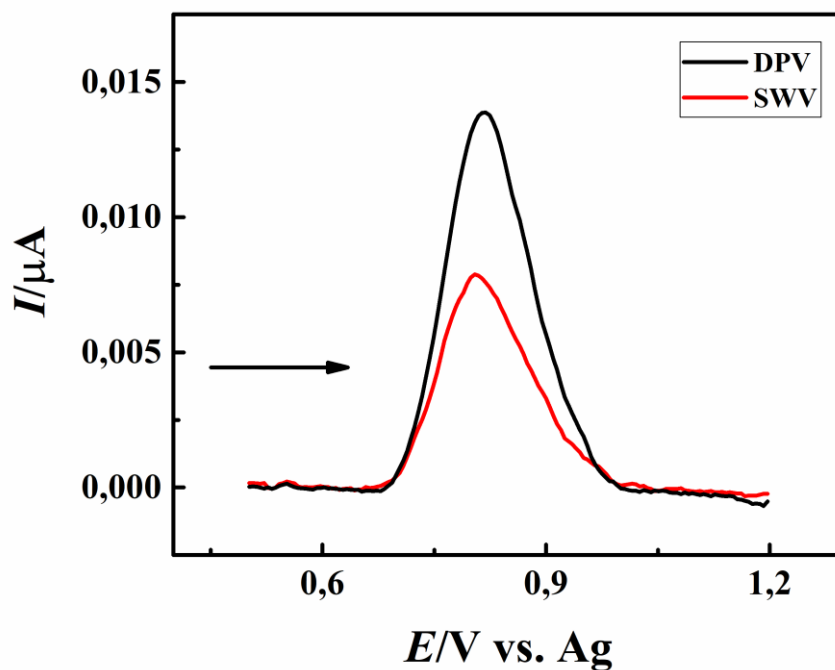
**Figura 27.** Voltamogramas cíclicos obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença (linha vermelha) e ausência (linha preta) de SDZ  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0);  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Em seguida, foram utilizadas as técnicas de DPV e SWV com a finalidade de comparar qual das duas conferia um melhor desempenho eletroquímico na detecção de SDZ. Para as duas, foram utilizados  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  e tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), como ilustra a Figura 28. Os parâmetros operacionais utilizados para a DPV foram: amplitude de pulso =  $25 \text{ mV}$ ; tempo de modulação de pulso =  $50 \text{ ms}$ ; velocidade de varredura =  $30 \text{ mV s}^{-1}$ . Para a SWV, os parâmetros utilizados foram: amplitude de pulso =  $20 \text{ mV}$ ; incremento de potencial =  $5,0 \text{ mV}$ ; frequência =  $6,0 \text{ Hz}$ ; velocidade de varredura =  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .

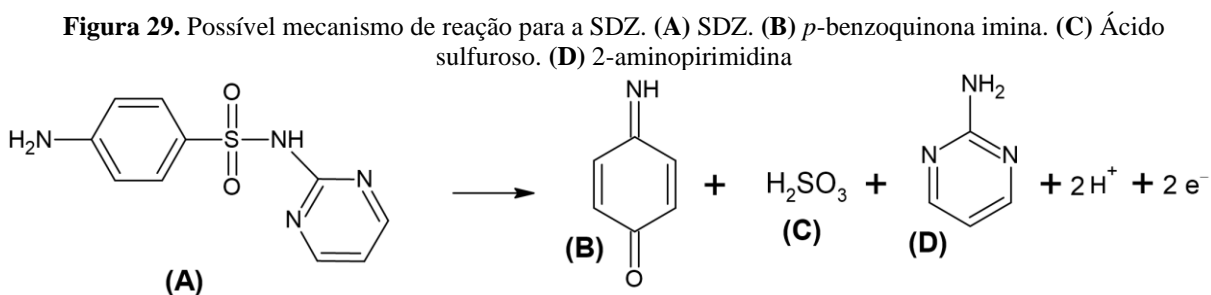
**Figura 28.** Voltamogramas de pulso diferencial (linha preta) e de onda quadrada (linha vermelha), com correção na linha de base, obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0); Parâmetros da DPV: amplitude de pulso = 25 mV; tempo de modulação de pulso = 50 ms;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ; Parâmetros da SWV: amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial = 5,0 mV; frequência = 6,0 Hz;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Para a seleção da melhor técnica analítica, verificou-se que na DPV foi obtida uma magnitude na corrente de pico de  $0,014 \mu\text{A}$  e na SWV a obtenção foi de  $0,008 \mu\text{A}$ , indicando quase o dobro de acréscimo. Portanto, a técnica de DPV foi selecionada para a realização da detecção de SDZ.

De acordo com a literatura (Elamin *et al.* 2023), o mecanismo de reação possível para a SDZ pode ser observado na Figura 29. A reação ocorre com a transferência de 2 elétrons e 2 prótons, originando *p*-benzoquinona imina, ácido sulfuroso e 2-aminopirimidina, que são gerados a partir da decomposição da molécula de SDZ.

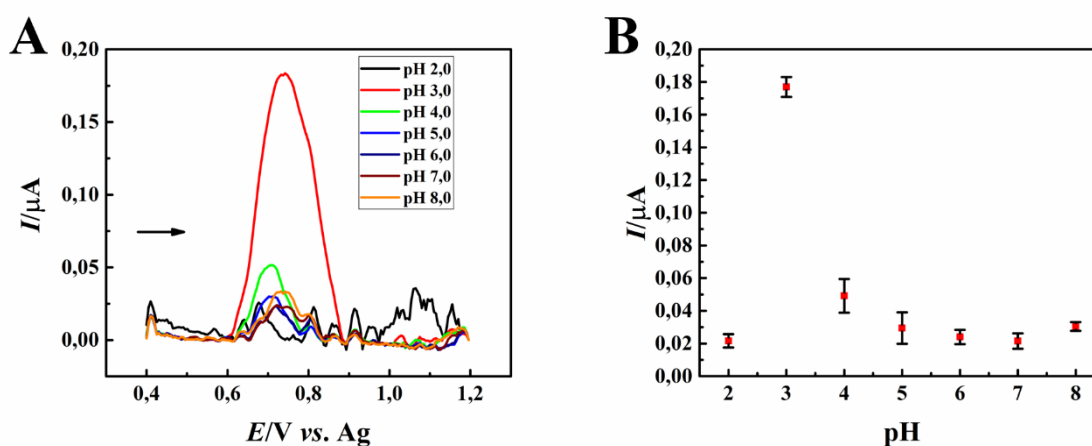


Fonte: elaborada pelo autor (2025).

#### 4.3.7 Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a determinação de SDZ

Com a finalidade de obter-se a melhor condição para a determinação de SDZ, primeiramente foi otimizado o pH da solução tampão. Para isso, foram estudados os valores na faixa de 2,0 a 8,0, com uma variação de 1,0, de acordo com a Figura 30A. Foi possível observar na Figura 30B que o pH 3,0 foi o que forneceu uma maior magnitude na corrente de pico, com um dos menores valores de desvio-padrão. Portanto, foi selecionado o pH 3,0 para a determinação de SDZ.

**Figura 30.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes valores de pH. (B) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso =  $25 \text{ mV}$ ; tempo de modulação de pulso =  $50 \text{ ms}$ ;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$



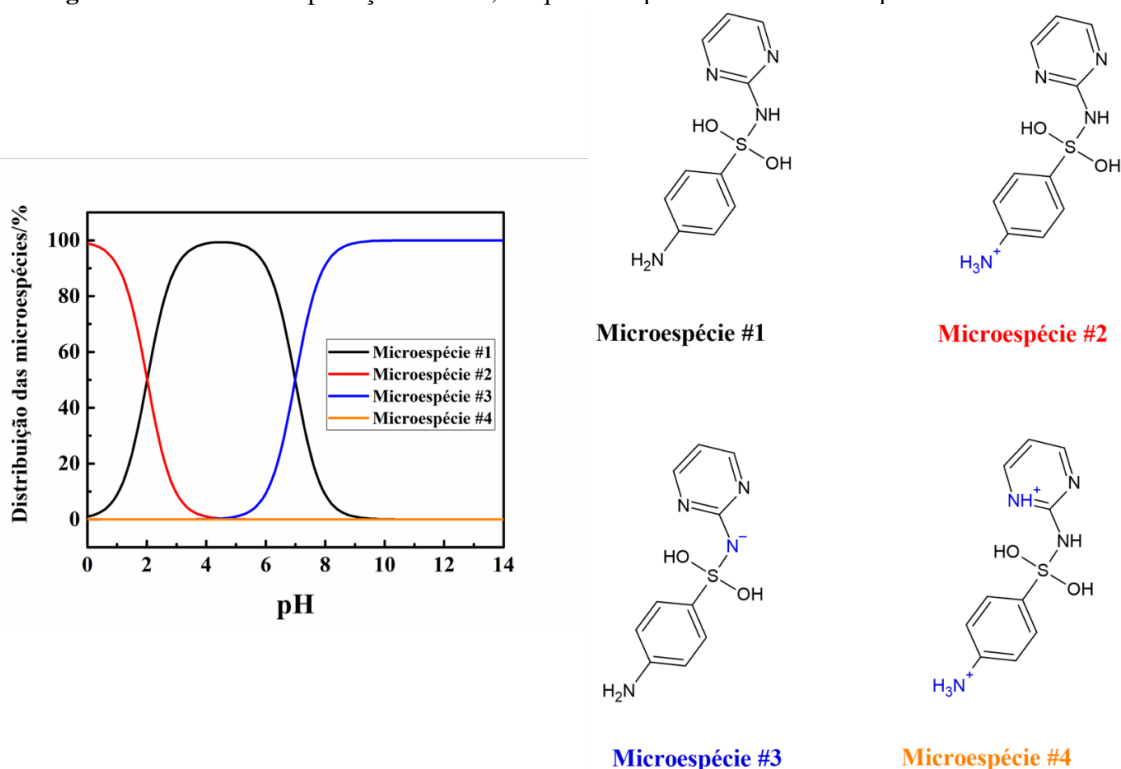
Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Ao utilizar a SDZ no pH 3,0, seu comportamento ácido-base se assemelha ao do sulfametoxazol, mas com algumas diferenças nos valores de pKa. A SDZ possui um pKa  $\sim 2,0$  associado ao grupo amina da pirimidina e um pKa  $\sim 6,5$  referente ao grupo sulfonamida, observados na **Figura 31**. No pH 3,0, como esse valor está acima do primeiro pKa, o grupo amina já estará desprotonado, enquanto o pH ainda está abaixo do segundo pKa, fazendo com que a sulfonamida permaneça protonada. Dessa forma, a molécula estará predominantemente na forma neutra, assim como o sulfametoxazol nesse mesmo pH.

As diferenças estruturais e de pKa entre SMX e SDZ podem impactar a detecção eletroquímica no pH 3,0. O SMX possui um anel oxazol, que é mais hidrofóbico, enquanto a SDZ tem um anel pirimidina, que é mais polar e apresenta caráter básico. Essas diferenças estruturais podem influenciar a adsorção no eletrodo, pois as interações  $\pi$ - $\pi$  e hidrofóbicas

podem variar. No pH 3,0, ambas as moléculas estão predominantemente na forma neutra, mas apresentam pequenas diferenças de especiação. O SMX tem um pKa de 1,7 para o grupo amina e 5,6 para a sulfonamida, enquanto a SDZ apresenta valores ligeiramente mais altos, 2,0 e 6,5, respectivamente. Como consequência, o SMX exibe um sinal eletroquímico mais intenso, pois sua estrutura mais hidrofóbica pode favorecer uma melhor interação com o eletrodo. Em contrapartida, a SDZ, por ser mais polar, pode ter menor adsorção, resultando em um sinal eletroquímico um pouco mais fraco.

**Figura 31.** Gráfico de especiação da SDZ, no qual são apresentadas 4 microespécies diferentes



Na Tabela 7 podem ser observadas as faixas estudadas para cada parâmetro operacional da DPV, sendo amplitude de pulso, tempo de modulação de pulso e velocidade de varredura, e o melhor valor escolhido. Na Figura 32 são ilustrados os voltamogramas dos parâmetros que foram otimizados para a técnica de DPV.

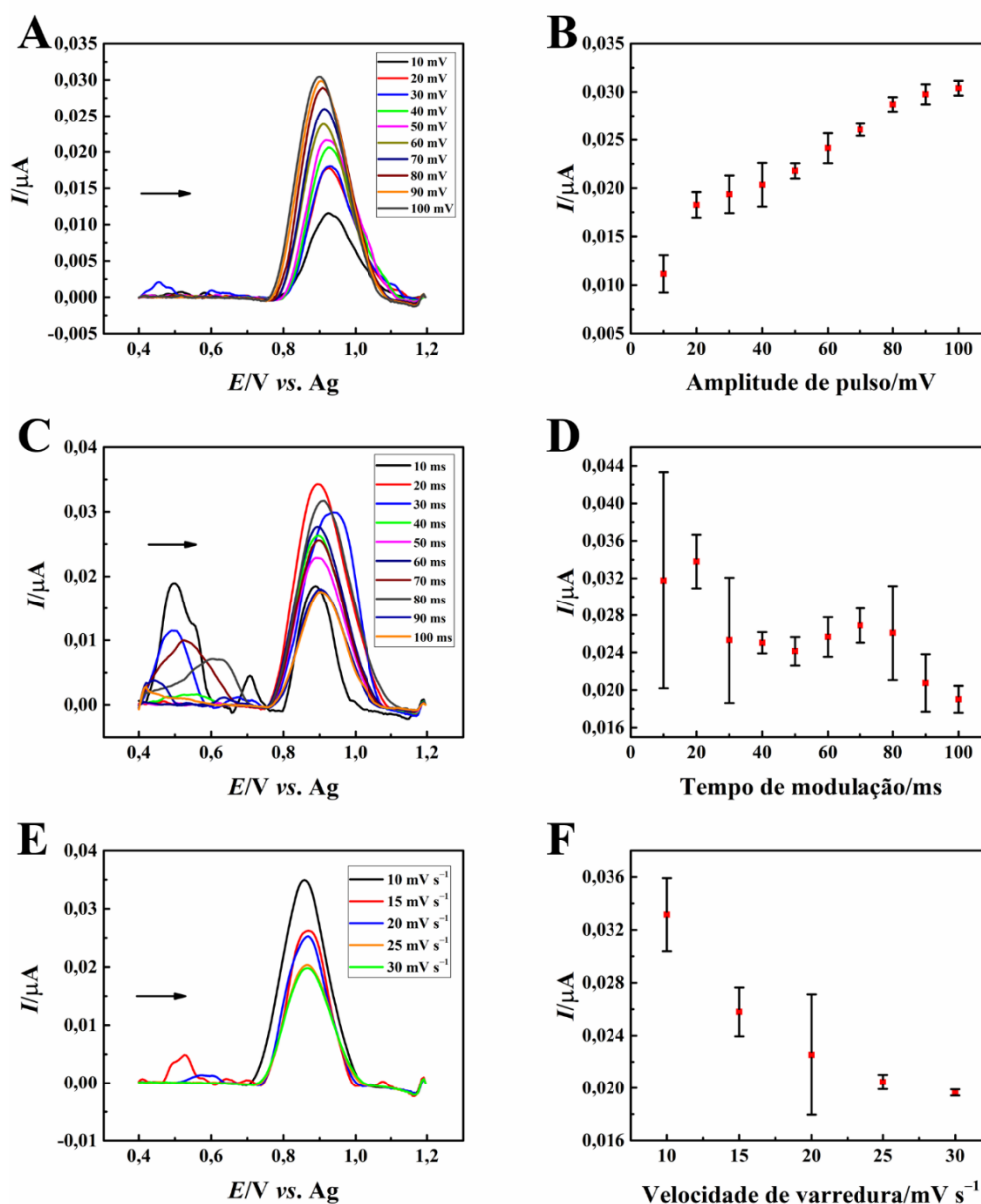
**Tabela 7.** Parâmetros operacionais estudados para a DPV

Parâmetro operacional	Faixa estudada	Valor escolhido
Amplitude de pulso (mV)	10 a 100	100
Tempo de modulação de pulso (ms)	10 a 100	20
Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )	10 a 30	10

Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Os valores foram selecionados com base em três critérios, listados em ordem de prioridade: 1) maior magnitude da corrente de pico, 2) menor desvio-padrão entre os pontos, e 3) melhor definição do perfil voltamétrico. Assim, os parâmetros definidos como ótimos foram: pH da solução tampão = 3,0; amplitude de pulso = 100 mV; tempo de modulação de pulso = 20 ms; e velocidade de varredura = 10 mV s<sup>-1</sup>.

**Figura 32.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) em diferentes valores de amplitude de pulso. (B) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na amplitude de pulso. (C) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) em diferentes valores de tempo de modulação de pulso. (D) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação no tempo de modulação de pulso. (E) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) em diferentes valores de velocidade de varredura. (F) Gráfico de pontos com as respectivas magnitudes das correntes de pico com variação na velocidade de varredura

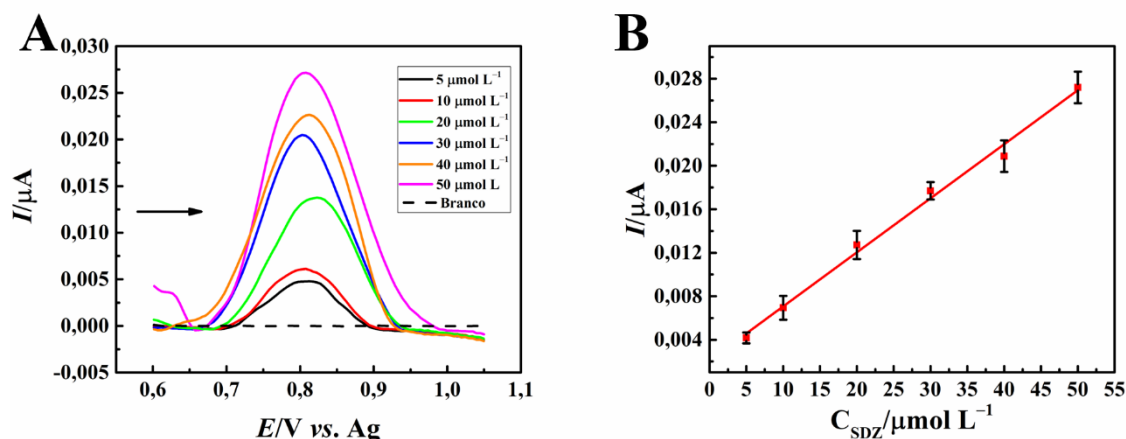


Fonte: elaborada pelo autor (2025).

#### 4.3.8 Construção da curva analítica e detecção de SDZ em amostras

Após a otimização dos parâmetros, foi elaborada uma curva analítica para a SDZ, variando a concentração de 5,0 a 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Observou-se um aumento proporcional na magnitude da corrente de pico em relação à concentração do analito, conforme ilustrado na Figura 33. A relação entre a corrente de pico e a concentração de SDZ ( $C_{\text{SDZ}}/\mu\text{mol L}^{-1}$ ) é descrita pela Equação 5, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,994.

**Figura 33.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na ausência (linha tracejada) e na presença de diversas concentrações de SDZ (5,0; 10; 20; 30; 40 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em meio de tampão BR 0,04  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 3,0). (B) Curva analítica respectiva. Parâmetros operacionais: amplitude de pulso = 100 mV; tempo de modulação de pulso = 20 ms;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: elaborada pelo autor (2025).

**Equação 5.** Equação da reta da curva analítica construída para a SDZ

$$I_p(A) = 2,09 \times 10^{-9} (\pm 6,01 \times 10^{-10}) + 4,97 \times 10^{-10} (\pm 1,98 \times 10^{-11}) C_{\text{SDZ}} (\text{mol L}^{-1})$$

Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Da mesma forma que o SMX, o LOD e o LOQ foram calculados através da Equação 3 e Equação 4, sendo obtido o valor de 0,3 e 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

O sensor foi avaliado para a detecção de SDZ em amostras de água de poço artesiano e leite desnatado, todas fortificadas com o analito, a fim de verificar sua aplicabilidade. Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram o percentual de recuperação de SDZ pelo sensor CB-MWCNTs/PLA, variando entre 82,7% e 105%, evidenciando sua eficiência na determinação do analito nessas matrizes.

**Tabela 8.** Determinação de SDZ em amostras de água e leite pelo dispositivo CB-MWCNTs/PLA

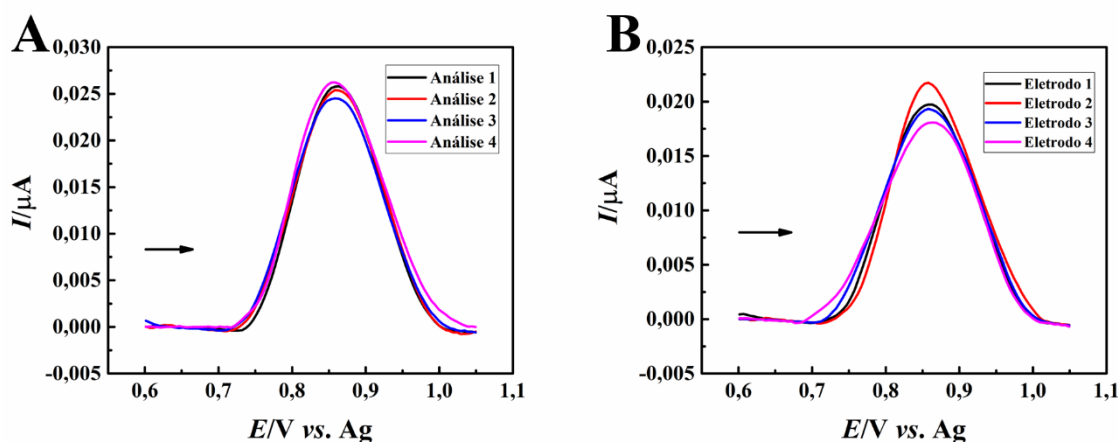
Amostras	Ensaio	Adicionado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Porcentagem (%)
Água de poço artesiano	A	5,00	$4,76 \pm 0,003$	$95,2 \pm 0,07$
	B	10,0	$9,08 \pm 0,002$	$90,8 \pm 0,002$
Leite desnatado	A	5,00	$4,14 \pm 0,0002$	$82,7 \pm 0,004$
	B	20,0	$21,0 \pm 0,02$	$105 \pm 0,08$

Fonte: elaborada pelo autor (2025).

#### 4.3.9 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade na determinação de SDZ

A estabilidade do sensor foi avaliada por meio de análises de repetibilidade e reprodutibilidade. A repetibilidade foi determinada utilizando voltametria de pulso diferencial com uma concentração de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de SDZ em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0), realizando quatro testes consecutivos com o mesmo eletrodo. O desvio-padrão relativo obtido foi de 4,3% ( $n = 4$ ), conforme mostrado na Figura 34A. A reprodutibilidade foi avaliada empregando os mesmos parâmetros experimentais, porém com quatro eletrodos distintos, resultando em um desvio-padrão relativo de 7,7% ( $n = 4$ ), conforme ilustrado na Figura 34B.

**Figura 34.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial com correção na linha de base obtidos pelo CB-MWCNTs/PLA na presença de SDZ  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0), utilizando um mesmo eletrodo por 4 análises e (B) utilizando 4 eletrodos diferentes



Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Os resultados observados demonstram desvios-padrão dentro do esperado. Considerando a singularidade do filamento em questão, que se destaca como uma inovação na literatura científica, e o uso de um analito com elevada capacidade de adsorção na superfície do eletrodo, os valores obtidos evidenciam a eficiência do método empregado.

#### 4.3.10 Comparação do sensor com a literatura na detecção de SDZ

A Tabela 9 apresenta uma comparação do desempenho eletroquímico do sensor CB-MWCNTs/PLA na detecção de SDZ com estudos disponíveis na literatura. Os trabalhos incluídos foram escolhidos devido às semelhanças com o sensor proposto, seja pela utilização de técnicas eletroanalíticas para a detecção de SDZ ou pelo emprego da manufatura aditiva no processo de fabricação. Não foram identificados na literatura sensores eletroquímicos fabricados por meio da técnica de manufatura aditiva para a detecção de SDZ.

**Tabela 9.** Comparação entre CB-MWCNTs/PLA e os dispositivos da literatura na detecção de SDZ

Sensor*	Técnica eletroanalítica	Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ref.
rGO-IL/GCE	CA	0,22 a 63	0,07	(Ma and Hong 2020)
SWCNT-MoS <sub>2</sub> /PEG/CPE	DPV	2,0 a 90	1,69	(Vinay <i>et al.</i> 2020)
CdO/MCPE	DPV	10 a 100	0,216	(Manjunatha, Swamy, and Manjunatha 2023)
SrWO <sub>4</sub> /SCPE	DPV	0,05 a 235	0,009	(Kokulnathan <i>et al.</i> 2021)
CB-MWCNTs/PLA	DPV	5,0 a 50	0,3	Este trabalho

\*rGO-IL/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e líquido iônico.

SWCNT-MoS<sub>2</sub>/PEG/CPE: eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocompósito de nanotubo de carbono de parede simples, dissulfeto de molibdênio e polietilenoglicol. CdO/MCPE: eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de óxido de cádmio. SrWO<sub>4</sub>/SCPE: eletrodo de carbono serigrafado modificado com tungstato de estrôncio.

Fonte: elaborada pelo autor (2025).

Por se tratar de uma molécula complexa, todos os trabalhos citados necessitam de algum tipo de modificação na superfície do sensor. Este trabalho se destaca por dois motivos: o primeiro é ser o primeiro sensor fabricado por manufatura aditiva para a detecção de SDZ, e o segundo é a não utilização de qualquer tipo de modificação na superfície do eletrodo, mesmo apresentando valores de magnitude de corrente muito baixas.

Dessa forma, comparou-se o sensor desenvolvido com outras plataformas sensoriais descritas na literatura. Destacaram-se, por exemplo, um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e líquido iônico (Ma and Hong 2020) e um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocompósito de nanotubo de carbono de parede simples, dissulfeto de molibdênio e polietilenoglicol (Vinay *et al.* 2020). Em todos os casos, a faixa linear analisada e o limite de detecção apresentaram valores comparáveis aos obtidos pelo sensor CB-MWCNTs/PLA, confirmando a eficácia do dispositivo produzido por manufatura aditiva na determinação de SDZ, com desempenho similar ao das plataformas sensoriais citadas.

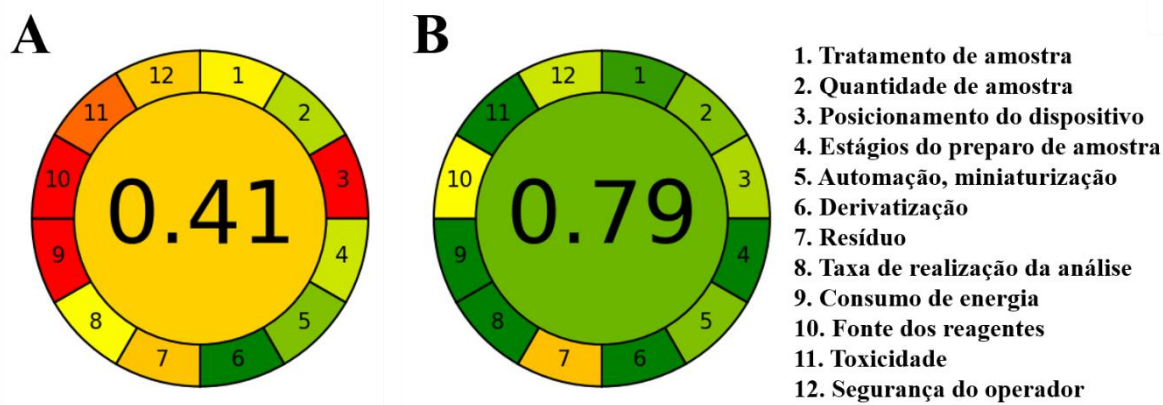
#### 4.3.11 Análise da Métrica de Verdor Analítico (AGREE)

Na Figura 35B, é possível observar o pictograma da métrica de verdor analítico (AGREE) para a análise de SMX e SDZ nas amostras de água e leite. O valor obtido (~0,79) indica que o método utilizado possui uma abordagem ambientalmente amigável, sendo comparado com alguns trabalhos da literatura: ~0,82 no trabalho de Silva-Neto, Barbeira, *et al.* (2024), realizado em um sensor produzido por manufatura aditiva; e ~0,86 no trabalho de Silva-Neto, Jaime, *et al.* (2024), realizado em um sensor serigrafado. Na Tabela 10 são apresentados os critérios analisados e a pontuação obtida em cada critério.

Além disso, o método eletroquímico foi comparado com o método de referência para a determinação de sulfonamidas, podendo ser observado na Figura 35A. No Brasil, não há legislação que regulamente qual técnica é o padrão-ouro na determinação de sulfonamidas, porém, nos Estados Unidos e na União Europeia a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em tandem (HPLC-MS/MS) vem sendo utilizada como método certificado (Commission 2010). Para isso, utilizou-se os dados e informações do trabalho de Oliveira (2012), no qual a autora realizou a otimização e validação de um método analítico utilizando a HPLC-MS/MS para determinação simultânea de sulfonamidas em

amostras de mel. Portanto, foi possível observar que o método eletroquímico de detecção de amostras se sobressai quanto ao método de referência na sustentabilidade.

**Figura 35.** Pictograma da análise da métrica de verdor analítico (AGREE). (A) Método de referência e (B) método eletroquímico



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

**Tabela 10.** Critérios analisados pelo AGREE e a pontuação obtida

Critérios	Método de Referência	Método Eletroquímico
1. Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar o tratamento de amostra	0,48	0,9
2. O tamanho mínimo da amostra e o número mínimo de amostras são objetivos	0,65	0,75
3. Se possível, as medições deverão ser realizadas <i>in situ</i>	0,0	0,66
4. A integração de processos e operações analíticas economiza energia e reduz o curso de reagentes	0,6	1,0
5. Devem ser selecionados métodos automatizados e miniaturizados	0,75	0,75
6. A derivatização deve ser evitada	1,0	1,0
7. Deve ser evitada a geração de um grande volume de resíduos analíticos e deve ser assegurada uma gestão adequada dos resíduos analíticos	0,39	0,38

<b>8. Métodos multianalíticos ou multiparâmetros são preferidos em vez de métodos que utilizam um analito de cada vez</b>	<b>0,51</b>	<b>1,0</b>
<b>9. O uso de energia deve ser minimizado</b>	<b>0,0</b>	<b>1,0</b>
<b>10. Devem ser preferidos reagentes obtidos de fontes renováveis</b>	<b>0,0</b>	<b>0,5</b>
<b>11. Os reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos</b>	<b>0,2</b>	<b>1,0</b>
<b>12. A segurança do operador deve ser aumentada</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>

Fonte: elaborada pelo autor (2024).

#### 4.3.12 Análise do custo do dispositivo

A análise de custo do dispositivo revela que o PLA, utilizado como matriz, possui um custo de R\$ 68,90 por 1.000 g (R\$ 0,069/g). O CB custa R\$ 221,40 por 1000 g (R\$ 0,221/g), enquanto que os MWCNTs têm um custo elevado de R\$ 3.150,00 por 200 g (R\$ 15,75/g). Para produzir o filamento de 80% de PLA, 15% de CB e 5% de MWCNTs, e utilizando 30 g como massa total de compósito em cada síntese, são utilizados 24 g de PLA (R\$ 1,65), 4,5 g de CB (R\$ 1,00) e 1,5 g de MWCNTs (R\$ 23,63), resultando em um custo total de R\$ 26,27 por síntese.

Cada eletrodo possui 0,279 g de massa, portanto o custo por eletrodo é de R\$ 0,25. Considerando um sistema completo, o custo estimado é de R\$ 0,75, evidenciando que o maior impacto no custo final provém dos MWCNTs, devido ao seu valor elevado. Apesar disso, a quantidade necessária para cada eletrodo é muito pequena, diluindo o impacto desse material no custo final. Com uma única síntese é possível produzir 107 eletrodos, conferindo 35 sensores. Assim, é viável realizar uma produção em massa de eletrodos e sensores, mantendo os custos competitivos e viabilizando aplicações em larga escala.

É importante destacar que esses cálculos foram realizados sem considerar outros fatores, como o consumo de energia elétrica, mão de obra, solventes utilizados no processo e outros gastos operacionais. Embora esses custos adicionais possam impactar o valor final, a capacidade de produção em massa e a otimização no uso de materiais de alto custo demonstram que o dispositivo possui potencial para ser economicamente viável.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho é relatado o desenvolvimento de um novo filamento condutor utilizando negro de fumo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e ácido polilático, o qual foi utilizado para a produção de um sensor eletroquímico para a determinação de SMX e SDZ. O filamento condutor mostrou-se de fácil produção e o dispositivo eletroquímico demonstrou simplicidade e relativo baixo custo na construção. O filamento e o dispositivo foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, com desempenho satisfatório. Adicionalmente, foram realizadas caracterizações morfológicas e térmicas, no qual foi possível verificar que o filamento produzido se mostrou um material estável e disponível para propósitos eletroanalíticos. O dispositivo foi posto à prova na determinação de SMX e SDZ em amostras de água e leite, no qual houveram recuperações satisfatórias para a determinação do analito. Com os resultados apresentados, o presente trabalho expõe um novo compósito para a produção de filamentos condutores, bem como uma nova plataforma sensorial para a detecção de antibióticos. Além disso, possuir no mercado um dispositivo que realize análises de fármacos é importante para que seja possível garantir que os medicamentos estejam em conformidade com a legislação, prevenindo que medicamentos falsificados e/ou adulterados cheguem aos consumidores ou até mesmo identificar se há falhas no processo de produção que danifiquem o medicamento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alsaiani, N. S., K. M. M. Katubi, F. M. Alzahrani, S. M. Siddeeg, and M. A. Tahoan. 2021. 'The Application of Nanomaterials for the Electrochemical Detection of Antibiotics: A Review', *Micromachines*, 12: 33.
- ANVISA. 2019. "Instrução Normativa nº 51, de 19 de Dezembro de 2019. Estabelece a lista de limites máximos de resíduos (LMR), ingestão diária aceitável (IDA) e dose de referência aguda (DRfA) para insumos farmacêuticos ativos (IFA) de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal." In *Diário Oficial da União*, 98. Brasília.
- Arefin, M. S., J. M. Redouté, and M. R. Yuce. 2017. '7 - Wireless biosensors for POC medical applications.' in Roger J. Narayan (ed.), *Medical Biosensors for Point of Care (POC) Applications* (Woodhead Publishing).
- Astruc, D. 2017. 'Why is Ferrocene so Exceptional?', *European Journal of Inorganic Chemistry*: 6-29.
- Bakker, E., and M. Telting-Diaz. 2002. 'Electrochemical sensors', *Analytical Chemistry*, 74: 2781-800.
- Baranwal, J., B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, and A. Kumar. 2022. 'Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review', *Chemosensors*, 10: 22.
- Braga, O. C., I. Campestrini, I. C. Vieira, and A. Spinelli. 2010. 'Sulfadiazine Determination in Pharmaceuticals by Electrochemical Reduction on a Glassy Carbon Electrode', *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21: 813-20.
- Browne, M. P., F. Novotny, Z. Sofer, and M. Pumera. 2018. '3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation', *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10: 40294-301.
- Camargo, J. R., I. A. A. Andreotti, C. Kalinke, J. M. Henrique, J. A. Bonacin, and B. C. Janegitz. 2020. 'Waterproof paper as a new substrate to construct a disposable sensor for the, electrochemical determination of paracetamol and melatonin', *Talanta*, 208: 8.
- Cardoso, R. M., C. Kalinke, R. G. Rocha, P. L. dos Santos, D. P. Rocha, P. R. Oliveira, B. C. Janegitz, J. A. Bonacin, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz. 2020. 'Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review', *Analytica Chimica Acta*, 1118: 73-91.
- Chamberlain, R., H. Windolf, S. Geissler, J. Quodbach, and J. Breitreutz. 2022. 'Precise Dosing of Pramipexole for Low-Dosed Filament Production by Hot Melt Extrusion Applying Various Feeding Methods', *Pharmaceutics*, 14: 17.
- Commission, European. 2010. "Commission Regulation (EU) No 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin." In *Official Journal of the European Union*, edited by European Union, 1-72. Brussels.
- Cruz, M. A., S. R. Ye, M. J. Kim, C. Reyes, F. C. Yang, P. F. Flowers, and B. J. Wiley. 2018. 'Multigram Synthesis of Cu-Ag Core-Shell Nanowires Enables the Production of a Highly Conductive Polymer Filament for 3D Printing Electronics', *Particle & Particle Systems Characterization*, 35: 10.
- Currie, Lloyd A. 1995. 'Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)', *Pure and applied chemistry*, 67: 1699-723.
- De Volder, M. F. L., S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart. 2013. 'Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications', *Science*, 339: 535-39.
- Di-Oliveira, M., R. G. Rocha, L. V. de Faria, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz. 2022. 'Carbon-Black Integrated Polylactic Acid Electrochemical Sensor for Chloramphenicol

- Determination in Milk and Water Samples', *Journal of the Electrochemical Society*, 169: 7.
- Drelich, J., E. Chibowski, D. D. Meng, and K. Terpilowski. 2011. 'Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials', *Soft Matter*, 7: 9804-28.
- Duarte, L. C., T. A. Baldo, H. A. Silva-Neto, F. Figueredo, B. C. Janegitz, and W. K. T. Coltro. 2022. '3D printing of compact electrochemical cell for sequential analysis of steroid hormones', *Sensors and Actuators B-Chemical*, 364: 8.
- Dubreil-Chéneau, E., Y. Pirotais, E. Verdon, and D. Hurtaud-Pessel. 2014. 'Confirmation of 13 sulfonamides in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring plans: Validation according to European Union Decision 2002/657/EC', *Journal of Chromatography A*, 1339: 128-36.
- Dul, S., L. Fambri, and A. Pegoretti. 2018. 'Filaments Production and Fused Deposition Modelling of ABS/Carbon Nanotubes Composites', *Nanomaterials*, 8: 25.
- Elamin, M. B., S. M. A. Ali, H. Essousi, A. Chrouda, L. M. Alhaidari, N. Jaffrezic-Renault, and H. Barhoumi. 2023. 'An Electrochemical Sensor for Sulfadiazine Determination Based on a Copper Nanoparticles/Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Composite', *Sensors*, 23: 18.
- Eleotério, Izabel Cristina, Marco Aantonio Balbino, José Fernando de Andrade, Bruno Ferreira, Adelir Aparecida Saczk, Leonardo Luiz Okumura, Antonio Carlos Ferreira Batista, and Marcelo Firmino de Oliveira. 2018. 'Analysis of sulfamethoxazole by square wave voltammetry using new carbon paste electrode', *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 8: 281-89.
- Faria, L. V., T. P. Lisboa, N. D. Campos, G. F. Alves, M. A. C. Matos, R. C. Matos, and R. A. A. Munoz. 2021. 'Electrochemical methods for the determination of antibiotic residues in milk: A critical review', *Analytica Chimica Acta*, 1173: 24.
- Ferreira, P. A., F. M. de Oliveira, E. I. de Melo, A. E. de Carvalho, B. G. Lucca, V. S. Ferreira, and R. A. B. da Silva. 2021. 'Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening', *Analytica Chimica Acta*, 1169: 11.
- Foster, C. W., H. M. Elbardisy, M. P. Down, E. M. Keefe, G. C. Smith, and C. E. Banks. 2020. 'Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms', *Chemical Engineering Journal*, 381: 5.
- Girei, S. A., S. P. Thomas, M. A. Atieh, K. Mezghani, S. K. De, S. Bandyopadhyay, and A. Al-Juhani. 2012. 'Effect of -COOH Functionalized Carbon Nanotubes on Mechanical, Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Nanocomposites', *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25: 333-50.
- Hammond, Jules L, Nello Formisano, Pedro Estrela, Sandro Carrara, and Jan Tkac. 2016. 'Electrochemical biosensors and nanobiosensors', 60: 69-80.
- Hamzah, Hairul Hisham, Saiful Arifin Shafiee, Aya Abdalla, and Bhavik Anil Patel. 2018. '3D printable conductive materials for the fabrication of electrochemical sensors: A mini review', *Electrochemistry Communications*, 96: 27-31.
- Henrique, J. M., J. R. Camargo, G. G. de Oliveira, J. S. Stefano, and B. C. Janegitz. 2021. 'Disposable electrochemical sensor based on shellac and graphite for sulfamethoxazole detection', *Microchemical Journal*, 170: 9.
- ISO/ASTM. 2021. "Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary." In *52900:2021*, 28. Switzerland: ISO/ASTM International.
- Jain, S. K., and Y. Tadesse. 2019. 'Fabrication of Polylactide/Carbon Nanopowder Filament using Melt Extrusion and Filament Characterization for 3D Printing', *International Journal of Nanoscience*, 18: 12.
- João, A. F., L. V. D. de Faria, D. L. O. Ramos, R. G. Rocha, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz. 2022. '3D-printed carbon black/polylactic acid electrochemical sensor combined with

- batch injection analysis: A cost-effective and portable tool for naproxen sensing', *Microchemical Journal*, 180: 8.
- João, A. F., A. L. Squissato, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz. 2020. 'Additive-manufactured sensors for biofuel analysis: copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412: 2755-62.
- Jodar, L. V., L. O. Orzari, T. S. Ortolani, Mhmt Assumpcao, F. C. Vicentini, and B. C. Janegitz. 2019. 'Electrochemical Sensor Based on Casein and Carbon Black for Bisphenol A Detection', *Electroanalysis*, 31: 2162-70.
- Joshi, A., and K. H. Kim. 2020. 'Recent advances in nanomaterial-based electrochemical detection of antibiotics: Challenges and future perspectives', *Biosensors & Bioelectronics*, 153: 23.
- Jyoti, E. Redondo, O. Alduhaish, and M. Pumera. 2023. '3D-printed Electrochemical Sensor for Organophosphate Nerve Agents', *Electroanalysis*, 35: 7.
- Kalinke, C., P. R. de Oliveira, B. C. Janegitz, and J. A. Bonacin. 2022. 'Prussian blue nanoparticles anchored on activated 3D printed sensor for the detection of L-cysteine', *Sensors and Actuators B-Chemical*, 362: 9.
- Kalinke, C., N. V. Neumsteir, G. D. Aparecido, T. V. D. Ferraz, P. L. dos Santos, B. C. Janegitz, and J. A. Bonacin. 2020. 'Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: electrochemical properties and application for sensing of dopamine', *Analyst*, 145: 1207-18.
- Kalinke, C., N. V. Neumsteir, P. R. de Oliveira, B. C. Janegitz, and J. A. Bonacin. 2021. 'Sensing of L-methionine in biological samples through fully 3D-printed electrodes', *Analytica Chimica Acta*, 1142: 135-42.
- Karasinski, J., L. White, Y. C. Zhang, E. Wang, S. Andreescu, O. A. Sadik, B. K. Lavine, and M. Vora. 2007. 'Detection and identification of bacteria using antibiotic susceptibility and a multi-array electrochemical sensor with pattern recognition', *Biosensors & Bioelectronics*, 22: 2643-49.
- Katseli, V., M. Angelopoulou, and C. Kokkinos. 2021. '3D Printed Bioelectronic Microwells', *Advanced Functional Materials*, 31: 8.
- Kokulnathan, T., E. A. Kumar, T. J. Wang, and I. C. Cheng. 2021. 'Strontium tungstate-modified disposable strip for electrochemical detection of sulfadiazine in environmental samples', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208: 9.
- Lee, J. Y., J. An, and C. K. Chua. 2017. 'Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials', *Applied Materials Today*, 7: 120-33.
- Li, L., Y. Zhu, F. Y. Zhang, H. Li, J. Iqbal, T. Wu, and Y. P. Du. 2020. 'Rapid detection of sulfamethoxazole in plasma and food samples with in-syringe membrane SPE coupled with solid-phase fluorescence spectrometry', *Food Chemistry*, 320: 6.
- Lisboa, T. P., G. F. Alves, L. V. de Faria, C. C. de Souza, M. A. C. Matos, and R. C. Matos. 2022. '3D-printed electrode an affordable sensor for sulfanilamide monitoring in breast milk, synthetic urine, and pharmaceutical formulation samples', *Talanta*, 247: 6.
- Long, C. M., M. A. Nascarella, and P. A. Valberg. 2013. 'Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions', *Environmental Pollution*, 181: 271-86.
- Ma, J. Y., and X. P. Hong. 2020. 'Simple Fabrication of Reduced Graphene Oxide - Ionic Liquid Composite Modified Electrode for Sensitive Detection of Sulfadiazine', *International Journal of Electrochemical Science*, 15: 3729-39.
- Manjunatha, L. S., B. E. K. Swamy, and K. G. Manjunatha. 2023. 'Cadmium oxide nanoparticle modified carbon paste electrode sensor for sulfadiazine: A voltammetric study', *Inorganic Chemistry Communications*, 150: 9.

- Martins, G., J. L. Gogola, L. H. Budni, B. C. Janegitz, L. H. Marcolino, and M. F. Bergamini. 2021. '3D-printed electrode as a new platform for electrochemical immunosensors for virus detection', *Analytica Chimica Acta*, 1147: 30-37.
- Mutz, Y. S., D. do Rosario, L. R. G. Silva, D. Galvan, J. S. Stefano, B. C. Janegitz, D. A. Weitz, P. C. Bernardes, and C. A. Conte. 2023. 'Lab-made 3D printed electrochemical sensors coupled with chemometrics for Brazilian coffee authentication', *Food Chemistry*, 403: 9.
- MX3D. 2022. 'MX3D Bridge', Accessed December 13. <https://mx3d.com/industries/infrastructure/mx3d-bridge/>.
- Oliveira, Thiessa Maramaldo de Almeida. 2012. 'Otimização e validação de método analítico para preparo da amostra e determinação simultânea de sulfonamidas em mel', Dissertação, Universidade Federal do Maranhão.
- Oliveira, W. B. V., T. P. Lisboa, G. C. da Silva, R. S. Oliveira, C. C. de Souza, M. A. C. Matos, M. A. L. de Oliveira, and R. C. Matos. 2023. 'Chemometric tools applied to silver nanoparticles electrodeposition in 3D-printed disposable device for the determination of sulfamethoxazole in different samples by voltammetry', *Microchemical Journal*, 193: 8.
- Ortiz-Alvarado, Y., D. R. Clark, C. J. Vega-Melendez, Z. Flores-Cruz, M. G. Domingez-Bello, and T. Giray. 2020. 'Antibiotics in hives and their effects on honey bee physiology and behavioral development', *Biology Open*, 9: 8.
- Pandele, A. M., A. Constantinescu, I. C. Radu, F. Miculescu, S. I. Voicu, and L. T. Ciocan. 2020. 'Synthesis and Characterization of PLA-Micro-structured Hydroxyapatite Composite Films', *Materials*, 13: 13.
- Pena-Pereira, F., W. Wojnowski, and M. Tobiszewski. 2020. 'AGREE-Analytical GREENness Metric Approach and Software', *Analytical Chemistry*, 92: 10076-82.
- Qian, L. T., S. Durairaj, S. Prins, and A. C. Chen. 2021. 'Nanomaterial-based electrochemical sensors and biosensors for the detection of pharmaceutical compounds', *Biosensors & Bioelectronics*, 175: 22.
- Rahmandoust, M., and M. R. Ayatollahi. 2016. 'Carbon Nanotubes.' in M. Rahmandoust and M. R. Ayatollahi (eds.), *Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of Defects* (Springer International Publishing: Cham).
- Rocha, D. P., V. N. Ataíde, A. de Siervo, J. M. Gonsalves, R. A. A. Munoz, Trlc Paixa, and L. Angnes. 2021. 'Reagentless and sub-minute laser-scribing treatment to produce enhanced disposable electrochemical sensors via additive manufacture', *Chemical Engineering Journal*, 425: 12.
- Rocha, D. P., R. M. Dornellas, R. M. Cardoso, L. C. D. Narciso, M. N. T. Silva, E. Nossol, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz. 2018. 'Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces', *Sensors and Actuators B-Chemical*, 254: 701-08.
- Rocha, D. P., M. N. T. Silva, R. M. Cardoso, S. V. F. Castro, T. F. Tormin, E. M. Richter, E. Nossol, and R. A. A. Munoz. 2018. 'Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications', *Sensors and Actuators B-Chemical*, 269: 293-303.
- Rocha, D. P., A. L. Squizzato, S. M. da Silva, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz. 2020. 'Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites', *Electrochimica Acta*, 335: 11.
- Rocha, D. S., L. C. Duarte, H. A. Silva-Neto, C. L. S. Chagas, M. H. P. Santana, N. R. Antoniosi, and W. K. T. Coltro. 2021. 'Sandpaper-based electrochemical devices

- assembled on a reusable 3D-printed holder to detect date rape drug in beverages', *Talanta*, 232: 8.
- Santos, Pãmyla L, Vera Katic, Hugo C Loureiro, Matheus F dos Santos, Diego P dos Santos, André LB Formiga, and Juliano A Bonacin. 2019. 'Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: Role of exposed graphene sheets', 281: 837-48.
- Shahrubudin, N., T. C. Lee, and R. Ramlan. 2019. "An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications." In *2nd International Conference on Sustainable Materials Processing and Manufacturing (SMPM)*, 1286-96. South Africa: Elsevier Science Bv.
- Silva-Neto, H. A., P. J. S. Barbeira, W. K. T. Coltro, and E. Piccin. 2024. '3D printing of electrochemical cell for voltammetric detection and photodegradation monitoring of folic acid in juice samples', *Food Chemistry*, 444: 9.
- Silva-Neto, H. A., A. A. Dias, and W. K. T. Coltro. 2022. '3D-printed electrochemical platform with multi-purpose carbon black sensing electrodes', *Microchimica Acta*, 189.
- Silva-Neto, H. A., J. C. Jaime, D. S. Rocha, L. F. Sgobbi, and W. K. T. Coltro. 2024. 'Fabrication of paper-based analytical devices using stencil-printed glass varnish barriers for colorimetric detection of salivary  $\alpha$ -amylase', *Analytica Chimica Acta*, 1297: 8.
- Silva-Neto, H. A., M. Santhiago, L. C. Duarte, and W. K. T. Coltro. 2021. 'Fully 3D printing of carbon black-thermoplastic hybrid materials and fast activation for development of highly stable electrochemical sensors', *Sensors and Actuators B-Chemical*, 349: 11.
- Silva, L. R. G., J. S. Stefano, Roberta C. F. Nocelli, and B. C. Janegitz. 2023. '3D electrochemical device obtained by additive manufacturing for sequential determination of paraquat and carbendazim in food samples', *Food Chemistry*, 406: 135038.
- Silva, L. R. G., J. S. Stefano, L. O. Orzari, L. C. Brazaca, E. Carrilho, L. H. Marcolino, M. F. Bergamini, R. A. A. Munoz, and B. C. Janegitz. 2022. 'Electrochemical Biosensor for SARS-CoV-2 cDNA Detection Using AuPs-Modified 3D-Printed Graphene Electrodes', *Biosensors-Basel*, 12: 20.
- Silva, T. A., F. C. Moraes, B. C. Janegitz, and O. Fatibello. 2017. 'Electrochemical Biosensors Based on Nanostructured Carbon Black: A Review', *Journal of Nanomaterials*, 2017: 14.
- Silva, V. A. O. P., W. S. Fernandes-Junior, D. P. Rocha, J. S. Stefano, R. A. A. Munoz, J. A. Bonacin, and B. C. Janegitz. 2020. '3D-printed reduced graphene oxide/polylactic acid electrodes: A new prototyped platform for sensing and biosensing applications', *Biosensors & Bioelectronics*, 170: 11.
- Silva, V. A. O. P., J. S. Stefano, C. Kalinke, J. A. Bonacin, and B. C. Janegitz. 2023. 'Additive Manufacturing Sensor for Stress Biomarker Detection', *Chemosensors*, 11: 14.
- Silva, V. A. O. P., V. A. P. Tartare, C. Kalinke, P. R. de Oliveira, D. C. de Souza, J. A. Bonacin, and B. C. Janegitz. 2020. 'Lab-made 3D-printed contact angle measurement adjustable holder', *Química nova*, 43: 1312-19.
- Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler, and Stanley R. Crouch. 2013. *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Cengage Learning, ).
- Souza, C. C., G. F. Alves, T. P. Lisboa, M. A. C. Matos, and R. C. Matos. 2022. 'Low-cost paper-based electrochemical sensor for the detection of ciprofloxacin in honey and milk samples', *Journal of Food Composition and Analysis*, 112: 6.
- Stefano, J. S., C. Kalinke, R. G. da Rocha, D. P. Rocha, Vaop da Silva, J. A. Bonacin, L. Angnes, E. M. Richter, B. C. Janegitz, and R. A. A. Munoz. 2022. 'Electrochemical (Bio)Sensors Enabled by Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing: A Guide to

- Selecting Designs, Printing Parameters, and Post-Treatment Protocols', *Analytical Chemistry*, 94: 6417-29.
- Stefano, J. S., L. R. G. Silva, and B. C. Janegitz. 2022. 'New carbon black-based conductive filaments for the additive manufacture of improved electrochemical sensors by fused deposition modeling', *Microchimica Acta*, 189: 16.
- Stefano, J. S., L. R. G. Silva, R. G. Rocha, L. C. Brazaca, E. M. Richter, R. A. A. Munoz, and B. C. Janegitz. 2022. 'New conductive filament ready-to-use for 3D-printing electrochemical (bio)sensors: Towards the detection of SARS-CoV-2', *Analytica Chimica Acta*, 1191: 14.
- Sun, P., and M. V. Mirkin. 2006. 'Kinetics of electron-transfer reactions at nanoelectrodes', *Analytical Chemistry*, 78: 6526-34.
- Tsai, W. H., H. Y. Chuang, H. H. Chen, Y. W. Wu, S. H. Cheng, and T. C. Huang. 2010. 'Application of sugaring-out extraction for the determination of sulfonamides in honey by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection', *Journal of Chromatography A*, 1217: 7812-15.
- Vinay, M. M., Y. A. Nayaka, K. V. Basavarajappa, P. Manjunatha, H. T. Purushothama, and R. O. Yathisha. 2020. 'Development of Single Walled Carbon Nanotube-Molybdenum Disulfide Nanocomposite/Poly-ethylene Glycol Modified Carbon Paste Electrode as an Electrochemical Sensor for the Investigation of Sulfadiazine in Biological Samples', *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 12: 155-67.
- Wang, Y., H. Xu, J. M. Zhang, and G. Li. 2008. 'Electrochemical sensors for clinic analysis', *Sensors*, 8: 2043-81.
- Wei, J. N., and P. L. Diaconescu. 2019. 'Redox-Switchable Ring-Opening Polymerization with Ferrocene Derivatives', *Accounts of Chemical Research*, 52: 415-24.
- Wong, A., A. M. Santos, F. H. Cincotto, F. C. Moraes, O. Fatibello, and Mdpt Sotomayor. 2020. 'A new electrochemical platform based on low cost nanomaterials for sensitive detection of the amoxicillin antibiotic in different matrices', *Talanta*, 206: 7.
- Xia, Y. Y., P. Q. Zhao, and B. Z. Zeng. 2020. 'A molecularly imprinted copolymer based electrochemical sensor for the highly sensitive detection of L-Tryptophan', *Talanta*, 206: 7.
- Yamashita, R. A., R. M. Carvalho, J. M. Petroni, E. R. Pedão, F. M. R. Guerbas, M. P. Tronchini, V. S. Ferreira, E. I. Melo, R. A. B. Silva, and B. G. Lucca. 2022. '3D-printed microfluidic thread device with integrated detector: A green and portable tool for amperometric detection of fungicide benzovindiflupyr in forensic samples', *Microchemical Journal*, 182: 107853.
- Yan, Y., J. C. Ma, X. J. Bo, and L. P. Guo. 2019. 'Rod-like Co based metal-organic framework embedded into mesoporous carbon composite modified glassy carbon electrode for effective detection of pyrazinamide and isonicotinyl hydrazide in biological samples', *Talanta*, 205: 10.
- Yeh, S. H., M. S. Huang, and C. H. Huang. 2022. 'Electrochemical sensors for sulfamethoxazole detection based on graphene oxide/graphene layered composite on indium tin oxide substrate', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 131: 8.
- Yu, F., C. Liu, Y. H. Guo, and Y. L. Yang. 2013. 'Ultrasound-assisted cloud point extraction for the determination of sulfonamides in honey samples by fluorescence spectrophotometry', *Analytical Methods*, 5: 3920-26.
- Yu, W. W., J. Zhang, J. R. Wu, X. Z. Wang, and Y. H. Deng. 2017. 'Incorporation of graphitic nano-filler and poly(lactic acid) in fused deposition modeling', *Journal of Applied Polymer Science*, 134: 11.

- Yu, X. F., Y. Yang, Q. R. Shen, Y. Sun, Q. Kang, and D. Z. Shen. 2024. 'A novel differential ratiometric molecularly imprinted electrochemical sensor for determination of sulfadiazine in food samples', *Food Chemistry*, 434: 9.
- Yue, X. Z., Z. Y. Li, and S. Zhao. 2020. 'A new electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics based on graphene and ZnO nanorods modified glassy carbon electrode', *Microchemical Journal*, 159: 8.
- Zappiello, C. D., D. M. Nanicuacua, W. N. L. dos Santos, D. L. F. da Silva, L. H. Dall'Antônia, F. M. de Oliveira, D. N. Clausen, and C. R. T. Tarley. 2016. 'Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane', *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27: 1715-26.
- Zeng, Y. F., Q. Li, W. J. Wang, Y. P. Wen, K. X. Ji, X. X. Liu, P. P. He, B. C. Janegitz, and K. J. Tang. 2022. 'The fabrication of a flexible and portable sensor based on home-made laser-induced porous graphene electrode for the rapid detection of sulfonamides', *Microchemical Journal*, 182: 10.