



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JOÃO PEDRO DE CARVALHO SILVA**

**USO DO FRUTO DO BABAÇU (ORBIGNYA PHALERATA) NA  
CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA E HIDROXICLOROQUINA**

**São Luís – MA**

**2025**

**JOÃO PEDRO DE CARVALHO SILVA**

**USO DO FRUTO DO BABAÇU (ORBIGNYA PHALERATA) NA  
CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA E HIDROXICLOROQUINA**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal do Maranhão, como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Iranaldo Santos da  
Silva.

**São Luís – MA**

**2025**



Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

de Carvalho Silva, João Pedro.

USO DO FRUTO DO BABAÇU ORBIGNYA PHALERATA NA  
CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A DETERMINAÇÃO  
DE COCAÍNA E HIDROXICLOROQUINA / João Pedro de Carvalho  
Silva. - 2025.

107 f.

Orientador(a): Iranaldo Santos da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -  
Ma, 2025.

1. Sensores Eletroquímicos. 2. Coco Babaçu. 3.  
Eletrodo Modificado. 4. Manufatura Aditiva. I. Santos da  
Silva, Iranaldo. II. Título.

**USO DO FRUTO DO BABAÇU (ORBIGNYA PHALERATA) NA  
CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA E HIDROXICLOROQUINA**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Maranhão, como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Química.

Aprovada em:    /    /

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva (Orientador – UFMA)  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

---

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (UFMA)  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

---

Prof. Dr. Habdias A. Silva Neto (UFSC)  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades e tudo o que pude conquistar nesse período do mestrado.

Agradeço a minha família por todo o suporte nesses anos, por todos e os ensinamentos e por todos os cuidados que tiveram comigo, com agradecimento especial a minha mãe Maria Cleonice Xavier de Carvalho, e as minhas duas irmãs Cleociane e Cleodenice.

Agradeço ao meu orientador e amigo, prof. Iranaldo Silva, pela paciência e por ter me acolhido como orientando, por todo o ensinamento e apoio desde a época de IC.

Aos meus companheiros e amigos do LPAA, Domingos, Carlos Eduardo, Lizandra, Rebeca, Dianderson, por todo suporte e bons momentos vividos.

Aos meus amigos do LELQ, Matheus e Gabrielly por todo suporte e bons momentos vividos.

Agradeço ao meu grande amigo Josiel Araújo, que conheço desde o começo da graduação, por sua amizade e apoio em todo este período, por ter estado comigo nos ruins e bons momentos.

Agradeço ao meu amigo e sócio Luciano bandeira, que conheço desde a infância e o considero como irmão, por sua amizade, apoio e incentivo nos ruins e bons momentos.

Agradeço a minha grande amiga Gilvana Pereira Siqueira, por sua amizade e apoio desde a época da graduação, e ainda mais no período de mestrado, por toda a sua disposição em me receber em Uberlândia e por todo o apoio acadêmico.

Agradeço aos integrantes do NUPE no período da minha mobilidade acadêmica, com agradecimento especial a Dr<sup>a</sup> Raquel Rocha, que me orientou com muita paciência e atenção durante todo o período.

Por fim, a Capes, pela minha bolsa, processo de nº **88887.294520/2018-00**; pelo apoio ao nosso programa de pós-graduação sob o **Código Financeiro 001**, assim como apoio

recebido pelo nosso grupo de pesquisa dos projetos; capes emergencial covid processo de nº **88887.658022/2021-00**, e procad-amazônia processo de nº **88887.472618/2019-00**. Este órgão de fomento tornou possível a realização desta pesquisa, bem como outras, possibilitando o desenvolvimento do país.

“Eu faço da dificuldade  
A minha motivação  
A volta por cima  
Vem na continuação  
O que se leva dessa vida  
É o que se vive, é o que se faz  
Saber muito é muito pouco  
Stay real, esteja em paz”

*Pontes Indestrutíveis*

Charlie Brown Jr.

## RESUMO

O babaçu (*Orbignya* sp.) é uma palmeira nativa importante da região amazônica da América do Sul e tem grande potencial para ser utilizada em aplicações industriais, incluindo a produção de biodiesel. Das partes do fruto do babaçu, obtém-se uma mistura contendo 60% de amido. Apesar do uso tradicional regional do babaçu, as propriedades deste amido ainda não foram exploradas para a construção de eletrodos modificados. Nanomateriais como o negro de fumo (CB), um material nanoestruturado de baixo custo (~ \$ 1 por kg) e com ótimas propriedades eletroquímicas, tem recebido atenção especial para aplicação em dispositivos eletroquímicos, incluindo (bio)sensores. Nesta dissertação dois estudos sobre a elaboração de sensores eletroquímicos a partir de materiais obtidos do coco babaçu são apresentados, ambos empregando carbon black como material condutor. O primeiro trata de um eletrodo de carbono vítreo modificado com amido extraído do mesocarpo do coco babaçu, *carbon black super P* e ftalocianina de cobalto, que foi utilizado para determinar hidroxicloroquina, obtendo-se valores de limite de detecção e limite de quantificação de  $0,015 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,052 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. O método foi aplicado em água de torneira, água de ETA e fármacos, no qual todas as recuperações foram próximas a 100%. No segundo trabalho houve a fabricação de um filamento condutivo a base do óleo comestível extraído da amêndoa do coco babaçu, *carbon black* e *pellets* de PLA. O filamento fabricado foi utilizado para produzir eletrodos via impressão 3D. Os eletrodos produzidos foram utilizados para a determinação de cocaína, no qual foram obtidos valores de limite de detecção e limite de quantificação de  $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $3,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  respectivamente. Este método foi aplicado em amostras de cocaína apreendidas pela polícia federal do estado de Minas Gerais, contendo alguns interferentes, com valores recuperação nas amostras na faixa de 88-102%.

**Palavras-chave:** Sensores eletroquímicos, coco babaçu, eletrodo modificado, manufatura aditiva.

## ABSTRACT

The babassu palm (*Orbignya* sp.) is an important native species of the Amazon region in South America with significant potential for industrial applications, including biodiesel production. From the fruit components of babassu, a mixture containing 60% starch can be obtained. Despite the traditional regional uses of babassu, the properties of this starch have not yet been explored for the construction of modified electrodes. Nanomaterials such as carbon black (CB), a low-cost nanostructured material (~\$1 per kg) with excellent electrochemical properties, have received special attention for applications in electrochemical devices, including (bio)sensors. This dissertation presents two studies on the development of electrochemical sensors using materials derived from babassu coconut, both employing carbon black as a conductive material. The first study describes a glassy carbon electrode modified with starch extracted from babassu coconut mesocarp, Super P carbon black, and cobalt phthalocyanine, which was used to determine hydroxychloroquine. The method achieved detection and quantification limits of 0.015  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and 0.052  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively. When applied to tap water, water treatment plant (WTP) samples, and pharmaceutical products, the method demonstrated recovery rates close to 100%. The second study involved the development of a conductive filament composed of edible oil extracted from babassu coconut kernels, carbon black, and PLA pellets. This filament was used to produce electrodes through 3D printing. The fabricated electrodes were employed for cocaine determination, showing detection and quantification limits of 1.2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and 3.9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively. The method was successfully applied to analyze cocaine samples seized by the Federal Police in Minas Gerais state, containing various interferents, with recovery rates ranging between 88-102%.

**Keywords:** Electrochemical sensors, babassu coconut, modified electrode, additive manufacturing.

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Cortes do coco babaçu na <b>A)</b> longitudinal e <b>B)</b> transversal. Os componentes do coco babaçu a partir da parte mais externa para a interna: (1) epicarpo; (2) mesocarpo; (3) endocarpo e (4) amêndoa..... | 23 |
| <b>Figura 2.</b> Estrutura da amilose.....                                                                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Figura 3.</b> Estrutura da amilopectina.....                                                                                                                                                                                      | 25 |
| <b>Figura 4.</b> Esquema de uma célula de três eletrodos, (WE) eletrodo de trabalho, (RE) eletrodo de referência e (CE) eletrodo auxiliar.....                                                                                       | 27 |
| <b>Figura 5.</b> a) varredura de potencial vs tempo, b) gráfico potencial vs corrente (voltamograma linear). ....                                                                                                                    | 28 |
| <b>Figura 6.</b> a) varredura de potencial vs tempo, b) gráfico potencial vs corrente (Voltamograma Cíclico). ....                                                                                                                   | 29 |
| <b>Figura 7.</b> Forma de onda de potencial ( <b>A</b> ), um ciclo de potencial ( <b>B</b> ), típico voltamograma de onda quadrada.....                                                                                              | 29 |
| <b>Figura 8.</b> Diagrama esquemático que ilustra os principais componentes de um sensor padrão. ....                                                                                                                                | 31 |
| <b>Figura 9.</b> Procedimentos comuns utilizados na modificação de eletrodos.....                                                                                                                                                    | 32 |
| <b>Figura 10.</b> Representação esquemática da morfologia do CB em escala nanométrica.                                                                                                                                               | 33 |
| <b>Figura 11.</b> Estrutura molecular da ftalocianina de cobalto.....                                                                                                                                                                | 34 |
| <b>Figura 12.</b> Esquema de fabricação de modelo 3D via manufatura aditiva por impressão 3D. ....                                                                                                                                   | 35 |
| <b>Figura 13.</b> Estrutura protonada da hidroxiclороquina.....                                                                                                                                                                      | 38 |
| <b>Figura 14.</b> Estrutura da cocaína.....                                                                                                                                                                                          | 39 |
| <b>Figura 15.</b> Representação esquemática dos passos para o preparo da suspensão de amido. ....                                                                                                                                    | 44 |
| <b>Figura 16.</b> Esquema do preparo do eletrodo modificado. ....                                                                                                                                                                    | 45 |
| <b>Figura 17.</b> Representação esquemática para produção de filamentos, utilizando óleo de babaçu, PLA e partículas de negro de fumo. ....                                                                                          | 46 |



Figura 18. Figuras de MEV (A) Amido, (B) ECV/Amido, (C) ECV/Amido/CBSP e (D) ECV/amido/CBSP/CoPc. .... 50

**Figura 19.** Figuras de Espectroscopia por energia dispersiva (A) ECV, (B) ECV/Amido, (C) ECV/Amido/CBSP e (D) ECV/amido/CBSP/CoPc. .... 51

**Figura 20.** (A) Espectros de FTIR ECV/Amido (**azul**), ECV/Amido/CBSP (**preto**) e ECV/amido/CBSP/CoPc (**vermelho**) e (B) espectros Ramam ECV (**preto**), ECV/Amido (**azul**), ECV/Amido/CBSP (**vermelho**) e ECV/amido/CBSP/CoPc (**verde**). .... 53

**Figura 21.** Imagens de AFM dispersiva (A) ECV, (B) ECV/Amido, (C) ECV/Amido/CBSP e (D) ECV/amido/CBSP/CoPc. .... 54

**Figura 22.** EIE para dispersiva (●) ECV, (●) ECV/Amido, (●) ECV/Amido/CBSP e (●) ECV/amido/CBSP/CoPc. .... 55

**Figura 23.** (A) VC em  $1\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em  $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$  sobre ECV/Amido c/ ác. Acét. (**preto**) e ECV/Amido s/ ác. Acét. (**vermelho**) (B) VC em  $1\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em  $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$  sobre o ECV e o ECV/Amido em concentrações de  $25\text{-}100\text{ mg L}^{-1}$ . (C) VC em  $1\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em  $0,1\text{ mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$  sobre ECV (**preto**), no ECV/Amido (**vermelho**), no ECV/Amido/CBSP (**anil**) e no ECV/Amido/CBSP/CoPc (**azul**) em  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ . .... 56

Fonte: Autor. .... 56

**Figura 24.** VC em HCQ ( $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em Tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), sobre ECV (**preto**), no ECV/Amido (**vermelho**), no ECV/Amido/CBSP (**verde**) e no ECV/Amido/CBSP/CoPc (**azul**) em  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $50\text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{PC}} = 20\text{ s}$ . .... 57

**Figura 25.** VC em HCQ ( $20\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em Tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), sobre A) ECV e o B) ECV/Amido/CBSP/CoPc,  $n=9$ ,  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $50\text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{PC}} = 20\text{ s}$ . .... 58

**Figura 26.** A) VC do ECV/Amido/CBSP/CoPc na presença de HCQ ( $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em tampão BR variando o pH (pH 6,0-10,0).  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 20\text{ s}$ ; B) Dependência da corrente de pico (I) com o pH do meio (●) Dependência do potencial de pico ( $E_p$ ) com o pH do meio (●). .... 59

**Figura 27.** Voltamogramas ciclicos do ECV/Amido/CBSP/CoPc na presença de HCQ ( $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em tampão BR variando o eletrólito  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 20\text{ s}$ . .... 60

**Figura 28.** (A) Voltamogramas cíclicos sobre o ECV/Amido/CBSP/CoPc variando a velocidade de varredura ( $5\text{--}150\text{ mV s}^{-1}$ ) em tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ ( $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ).  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $T_{\text{PC}} = 120\text{ s}$  (B) Dependência do de  $I_P$  com a velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )  $n=3$ . (C) Dependência de  $I_P$  com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )<sup>1/2</sup>  $n=3$ . (D) Dependência do log de  $I_P$  com o log da velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )  $n=3$ . (E) Dependência do  $E_{P1}$  e o Log  $v$  ( $\text{V s}^{-1}$ )  $n=3$ . 61

**Figura 29.** A) Voltamogramas lineares (linhas de base corrigidas) do ECV/Amido/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ variando a concentração ( $0,1\text{--}16,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ).  $v = 100\text{ mVs}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 120\text{ s}$ . B) Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a concentração da HCQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). ..... 63

**Figura 30.** Voltamogramas lineares (com linhas de base corrigidas) do ECV/Amido/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de (A) (B) água de torneira de (C) (D) água de estação de tratamento e (E) (F) amostra comprimidos com adições de padrão  $v = 100\text{ mVs}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 2\text{ min}$ . ..... 64

**Figura 31.** (A) Voltamogramas lineares (linhas de base corrigidas) do ECV/Amido/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ nas concentrações  $0,5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $5,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $10,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  (B) Voltamogramas lineares (linhas de base corrigidas) em três diferentes ECV/FA/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ nas concentrações  $5,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ . ..... 66

**Figura 32.** Resposta voltamétrica cíclica registrada na presença de  $5\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em solução de KCl  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , utilizando eletrodos de Babassu-CB/PLA, variando a quantidade de partículas de carbono negro (CB) em peso. Condições do CV: taxa de varredura:  $50\text{ mV s}^{-1}$ ; potencial de passo:  $5\text{ mV}$ . ..... 68

**Figura 33.** Imagens reais de (A) Babaçu-CB/PLA e (B) filamento comercial de CB/PLA para demonstrar a flexibilidade de ambos os materiais. .... 69

**Figura 34.** (A) Análise termogravimétrica do pó de CB (linha **preta**), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e filamento Babaçu-CB/PLA (linha **verde**). (B) Curvas DTG do pó de CB (linha **preta**), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e filamento de babaçu-CB/PLA (linha **verde**). ..... 70

**Figura 35.** Análise de DSC utilizando um filamento sem (linha **preta**) e com (linha **vermelha**) a presença de óleo de babaçu. .... 71

- Figura 36.** (A) Espectros de FTIR do pó de CB (linha **preta**), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e eletrodo Babaçu-CB/PLA (linha **verde**), e (B) Imagem SEM da superfície do eletrodo Babaçu-CB/PLA..... 74
- Figura 37.** Análise de mapeamento elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Espectro de EDS do Babaçu-CB/PLA, e a tabela (inserção) corresponde à porcentagem em massa (% em peso) dos elementos..... 74
- Figura 38.** Voltamogramas cíclicos registrados em eletrodos Babaçu-CB/PLA (linha vermelha) e comercial (linha preta) na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> (A) [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> e (B) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl. .... 75
- Figura 39.** Voltamogramas cíclicos variando a taxa de varredura (10 a 30 mV s<sup>-1</sup>) na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte, usando (A) eletrodos de babaçu e (B) eletrodos comerciais de CB/PLA. ... 76
- Figura 40.** Diagramas de Nyquist obtidos na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, usando solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte. Os diagramas preto e vermelho referem-se aos eletrodos CB/PLA comerciais e Babaçu, respectivamente. ... 77
- Figura 41.** Determinação de Cdl por VC. (A, B) Registros de VC obtidos em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, variando a taxa de varredura (10-25 mV s<sup>-1</sup>) para eletrodos BabaçuCB/PLA impressos em 3D, eletrodos CB/PLA comerciais, respectivamente. (C) Gráficos de ΔJ vs taxa de varredura. Cdl corresponde à inclinação da curva linear. .... 77
- Figura 42.** Resposta voltamétrica VVL obtida para 460 μmol L<sup>-1</sup> COC (linha preta) eletrodos comerciais e (linha **vermelha**) Babaçu CB/PLA, usando tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH = 9,0). Taxa de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. .... 78
- Figura 43.** (A) Efeito do pH na resposta VOQ da oxidação de COC de 40 μmol L<sup>-1</sup>, usando tampão BR de 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH = 6,0 a 12,0) e (B) intensidade de corrente de pico (Ip) e potencial de pico (Ep) respectivos. Condições VOQ: potencial de degrau = 5 mV; frequência = 25 s<sup>-1</sup>; amplitude = 50 mV..... 79
- Figura 44.** (A) Respostas VOQ para avaliar o efeito da frequência (10-50 s<sup>-1</sup>) na corrente de pico de 40 μmol L<sup>-1</sup> COC e (B) a respectiva corrente de pico e W<sub>1/2</sub> para cada valor de parâmetro estudado. Eletrodo de trabalho: Babaçu CB/PLA. Eletrólito de suporte: tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência = 25 s<sup>-1</sup>; amplitude de pulso = 25 mV..... 80

**Figura 45.** (A) Respostas VOQ para avaliar o efeito da amplitude (10-100mV) na corrente de pico de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  COC e (B) a respectiva corrente de pico e  $W_{1/2}$  para cada valor de parâmetro estudado. Eletrodo de trabalho: Babaçu CB/PLA. Eletrólito de suporte: tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $25 \text{ s}^{-1}$ ; potencial de passo = 5 mV. .... 80

**Figura 46.** (A) Respostas VOQ para avaliar o efeito do potencial de degrau (1-10 mV) na corrente de pico de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  COC e (B) a respectiva corrente de pico e  $W_{1/2}$  para cada valor de parâmetro estudado. Eletrodo de trabalho: Babaçu CB/PLA. Eletrólito de suporte: tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $25 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 25 mV. .... 80

**Figura 47.** Resposta VOQ corrigida da linha de base registrada em concentrações crescentes de COC (5 a  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando eletrodo Babaçu CB/PLA com respectiva curva de calibração (inserir gráfico). Todos os experimentos foram realizados usando tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0) como eletrólito de suporte. Condições VOQ: frequência =  $30 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV. .... 81

**Figura 48.** Resposta VOQ corrigida da linha de base de medições sucessivas ( $n = 10$ ) na presença de (linha vermelha) 60, (linha verde) 40 e 20 (linha azul)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de COC e tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $30 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV. .... 83

**Figura 49.** A resposta VOQ eletroquímica para  $60 \mu\text{mol L}^{-1}$  COC usando diferentes eletrodos ( $n = 3$ ) para avaliar a precisão intereletrodo. Condições VOQ: frequência =  $30 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV. .... 83

**Figura 50.** Resposta VOQ corrigida para linha de base obtida para amostras de cocaína de rua apreendidas (linha vermelha) na presença de alguns interferentes (A) paracetamol, (B) cafeína e (C) fenacetina com um aumento das concentrações de COC após diluição simples em solução tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). As figuras inseridas representam o respectivo gráfico de calibração. .... 86

## Lista de abreviações e Siglas

|                         |                                                                                                  |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mu\text{A}$           | Microampère                                                                                      |
| $\text{Ag} \text{AgCl}$ | Eletrodo de prata com cloreto de prata eletrodepositado                                          |
| BDD                     | Eletrodo de diamante dopado com boro (do inglês: <i>Boron Doped Diamond</i> )                    |
| BR                      | Britton–Robinson                                                                                 |
| CB                      | Negro de Fumo (do inglês: <i>Carbon Black</i> )                                                  |
| CBSP                    | Carbon Black Super-P                                                                             |
| CE                      | Eletrodo auxiliar (do inglês: <i>counter electrode</i> )                                         |
| COC                     | Cocaína                                                                                          |
| CoPc                    | Ftalocianina de cobalto (do inglês: <i>Cobalt Phthalocyanine</i> )                               |
| DMF                     | Dimetilformamida                                                                                 |
| ECV                     | Eletrodo de carbono vítreo                                                                       |
| ECV/Amido               | Eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de amido.                                        |
| ECV/Amido/CBSP          | Eletrodo de carbono vítreo modificado com amido e carbon black super P                           |
| ECV/Amido/CBSP/CoPc     | Eletrodo de carbono vítreo modificado com amido, carbon black super P e ftalocianina de cobalto. |
| $E_f$                   | Potencial final                                                                                  |
| $E_i$                   | Potencial inicial                                                                                |
| $E_p$                   | Potencial de pico                                                                                |
| $E_{pa}$                | Potencial de pico anódico                                                                        |
| $E_{pc}$                | Potencial de pico catódico                                                                       |
| ETA                     | Estação de tratamento de água                                                                    |
| $E_\lambda$             | Potencial de reversão                                                                            |
| HCQ                     | Hidroxicloroquina                                                                                |
| $I_p$                   | Corrente de Pico                                                                                 |
| $I_{pa}$                | Corrente de pico anódico                                                                         |
| $I_{pc}$                | Corrente de pico catódico                                                                        |
| LD                      | Limite de detecção                                                                               |

|             |                                                                                                                                                         |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LELQ        | Laboratório do Grupo de Eletroquímica                                                                                                                   |
| LIGe        | Eletrodo de Grafeno Induzido por Laser (do inglês: <i>Laser-Induced Graphene electrode</i> )                                                            |
| LPAA        | Laboratório de Pesquisa em Automação Analítica                                                                                                          |
| LQ          | Limite de quantificação                                                                                                                                 |
| MA          | Manufatura aditiva.                                                                                                                                     |
| NuPE        | Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica                                                                                                                   |
| PB          | Tampão fosfato (do inglês: <i>phosphate buffer</i> )                                                                                                    |
| pH          | Potencial de Hidrogênio                                                                                                                                 |
| PLA         | Ácido polilático (do inglês: <i>Polylactic acid</i> )                                                                                                   |
| RE          | Eletrodo de referência (do inglês: <i>reference electrode</i> )<br>Eletrodo serigrafado de carbono (do inglês: <i>Screen printed carbon electrode</i> ) |
| SPCE        |                                                                                                                                                         |
| UV          | Ultravioleta                                                                                                                                            |
| V           | Volume                                                                                                                                                  |
| $\nu$       | Velocidade de varredura                                                                                                                                 |
| $\nu^{1/2}$ | Raiz quadrada da velocidade de varredura                                                                                                                |
| VC          | Voltametria cíclica                                                                                                                                     |
| VOQ         | Voltametria de onda quadrada                                                                                                                            |
| VPD         | Voltametria de pulso diferencial                                                                                                                        |
| VL          | Voltametria de varredura linear                                                                                                                         |
| $w^{1/2}$   | Largura de meio pico                                                                                                                                    |
| WE          | Eletrodo de trabalho (do inglês: <i>working electrode</i> )                                                                                             |

## Sumário

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                         | <b>18</b> |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                              | <b>22</b> |
| <b>2.1. Babaçu .....</b>                                           | <b>22</b> |
| 2.1.1. Amido (Mesocarpo do coco babaçu).....                       | 23        |
| 2.1.2. Óleo Vegetal (amêndoa) .....                                | 25        |
| <b>2.2. Técnicas eletroanalíticas .....</b>                        | <b>26</b> |
| 2.2.1. Voltametria de varredura linear e voltametria cíclica ..... | 27        |
| 2.2.2. Voltametria de onda quadrada .....                          | 29        |
| 2.2.3. Sensores eletroquímicos .....                               | 30        |
| 2.2.4. Eletrodos quimicamente modificados .....                    | 31        |
| <b>2.3. Negro de Fumo (<i>Carbon Black</i>) .....</b>              | <b>32</b> |
| <b>2.4. Ftalocianina de Cobalto .....</b>                          | <b>34</b> |
| <b>2.5. Manufatura aditiva .....</b>                               | <b>35</b> |
| 2.5.1. Sensores eletroquímicos fabricados por impressão 3D .....   | 36        |
| <b>2.6. Plastificantes .....</b>                                   | <b>36</b> |
| <b>2.7. Detecção eletroquímica de drogas e fármacos .....</b>      | <b>37</b> |
| 2.7.1. Hidroxicloroquina.....                                      | 37        |
| 2.7.2. Cocaína .....                                               | 38        |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>                                          | <b>41</b> |
| <b>3.1. Objetivo Geral .....</b>                                   | <b>41</b> |
| <b>3.2. Objetivos específicos.....</b>                             | <b>41</b> |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                | <b>42</b> |
| <b>4.1. Reagentes e Soluções .....</b>                             | <b>42</b> |
| <b>4.2. Instrumentação .....</b>                                   | <b>42</b> |
| <b>4.3. Caracterizações.....</b>                                   | <b>43</b> |
| <b>4.4. Preparo do Eletrodo modificado .....</b>                   | <b>44</b> |
| 4.4.1. Preparo do filme de amido.....                              | 44        |
| 4.4.2. Preparo do modificante.....                                 | 45        |
| <b>4.5. Etapa de pré-concentração .....</b>                        | <b>46</b> |
| <b>4.6. Fabricação do eletrodo impresso por impressão 3D.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>4.7. Preparo de amostras.....</b>                               | <b>47</b> |
| 4.7.1. Amostra de fármaco de HCQ .....                             | 47        |

|             |                                                                                                             |           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.7.2.      | Amostras de água de torneira e de estação de tratamento enriquecida com HCQ                                 | 47        |
| 4.7.3.      | Amostra de cocaína .....                                                                                    | 47        |
| <b>5.</b>   | <b>ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM AMIDO, CARBON BLACK SUPER P E FTALOCIANINA DE COBALTO.....</b> | <b>49</b> |
| <b>5.1.</b> | <b>Caracterização .....</b>                                                                                 | <b>49</b> |
| <b>5.2.</b> | <b>Estudo eletroquímico.....</b>                                                                            | <b>55</b> |
| 5.2.1.      | Composição do modificante .....                                                                             | 55        |
| 5.2.2.      | Comportamento eletroquímico da HCQ.....                                                                     | 57        |
| 5.2.3.      | Blindagem interfacial do sensor .....                                                                       | 58        |
| 5.2.4.      | Estudo de pH .....                                                                                          | 59        |
| 5.2.5.      | Velocidade de varredura .....                                                                               | 60        |
| 5.2.6.      | Determinação da HCQ em amostras farmacêuticas e em águas de estação de tratamento .....                     | 63        |
| 5.2.7.      | Repetibilidade.....                                                                                         | 65        |
| <b>6.</b>   | <b>ELETRODO FABRICADO POR IMPRESSÃO 3D A BASE DE ÓLEO DE COCO BABAÇU .....</b>                              | <b>68</b> |
| <b>6.1.</b> | <b>Caracterização .....</b>                                                                                 | <b>69</b> |
| <b>6.2.</b> | <b>Caracterização eletroquímica.....</b>                                                                    | <b>74</b> |
| <b>6.3.</b> | <b>Determinação eletroquímica da cocaína.....</b>                                                           | <b>78</b> |
| 6.3.1.      | Otimização dos parâmetros de onda quadrada .....                                                            | 79        |
| 6.3.2.      | Curva de calibração .....                                                                                   | 81        |
| <b>6.4.</b> | <b>Repetibilidade .....</b>                                                                                 | <b>82</b> |
| <b>6.5.</b> | <b>Comparação com a literatura.....</b>                                                                     | <b>84</b> |
| <b>7.</b>   | <b>CONCLUSÃO.....</b>                                                                                       | <b>87</b> |
|             | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                    | <b>88</b> |



## 1. INTRODUÇÃO

O babaçu (*Orbignya* sp.) é uma palmeira nativa importante da região amazônica da América do Sul e tem grande potencial para ser utilizada em aplicações industriais, incluindo a produção de biodiesel (BORGES et al., 2023). A exploração do babaçu tem substancial importância social e política, pois é uma atividade complementar à agricultura de subsistência para cerca de 300.000 pessoas no estado do Maranhão (SOUZA et al., 2011). Das partes do fruto do babaçu, obtém-se uma mistura contendo 60% de amido (CINELLI et al., 2014). Apesar do uso tradicional regional do fruto do babaçu, as propriedades deste amido foram pouco exploradas para a construção de eletrodos modificados (LIMA et al., 2019). Em trabalho recente, Lima e colaboradores mostraram a modificação do eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) com filme de amido de babaçu para detectar o fármaco antineoplásico metotrexato (LIMA et al., 2019).

Nanomateriais têm recebido atenção especial para aplicação em dispositivos eletroquímicos, incluindo (bio)sensores. Esses materiais aumentam a área de superfície, a mobilidade intrínseca e a condutividade elétrica (medida pela redução na resistência a transferência de carga) (SILVA et al., 2017a; YANG et al., 2013). Além disso, pode promover efeito catalítico na reação redox de alguns analitos (WANG et al., 2019). O negro de fumo (CB) é um material nanoestruturado de baixo custo (~ \$ 1 por kg) com ótimas propriedades eletroquímicas e tem sido usado para modificar eletrodos serigrafados com material de pasta de carbono por diferentes grupos de pesquisa (AN WONG; AMBROSI; PUMERA, 2012; DELLA PELLE et al., 2018; LO; ALDOUS; COMPTON, 2012; VICENTINI et al., 2016). O CB é obtido principalmente da combustão de produtos petrolíferos e consiste em agregados esféricos (10 ou mais) de partículas de carbono com diâmetro de 3 a 100 nm (MEDALIA; HECKMAN, 1969). O CB é composto principalmente de átomos de carbono  $sp^2$  hibridizado combinado com um átomo de carbono  $sp^3$  inferior. Sua área de superfície pode variar de 15 a 1000  $m^2 g^{-1}$  e sua condutividade elétrica de  $1,0 \times 10^3 S m^{-1}$  (HINDERMANN-BISCHOFF; EHRBURGER-DOLLE, 2001)) é superior à dos nanotubos de carbono ( $0,25 S m^{-1}$ ) (CHOWDHURY et al., 2018). Nosso grupo vem estudando diferentes estratégias de modificação de superfícies de eletrodos usando nanopartículas de CB (MOUCHREK et al., 2023; SANTOS-NETO et al., 2024; SILVA et al., 2024).

A modificação de eletrodos tem sido amplamente utilizada em filmes para dar suporte a nanomateriais no desenvolvimento de dispositivos eletroanalíticos (BAIG;

SALEH, 2018; DEVI et al., 2024; HINDERMANN-BISCHOFF; EHRBURGER-DOLLE, 2001). Numerosos materiais poliméricos, incluindo Nafion® (DILGIN et al., 2024; TOMCZYK; SELIGER, 2024), fosfato de dihexadecil (DEROCO et al., 2018) e cloridrato de poli(alilamina) (KHALED; SANTHIYA, 2024; PING et al., 2011) combinados com materiais condutores (nanotubos de carbono, negro de fumo, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, etc.) são empregados para essa finalidade. Nos últimos anos, o uso de biomateriais na formação de filmes finos tem recebido atenção especial e é uma alternativa verde para reduzir o uso de reagentes perigosos e impactos ambientais.

O amido é o biopolímero de origem vegetal mais abundante no mundo depois da celulose, é um polissacarídeo natural não tóxico, facilmente extraído de sementes (grãos de cereais), medula do caule, frutas, tubérculos e raízes (XIE, 2024)(LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010). Este material é geralmente composto por amilose, um polímero linear formado por resíduos de glicose e amilopectina polímero formado por unidades de glicose unidas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, formando uma estrutura ramificada. (VICENTINI et al., 2023). Ambos os polímeros são responsáveis pela capacidade de absorção, solubilidade em água e propriedades mecânicas dos filmes de amido. O amido obtido da batata (CAMARGO et al., 2018; ZOU et al., 2019) mandioca (ORZARI; SANTOS; JANEGITZ, 2018) e/ou do milho (GAO et al., 2024) tem sido explorado para uso como material aglutinante em modificações de eletrodos.

Os resíduos plásticos têm atraído atenção significativa nos últimos anos como um desafio ambiental crítico (HAHLADAKIS; IACOVIDOU; GERASSIMIDOU, 2020; MROWIEC, 2018; SYBERG et al., 2021). Globalmente, a população gera 400 milhões de toneladas de resíduos plásticos por ano; no entanto, é relatado que apenas 9% desses materiais foram reciclados (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP, 2022). O conceito de economia circular surgiu como a solução alternativa mais promissora para lidar com a poluição plástica. Uma economia circular abrange estratégias, práticas, políticas e tecnologias destinadas a atingir princípios como reutilização, reciclagem, redesenho, reaproveitamento, remanufatura, reforma e recuperação de água, resíduos e nutrientes para preservar os recursos naturais (MROWIEC, 2018).

Nesse contexto, o uso de tecnologias de manufatura aditiva (MA) é um aparato importante para desenvolver a economia circular. Em contraste com os processos de manufatura subtrativa (corte a laser, processo de torneamento, corte a jato de água, etc.)

que removem o material de uma peça maior, a MA constrói camada por camada, na qual cada camada sucessiva é depositada até que o objeto seja formado. Assim, as tecnologias subtrativas produzem considerável desperdício de material em comparação com os processos de MA (GIURCO et al., 2014; NEWMAN et al., 2015). Além disso, o uso de poliéster termoplástico, como o ácido polilático (PLA), é uma ferramenta atraente para construir objetos impressos em 3D porque esse polímero é biodegradável e foi aprovado pela Food and Drug Administration (FDA) para implantação em humanos.

A análise de drogas apreendidas, especialmente amostras à base de cocaína, é vital em cenários criminais e pode ajudar os governos e as forças de segurança entender as rotas de síntese e determinar a origem entre diferentes apreensões (ZACCA et al., 2014). As informações de inteligência policial com o auxílio de análises químicas e métodos estatísticos podem estabelecer resultados sobre a origem da droga, produtos usados para sua produção, condições de transporte do tráfico e a pureza de cada amostra, o que permite informações sobre a rota do tráfico e a possível localização do laboratório de origem (NICOLDI et al., 2024; ZACCA et al., 2014). A cocaína é uma das drogas de abuso mais comumente usadas no mundo todo e técnicas eletroquímicas têm se destacado para determiná-la em amostras apreendidas, devido às suas características, como manipulação mínima da amostra, alta sensibilidade, baixo custo, fácil miniaturização e instrumentação portátil (BILGE et al., 2022).

A hidroxicloroquina (HCQ) é um medicamento bactericida, antisséptico e antipirético e é principalmente aplicado para tratar malária que é endêmica na América Latina, onde 20% dos casos estão relacionados no Brasil (BEN-ZVI et al., 2012). Durante 26 de Janeiro de 2020 a 27 de fevereiro de 2021, estima-se 600.000 pessoas tiveram mortes associadas diretamente ao COVID-19 somente nos Estados Unidos (ROSSEN et al., 2021). Devido a gravidade da situação se buscou o uso de tratamentos para a doença, incluindo o uso da hidroxicloroquina que não possuía comprovação científica acerca de sua eficácia para o tratamento da doença.

No Brasil a defesa do uso de fármacos sem comprovação de eficiência foi incentivada mesmo por líderes políticos, de tal modo que foi realizado um estudo para a disponibilização gratuita do chamado “Kit COVID” por parte do ministério da saúde através do programa “farmácia popular” (SANTOS-PINTO; MIRANDA; OSORIO-DE-CASTRO, 2021). Assim, este medicamento foi adotado como protocolo de tratamento e seu uso aumentou consideravelmente durante toda a pandemia. No entanto, estudos farmacocinéticos demonstraram que a quantidade de HCQ para combater o vírus SARS-

CoV-2 tem riscos potenciais para o metabolismo vivo, além de promover dificuldades cardiovasculares, problemas na retina externa e distúrbios respiratórios (EL MHAMMEDI et al., 2020).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Babaçu

O babaçu é uma palmeira (até 20 m de altura) encontrada naturalmente no Brasil e na Colômbia. O nome babaçu refere-se a três espécies diferentes da família *Palmae*: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbigny*, onde o nome comum “babaçu” geralmente se refere a *Orbignya phalerata*, e em uma região limitada *Orbignya oleifera* (duas espécies diferentes) (TEIXEIRA, 2008). No Brasil, ocorre na região Norte e Nordeste, com maior predominância na segunda (RODRIGUES SOUSA et al., 2023). O babaçu cobre cerca de 196 mil km<sup>2</sup> do território brasileiro, ocorrendo nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como Mata dos Cocais (ALVES LOPES et al., 2020).

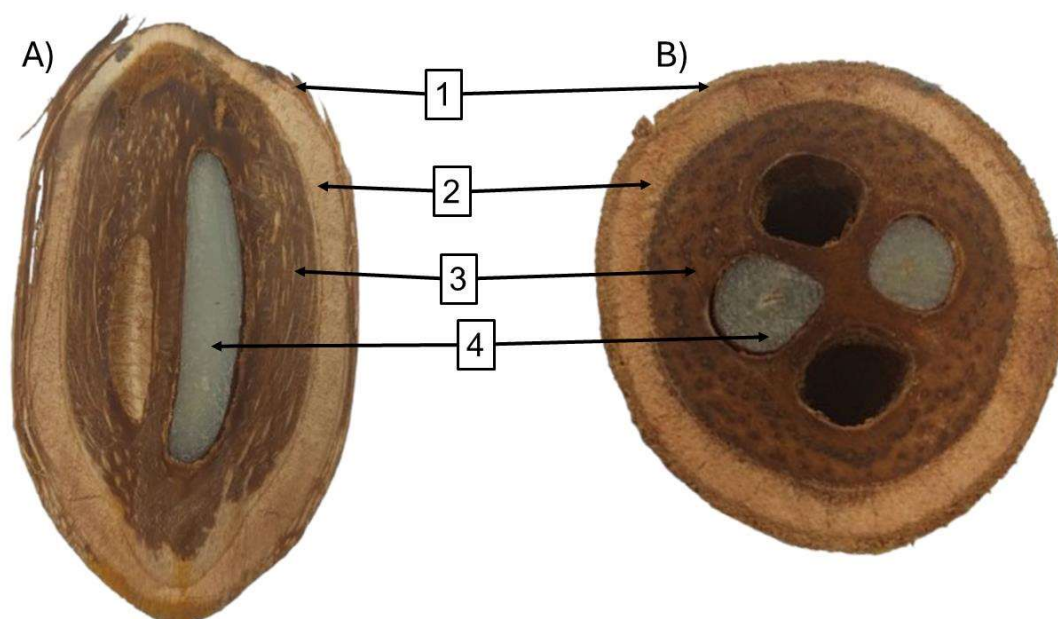
O estado do Maranhão é o maior produtor de babaçu do Brasil, responsável pela produção de quase 80% da produção do país, correspondendo a 120 toneladas (t) no ano base de 2005. As indústrias locais produzem cerca de 60 t por ano de óleo de babaçu (FERRARI; SOLER, 2015).

No Maranhão, a exploração do babaçu é uma atividade alternativa e complementar à agricultura de subsistência para cerca de 300 mil pessoas. Assim, todos os produtos derivados do babaçu são produzidos por extração até hoje. Estas atividades extrativistas proporcionam meios de subsistência para numerosas famílias e comunidades que dependem da comercialização dos frutos do babaçu (SOUZA et al., 2011). Pelo menos 64 aplicações foram catalogadas para esta planta e cerca de uma dúzia pode ser economicamente viável. As atividades relacionadas ao coco babaçu geram cerca de 300 mil empregos que vão desde a coleta realizada por quebradeiras de coco até o refinamento do óleo extraído (SOUZA et al., 2011).

O fruto do babaçu tem uma “anatomia” particular, que o difere do coco comum e da palmeira cultivada na Ásia. Externamente, possui uma casca fina (o epicarpo) que envolve uma camada secundária, a amilácea (o mesocarpo), e como núcleo do coco há um endocarpo de madeira dura, com 3-4 grãos, de onde é extraído o óleo de babaçu. Os frutos são elipsoidais, como pode ser observado na figura 1, pesando 90–280 g (TEIXEIRA, 2008).

O fruto da palmeira é composto por quatro partes utilizáveis, formadas pelo epicarpo (11%), mesocarpo (20%), endocarpo (59%) e amêndoas (10%). Todas as partes do coco babaçu possuem uso, as comunidades tradicionais utilizam o epicarpo (estrutura fibrosa) na produção e venda de artefatos artesanais.

**Figura 1.** Cortes do coco babaçu na **A)** longitudinal e **B)** transversal. Os componentes do coco babaçu a partir da parte mais externa para a interna: (1) epicarpo; (2) mesocarpo; (3) endocarpo e (4) amêndoa.



Fonte: Autor.

O endocarpo, por sua vez, é comumente utilizado para a produção de carvão vegetal. Algumas indústrias transformam o mesocarpo em farinha para alimentação humana e animal. A amêndoa, por sua vez é utilizada para a extração do óleo de babaçu (BORGES et al., 2023). Tem crescido também o desenvolvimento de alternativas que ampliam o uso do fruto e aproveitem esses resíduos, agregando valor (ALVES LOPES et al., 2020).

#### 2.1.1. Amido (Mesocarpo do coco babaçu)

A farinha extraída do mesocarpo do coco babaçu é composta principalmente por amido, cujo teor varia em função da região de origem, tipo de cultivar, condições edafoclimáticas, condições de processamento, entre outros (BORGES et al., 2023).

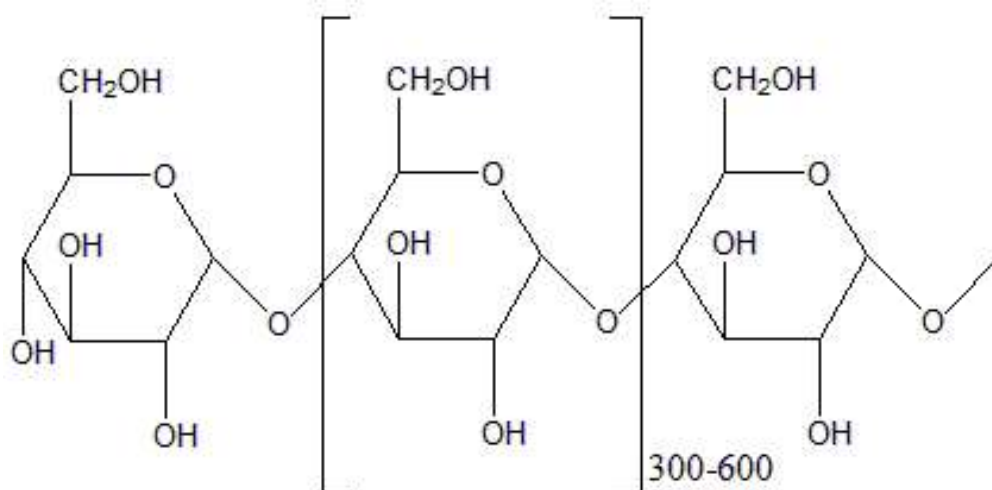
A farinha do mesocarpo de babaçu é obtida a partir da secagem e moagem do mesocarpo do coco e apresenta coloração acastanhada devido à presença de compostos bioativos, principalmente taninos. Estudos anteriores demonstraram que esta matéria-prima, mesocarpo, apresenta variações notáveis na composição química: amido (60,05–84,57%), umidade (10,53–11,06%), proteínas (1,4–2,98%), lipídios (0,2–1,51%), fibras (11,11–17,9%) e cinzas (1,04%). Além disso, possui uma quantidade apreciável de minerais, como magnésio ( $39,4\text{mg}100\text{g}^{-1}$ ), ferro ( $18,3\text{mg}100\text{g}^{-1}$ ) e cálcio ( $61\text{mg}100\text{g}^{-1}$ )

(BORGES et al., 2023). Portanto, percebe-se o potencial do mesocarpo de babaçu como uma fonte sustentável de amido.

O amido é a segunda biomassa de origem vegetal mais abundante na natureza. É encontrado em raízes de plantas, caules, sementes de culturas e culturas básicas como arroz, milho, trigo, tapioca e batata. Em todo o mundo, as principais fontes de amido são o milho (82%), o trigo (8%), a batata (5%) e a mandioca (5%), de onde deriva o amido da tapioca. (LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010).

O amido é organizado em partículas discretas, com diferentes tamanhos, morfologia, composição e estrutura supramolecular dependendo da sua fonte vegetal. O diâmetro dos grãos geralmente varia em uma faixa de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , podem ter formas regulares (esféricas, ovais e angulares) ou levemente irregulares. Os grânulos são compostos parcialmente por partículas cristalinas e principalmente por dois homopolímeros de glicose com diferentes estruturas: a amilose, composta por unidades de D-glicose ligadas através de ligações  $\alpha$ -D-(1-4); e a amilopectina, o polímero ramificado do amido composto por ligações de glicose  $\alpha$ -D-(1-4), contendo segmento de unidades de glicose em  $\alpha$ -D-(1-6) ramificados (BERTOLINI, 2009), os homopolímeros podem ser observados na figura 2 e na figura 3.

**Figura 2.** Estrutura da amilose.

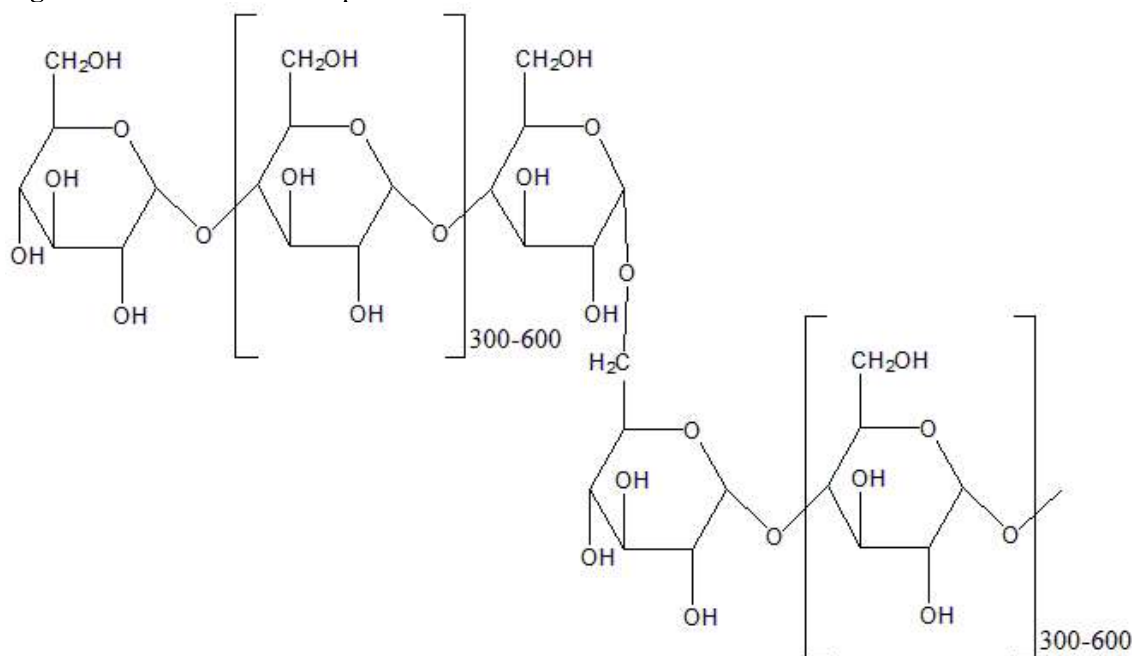


Fonte: Autor

As propriedades funcionais do amido são diretamente influenciadas pelo tratamento hidrotérmico (calor e umidade) ou pelas condições de processamento. Quando os grânulos de amido bruto são aquecidos em água, a natureza semicristalina da sua estrutura é afetada e os grânulos se quebram, formando uma solução viscosa; a viscosidade da solução depende da fonte e concentração de amido. A quebra dos grânulos

de amido induzida pelo calor na água é conhecida como gelatinização. Os processos únicos de gelatinização do amido e a subsequente formação de soluções viscosas quando os grânulos de amido são aquecidos em água fascinam os pesquisadores desde o início do século XIX (RATNAYAKE; JACKSON, 2008).

**Figura 3.** Estrutura da amilopectina.



Fonte: Autor.

Os grupos hidroxila presentes nas cadeias polissacarídicas da amilose e da amilopectina conferem flexibilidade, excelente capacidade de formação de filme, boa adesão, biocompatibilidade, alta resistência mecânica e possibilidade de sofrer modificações estruturais, que tornam o amido adequado para modificar e construir sensores eletroquímicos. Os processos de pré-gelatinização e as reações de acetilação melhoram as propriedades funcionais do amido, como solubilidade e estabilidade em uma ampla faixa de mudanças de temperatura e pH. Métodos simples, como síntese por via úmida e *drop-casting*, têm sido usados para produzir com sucesso eletrodos modificados à base de amido (VICENTINI et al., 2023).

### 2.1.2. Óleo Vegetal (amêndoa)

A amêndoa do mesocarpo de babaçu corresponde a cerca de 10% em massa do coco babaçu (TEIXEIRA, 2008). Os grãos são os componentes mais utilizados na extração do óleo de babaçu devido ao seu teor de ácido láurico. A produção estimada de amêndoa é de 1,409 milhões de toneladas. Por outro lado, o potencial no Brasil é estimado em 6,8 t ha<sup>-1</sup> de frutos por ano. O Maranhão é o estado com maior potencial (92%),



considerando as melhorias ali realizadas no processo de operações silviculturais (FERRARI; SOLER, 2015).

Tradicionalmente, o óleo de babaçu para consumo é obtido de forma artesanal, na qual o pequeno produtor tosta as sementes de babaçu, seguindo-se a trituração das amêndoas torradas que são cozidas para separar o óleo da matriz. O óleo é finalmente aquecido para a evaporação da umidade residual (HUDSON DA SILVA SOUZA et al., 2021).

Em relação a composição, o óleo de babaçu é rico em ácidos graxos saturados (80–91%), com destaque para os ácidos láurico, mirístico, palmítico, cáprico, caprílico e esteárico. O restante é de ácidos graxos insaturados (9–20%), onde estão presentes o ácido oleico e o ácido linoleico (DE OLIVEIRA et al., 2016). Essa composição é semelhante à dos óleos de palmiste e coco, que são os óleos vegetais mais produzidos e consumidos (BAUER et al., 2020). A proporção molar de glicerídeos trissaturados encontrada no óleo de babaçu (67,3%) foi próxima da proporção calculada (65,2%) na suposição de que todos os ácidos no óleo de babaçu estavam distribuídos aleatoriamente. Da mesma forma, a análise de ácidos graxos determinados dos glicerídeos trissaturados foi uma primeira aproximação da análise calculada com base na distribuição aleatória completa dos ácidos componentes da gordura total (JACKSON; LONGENECKER, 1944).

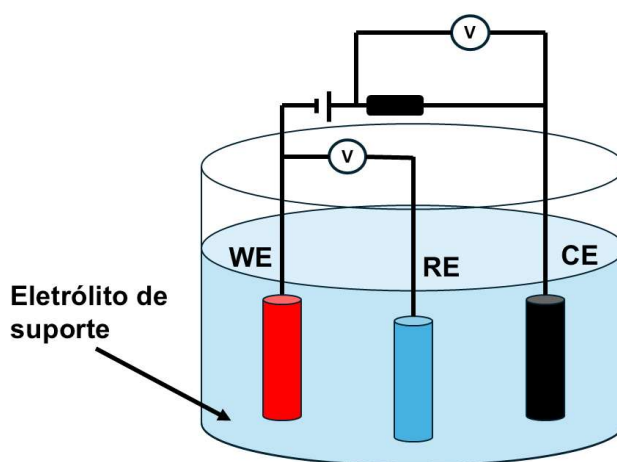
## **2.2. Técnicas eletroanalíticas**

A eletroquímica envolve técnicas poderosas, simples e de custo baixo que permitem realizar análises qualitativas e quantitativas de espécies eletroativas em uma solução. As vantagens das técnicas eletroquímicas sobre outros métodos de detecção, como cromatografia com sensores acoplados espectrofotométricos, são seu baixo custo, facilidade de uso, precisão e confiabilidade (POWER et al., 2018). Uma variedade de técnicas eletroquímicas está disponível para pesquisadores estudarem o processo redox de espécies eletroativas em solução. Como técnicas analíticas podemos destacar; voltametria de varredura linear (VVL), voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD), voltametria de onda quadrada (VOQ), e cronoamperometria. Todas elas são técnicas eficazes, após serem otimizadas, para obter a melhor resposta eletroquímica. Esses processos podem ser influenciados por vários fatores, incluindo a natureza do analito sob investigação, o tipo de eletrodo, a escolha do eletrólito, e efeitos da matriz que o analito está presente, levando em considerações os possíveis interferentes.

Especificamente, o tamanho e a morfologia do eletrodo e o método de fabricação utilizado podem influenciar a resposta voltamétrica do sistema (SANDIFER, 2015).

A voltametria é uma técnica eletroquímica que permite a obtenção de dados qualitativos e quantitativos sobre uma substância química através do registro de curvas do tipo corrente-potencial, realizadas durante a eletrólise dessa substância em uma cela eletroquímica com pelo menos dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro um eletrodo de referência. Posteriormente foi adicionado um terceiro eletrodo, chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, etc. Ele foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático sendo estes três eletrodos os constituintes da célula de três eletrodos, que também possui como componente a presença do eletrólito de suporte consistindo em uma solução iônica capaz de permitir o fluxo de elétrons entre os eletrodos (figura 4) (SKOOG; WEST; HOLLER, 2020). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente *vs.* potencial obtida é chamada de voltamograma (ALEIXO, 2018).

**Figura 4.** Esquema de uma célula de três eletrodos, (WE) eletrodo de trabalho, (RE) eletrodo de referência e (CE) eletrodo auxiliar.



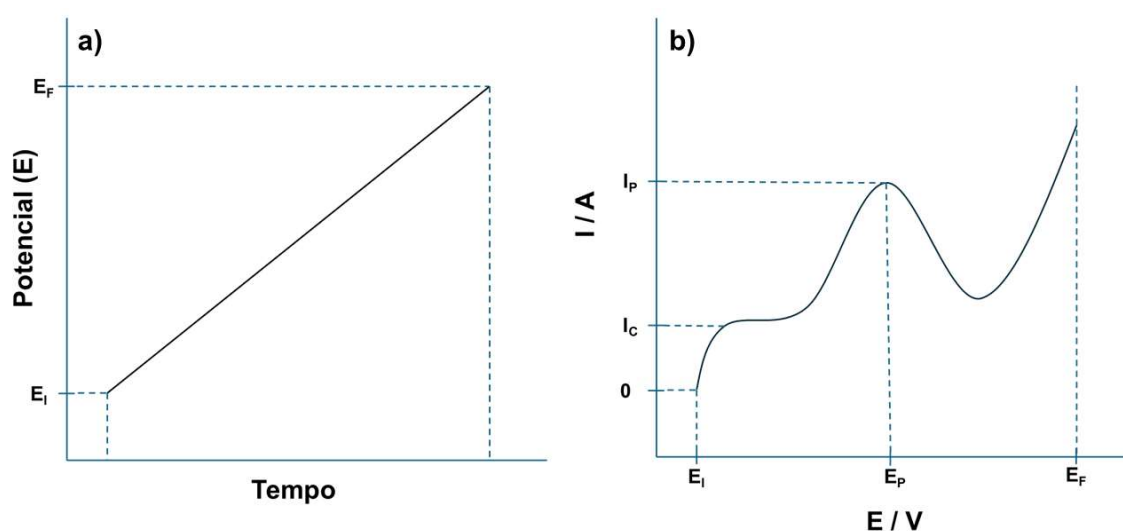
Fonte: autor.

#### 2.2.1. Voltametria de varredura linear e voltametria cíclica

A voltametria de varredura linear (VVL) é um método voltamétrico considerado o mais simples. Neste procedimento, como é apresentado na figura 5 um potencial inicial ( $E_i$ ) é aplicado, seguido de uma varredura de potencial em velocidade constante até atingir um potencial final ( $E_f$ ). Durante esse processo, observa-se a influência de correntes não

faradaicas, que são geradas pela acumulação de elétrons na superfície do eletrodo, resultando no aumento da carga da dupla camada elétrica, também conhecida como corrente capacitiva ( $I_c$ ). Além disso, estão presentes correntes faradaicas, que ocorrem durante a interação do analito com o eletrodo, especificamente em reações de oxirredução. A magnitude dessas correntes é proporcional à concentração do analito ativo na solução. Quando a corrente atinge seu valor máximo, é denominada corrente de pico ( $I_p$ ), e isso ocorre ao se atingir o potencial de pico ( $E_p$ ), que é o ponto em que o maior número de espécies do analito participa da reação redox. (BARD ALLEN; FAULKNER LARRY, 2001; SKOOG; WEST; HOLLER, 2020).

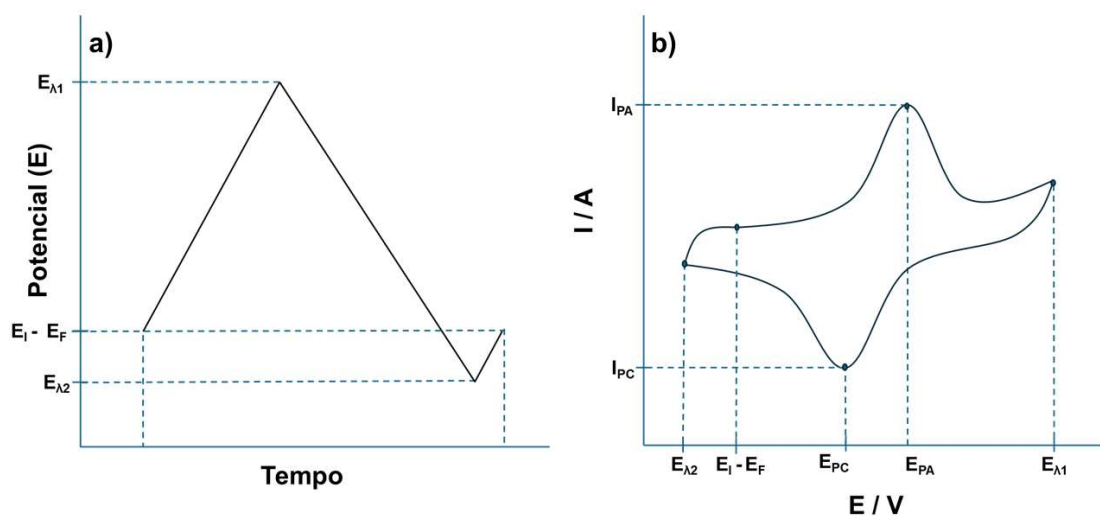
**Figura 5.** a) varredura de potencial vs tempo, b) gráfico potencial vs corrente (voltamograma linear).



Fonte: autor.

A voltametria cíclica (VC) possui os mesmos fundamentos da voltametria linear, porém com o significativo acréscimo a esta técnica, onde na VC inverte-se a varredura ao alcançar seu potencial de inversão ( $E_\lambda$ ) para o sentido oposto (figura 6). A VC é uma técnica eletroquímica poderosa e comumente empregada para investigar os processos de redução e oxidação de espécies eletroativas. A VC também é inestimável para estudar reações químicas iniciadas por transferência de elétrons, que inclui catálise, sendo utilizada em estudos para verificar a reversibilidade de espécies químicas (ELGRISHI et al., 2018). A VC possui uma gama de aplicações ainda maior ao ser utilizada em conjunto com sondas eletroquímicas como os complexos ferricianeto ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e ferrocianeto ( $\text{Fe}^{2+}$ ), desta forma pode até mesmo ser utilizada para a caracterização de determinados materiais (WYANTUTI et al., 2019).

**Figura 6.** a) varredura de potencial vs tempo, b) gráfico potencial vs corrente (Voltamograma Cíclico).

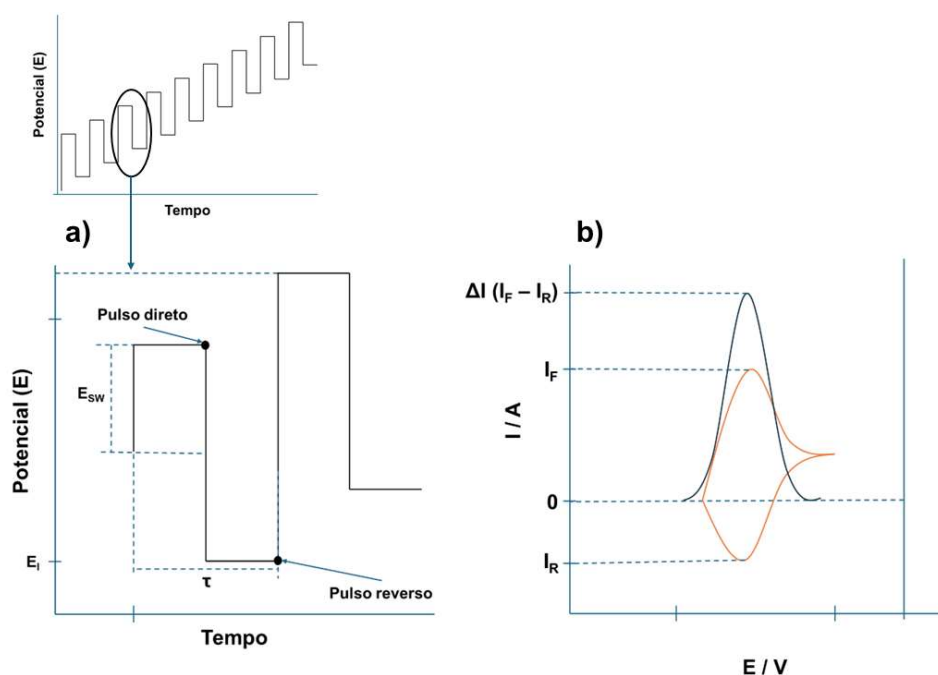


Fonte: Autor

### 2.2.2. Voltametria de onda quadrada

Hoje em dia é considerada uma das técnicas voltamétricas mais avançadas, que unifica as vantagens das técnicas de pulso (sensibilidade aprimorada), voltametria cíclica (informações sobre os processos de eletrodo) e técnicas de impedância (informação cinética de processos de eletrodo muito rápidos).

**Figura 7.** Forma de onda de potencial (A), um ciclo de potencial (B), típico voltamograma de onda quadrada.



Fonte: adaptado de (MIRCESKI et al., 2013).

A voltametria de onda quadrada (VOQ) incorporada nos instrumentos eletroquímicos digitais, utiliza uma combinação de modulação de potencial em escada e função potencial quadrada periódica, aplicada em um eletrodo estacionário (MIRCESKI et al., 2013).

A modulação de potencial típica usada em VOQ consiste em uma rampa de potencial em escada modificada com pulsos de potencial em formato quadrado (figura 7.a)). Em cada degrau da rampa da escada são impostos dois pulsos de potencial de igual altura e direções opostas. A altura de um único pulso potencial é denominada amplitude da onda quadrada ( $E_{sw}$ ). O tempo crítico do experimento voltamétrico é representado pela duração de um único ciclo de potencial ( $\tau$ ), ou pela duração de um único pulso de potencial,  $t_p = \tau/2$ . Os dados voltamétricos podem ser interpretados em termos de  $\tau$ ,  $t_p$ , ou da frequência da modulação do potencial  $f$ , definida como  $f = 1/\tau$ . O significado físico da frequência pode ser entendido como um número de ciclos potenciais em uma unidade de tempo (BARD ALLEN; FAULKNER LARRY, 2001; SKOOG; WEST; HOLLER, 2020).

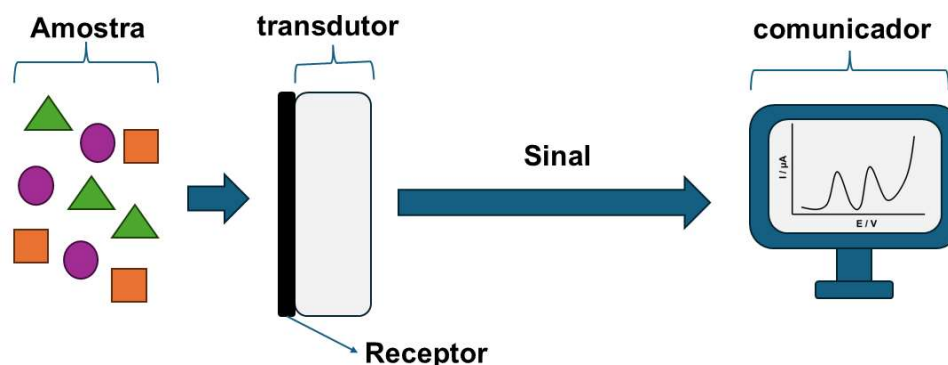
A corrente resultante ( $\Delta I$ ) é obtida através da diferença entre a corrente direta ( $I_F$ ) (corrente catódica), obtida ao aplicar o pulso direto ( $E_F$ ), e a corrente inversa ( $I_R$ ) (corrente anódica), obtida ao aplicar o pulso inverso ( $E_R$ ).

### 2.2.3. Sensores eletroquímicos

Um sensor químico é definido pela IUPAC como “um dispositivo que converte dados químicos, desde a concentração de um único componente da amostra até a análise completa da composição, em um sinal analiticamente útil” (M. F. AMARAL et al., 2023). Na maior parte, um sensor químico é constituído por duas unidades funcionais essenciais: um receptor e um transdutor físico-químico. Os receptores são variáveis e podem variar desde superfícies ativadas ou dopadas, até moléculas (macro) complexas que criam interações altamente específicas com o analito (BARANWAL et al., 2022).

Os sensores eletroquímicos são baseados em medições potenciométricas, amperométricas ou de condutividade. Os diferentes princípios requerem sempre um desenho específico da célula eletroquímica. A estrutura dos sensores eletroquímicos é mostrada na figura 8 (WANG et al., 2008).

**Figura 8.** Diagrama esquemático que ilustra os principais componentes de um sensor padrão.



Fonte: Adaptado de (BARANWAL et al., 2022).

#### 2.2.4. Eletrodos quimicamente modificados

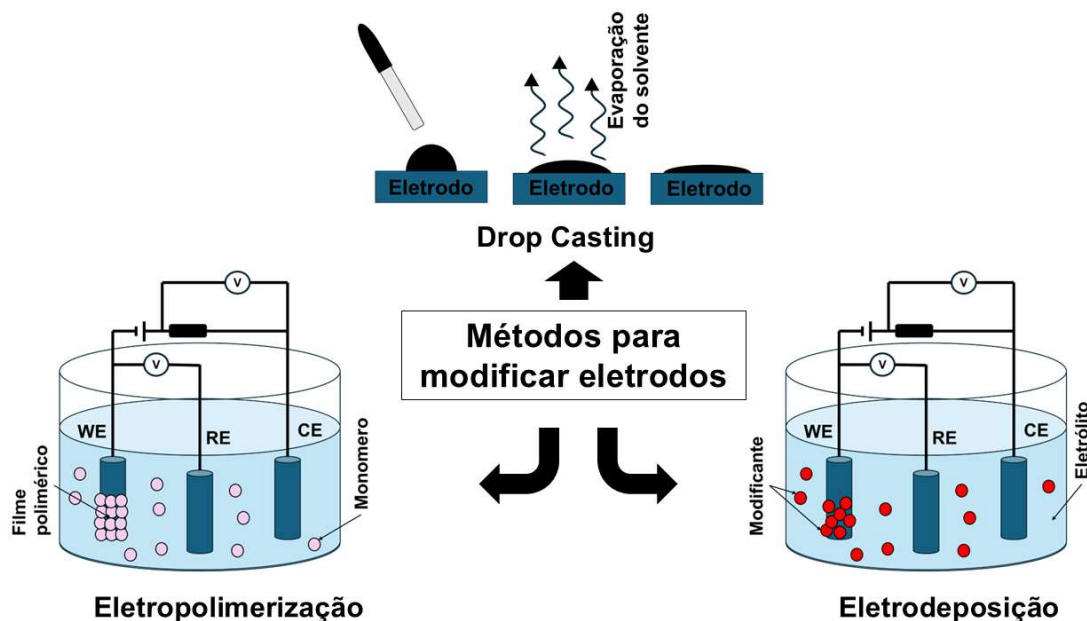
Eletrodos quimicamente modificados são eletrodos que possuem espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies (SOUZA, 1997). Eles podem ser compostos por um material condutor ou semicondutor que recebeu uma camada de filme monomolecular, multimolecular, iônico ou polimérico (CHILLAWAR; TADI; MOTGHARE, 2015). Estes são produzidos sob medida para aplicações analíticas sensíveis e seletivas (ZEN; SENTHIL KUMAR; TSAI, 2003). Eles têm uma vasta aplicação em sensores voltamétricos e amperométricos, além de uma variedade de modificadores, incluindo polímeros de impressão molecular (MIPs), complexos metálicos e nanomateriais (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007). Também podemos destacar sua vantagem significativa, que é o uso de uma quantidade mínima de reagentes para análise.

Os substratos condutores e semicondutores podem ser oriundos de materiais de eletrodos convencionais, enquanto as camadas adicionadas são amplamente diversas em materiais e funções. Essa diversidade aumenta o alcance e o escopo das técnicas eletroquímicas (KAYA et al., 2020). O substrato é o eletrodo da plataforma que sustenta o modificador. Substratos disponíveis comercialmente ou fabricados sob medida podem ser usados na maioria dos esquemas de preparação de eletrodos, a superfície do eletrodo pode ser tratada antes da modificação para fornecer atributos de superfície reproduzíveis. Esses procedimentos envolvem tratamentos convencionais de eletrodos, com adaptações ou acréscimos quando necessário (CHILLAWAR; TADI; MOTGHARE, 2015).

A modificação de sensores eletroquímicos com nanomateriais, é realizada por diferentes processos, como pode ser observado na figura 9. Eletrodos modificados via drop-cast têm sido usados com mais frequência devido ao processo de modificação

simples. A modificação drop-casting consiste na deposição de uma suspensão de materiais e ligantes ou solventes adequados na superfície do eletrodo para formar um filme na superfície do eletrodo (CHAN et al., 2015). A deposição eletroquímica é “um processo simples e barato” usado para o revestimento de película fina de polímeros/metais/óxidos metálicos na superfície do eletrodo condutor. (AHMAD et al., 2018). Uma terceira abordagem comum é a polimerização eletroquímica, na qual esta é usada para o revestimento de película fina de polímeros na superfície do eletrodo, e se baseia na oxidação ou redução de um monômero em solução a uma forma ativada que se polimeriza formando um filme polimérico diretamente na superfície do eletrodo (LI et al., 2012). A escolha de uma abordagem depende unicamente das possibilidades econômicas, dos requisitos analíticos, do tipo de eletrodo e da natureza do modificador (BOUMYA et al., 2021).

**Figura 9.** Procedimentos comuns utilizados na modificação de eletrodos.



Fonte: adaptado de (BOUMYA et al., 2021).

### 2.3. Negro de Fumo (*Carbon Black*)

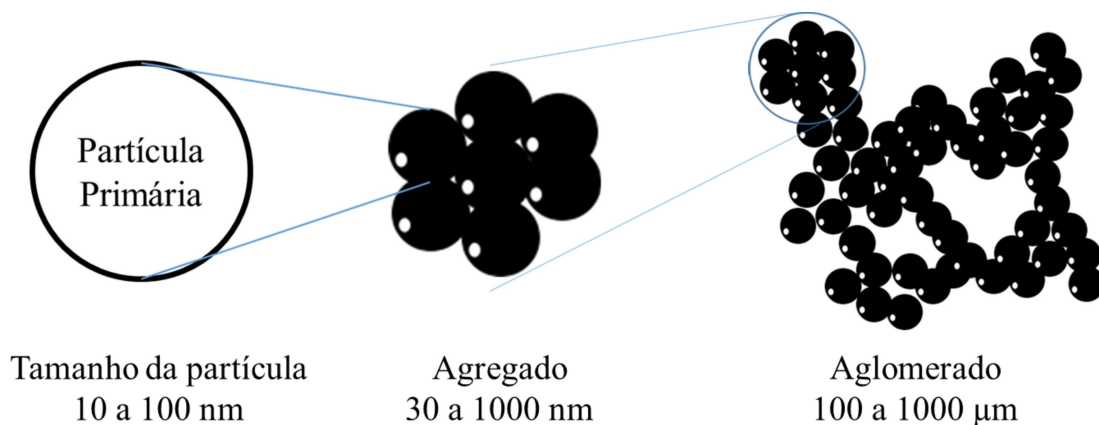
O Negro de Fumo do inglês *carbon black* (CB) pode ser categorizado como o mais antigo produto manufaturado (DONNET, 2018). CB é um termo genérico para uma importante família de produtos amplamente utilizados para modificar as propriedades mecânicas, elétricas e outras propriedades físicas do meio em que é disperso. É o nanomaterial mais utilizado, com dimensões de partículas que variam de dezenas a algumas centenas de nanômetros (nm). Desempenha um papel importante em

elastômeros, plásticos, tintas e tintas como agente de reforço, pigmento preto e material eletricamente condutor (WANG et al., 2003).

CB é comparável a outros nanomateriais de carbono bem explorados, incluindo grafeno, nanotubos de carbono (nanotubos de carbono de parede única e nanotubos de carbono de paredes múltiplas), fulereno (C60) e nanocones de carbono de parede única (SWCNHs) (SILVA et al., 2017a).

Existem diferentes CB disponíveis comercialmente, tais como o HP 160, HS20, MTN 990, N115, N220, N375, N660, PL6, Super P e XE2B, e alguns estudos na literatura tem demonstrado a alta capacidade de transferência de elétrons (MAZZARACCHIO et al., 2019). Por esta razão, este tipo de CB tem sido amplamente empregado para implementação de sensores/dispositivos eletroquímicos usando diferentes abordagens: modificação de eletrodos via drop casting, e inclusão de CB em tintas/pastas condutoras. A estratégia clássica para preparar/dispersar CB para fins eletroanalíticos baseia-se na sua dispersão em solventes orgânicos. Isto é necessário para obter as fortes forças de van der Waals entre as partículas primárias de CB, que favorecem formas de agregação em sistemas exclusivamente aquosos (SILVERI et al., 2022).

**Figura 10.** Representação esquemática da morfologia do CB em escala nanométrica.



Fonte: adaptado de (SILVA et al., 2017a).

As partículas primárias de CB apresentam uma morfologia esférica com diâmetros variando de aproximadamente 10 a 100 nm (Figura 10). Essas partículas individuais agregam-se ainda mais para criar aglomerados de tamanhos e formas variados, que contribuem significativamente para a estrutura geral do material. CB é classificado como tendo uma estrutura grande, quando consiste em agregados formados por numerosas partículas primárias (VICENTINI; SILVA; FATIBELLO-FILHO, 2024). Entre as razões pelas quais o CB é empregado em dispositivos eletroquímicos listar destacam-se sua



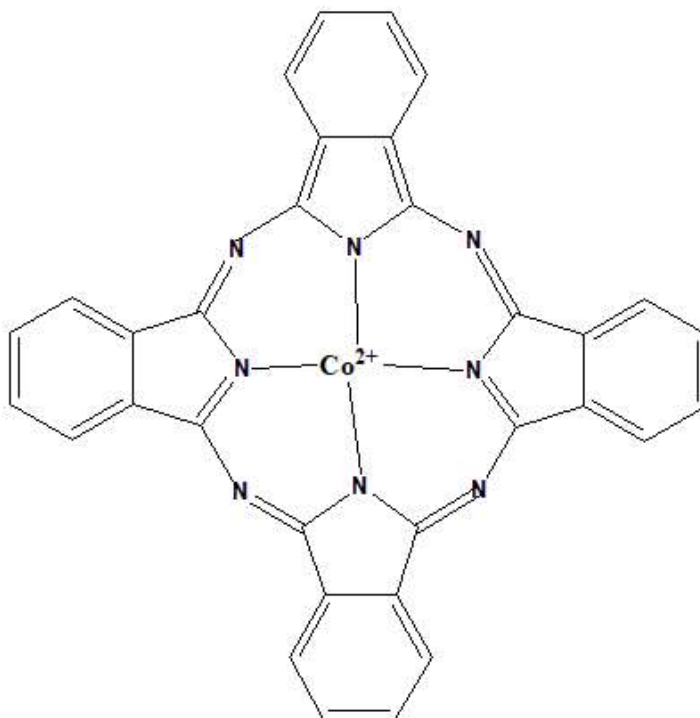
excelente condutividade elétrica, capacidade de ser disperso em variados solventes, possibilidade de ser facilmente funcionalizado, e rápida cinética de transferência de elétrons. Além disso o CB também é um nanomaterial de baixo custo, favorecendo por sua vez o desenvolvimento de dispositivos de baixo custo.

#### 2.4. Ftalocianina de Cobalto

A ftalocianina de cobalto (CoPc) é um material interessante como catalisador empregado na oxidação eletroquímica de muitos analitos (CHAIYO et al., 2018; KUNPATEE et al., 2019; PORTO et al., 2019; WRING et al., 1990), como aqueles com sistemas  $\pi$  estendidos, que permitem que eles passem por processos redox rápidos com energias mínimas (DEMIR; SILAH; USLU, 2022).

Foi relatado que compostos de ftalocianina de cobalto (CoPc) fornecem desempenho eletrocatalítico para um número substancial de analitos. Nessas configurações, os eletrodos são normalmente construídos por meio de lançamento do CoPc em um substrato de eletrodo de suporte, enquanto em outros casos o complexo CoPc é incorporado na tinta de um sensor impresso em tela (CHAIYO et al., 2018; FOSTER et al., 2014; KUNPATEE et al., 2019; PORTO et al., 2019; WRING et al., 1990).

**Figura 11.** Estrutura molecular da ftalocianina de cobalto.



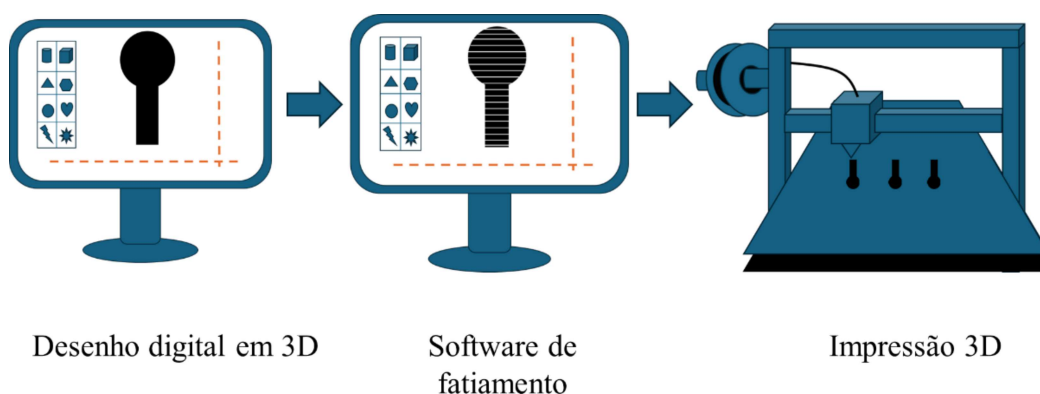
Fonte: autor.

Ftalocianina de cobalto II imobilizada em filme apresenta processos redox bem definido, elevada estabilidade química e um arranjo geométrico quadrado planar, onde os grupos pirróis, no plano equatorial (figura 11), apresentam-se inertes em relação às reações de substituição. Além disso, as CoPc têm sido utilizadas para construção de sensores para moléculas biológicas e catalisadores de diversas espécies (SANTOS et al., 2010).

## 2.5. Manufatura aditiva

A manufatura aditiva (MA) consiste na união de materiais camada por camada de forma monolítica, em oposição à abordagem de fabricação subtrativa dos métodos convencionais (ROSCHLI et al., 2019), onde métodos subtrativos tem por características a alta geração de resíduos, pois de modo geral consistem em produzir modelos 3D partir de blocos sólidos, enquanto métodos de aditivos se utilizam de técnicas como fundição, forjamento, formação de chapas, extrusão, etc. (DZOGBEWU et al., 2022). A manufatura aditiva em razão das impressoras 3D que utilizam o método de extrusão, popularizaram muito a técnica nos últimos anos.

**Figura 12.** Esquema de fabricação de modelo 3D via manufatura aditiva por impressão 3D.



Fonte: autor.

O padrão comum de ASTM e ISO define manufatura aditiva como um processo de fabricação para produzir objetos tridimensionais adicionando material camada por camada (ROSCHLI et al., 2019). A produção de uma peça via manufatura aditiva (figura 12) é baseada em um modelo 3D projetado digitalmente em um software de desenho digital. Em sequência o projeto é fatiado digitalmente em camadas através de um software apropriado. O arquivo gerado por sua vez está pronto para a produção, através do processo de manufatura escolhida. Dentre os processos de manufatura aditiva se tem estereolitografia, sinterização seletiva a laser, modelagem por deposição fundida (FDM,

*do inglês*), fabricação de objetos laminados, impressão polyjet, fusão por feixe de elétrons e modelagem de rede projetada a laser (NEGI; DHIMAN; SHARMA, 2013). Dentre os processos citados a modelagem de deposição fundida (FDM) destaca-se por seguir um princípio (WIBERG; PERSSON; ÖLVANDER, 2019), no qual um filamento termoplástico é extrusado camada por camada através de um bocal aquecido. As propriedades mecânicas das peças FDM são altamente anisotrópicas e isso deve ser respeitado no design (KLAHN; LEUTENECKER; MEBOLDT, 2015). Este processo se torna acessível devido ao custo relativamente baixo das impressoras 3D que fazem uso desse processo em comparação com os demais processos.

#### 2.5.1. Sensores eletroquímicos fabricados por impressão 3D

A eletroquímica é uma área acadêmica que tem visto uma adoção crescente da FDM devido às suas vantagens e devido os filamentos eletricamente condutores, que podem ser usados efetivamente como materiais para impressão de eletrodos, e estão no mercado há algum tempo (CARDOSO et al., 2020a, 2020b; CRAPNELL et al., 2023).

Existem vários tipos de filamentos condutores, entre eles o mais utilizado é o Protopasta®, que foi um dos primeiros materiais de impressão condutivos comerciais disponíveis. Este filamento é composto de poli(ácido láctico) (PLA, 65% em peso), atuando como material a granel, um polímero não identificado (12,7% em peso) agindo como alguma forma de plastificante, e o negro de fumo (CB, 21,43% em peso) como o enchimento condutor (CRAPNELL et al., 2023).

Além dos filamentos condutivos comerciais também é possível fabricar filamentos no próprio laboratório através do método termal e do método por solvente. Nestes casos é possível variar os materiais plásticos, plastificantes e materiais condutivos, a fim de obter o filamento com as características ideais para a finalidade desejada, tais como aplicações em biossensores, incorporação de íons metálicos ou o aumento significativo do material condutor para uma melhor resposta eletroquímica (CRAPNELL et al., 2024; GUTERRES SILVA et al., 2023; ROCHA et al., 2020).

### 2.6. Plastificantes

Plastificantes são aditivos que reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, também atuam diminuindo possíveis descontinuidades e zonas quebradiças diminuindo a temperatura de transição vítrea destes materiais e melhorando a sua flexibilidade. Os plastificantes devem ser compatíveis com os polímeros formadores de filme (GALDEANO et al., 2009).

Diversos materiais podem ser utilizados como plastificantes dentre os mais comuns destacamos o glicerol, sorbitol, sacarose, uréia e polietilenoglicol (BILLINGS et al., 2021). Também estão sendo usadas alternativas sustentáveis de plastificantes, já que aminoácidos e ácidos graxos estão sendo amplamente empregados, devido a sua eficiência semelhante à dos sintéticos, alta biodisponibilidade e diversidade de fontes. Dependendo da natureza do óleo, este poderá ser mais apto para atender a demanda exigida, sendo mais ou menos hidrofóbico por exemplo (GALDEANO et al., 2009; JIA et al., 2018; TAIB et al., 2023).

O uso de plastificantes na fabricação de filamentos condutivos, permite principalmente maior adição de material condutivo na composição do filamento favorecendo assim maior condutividade elétrica e menor resistência a transferência de carga ao sensor e mantém sua flexibilidade e temperatura de fusão necessárias para serem usados em uma impressora 3D (ARANTES et al., 2023a, 2023b; CRAPNELL et al., 2024).

## **2.7. Detecção eletroquímica de drogas e fármacos**

As técnicas de detecção eletroquímica representam métodos de detecção de drogas rápidos e econômicos devido à sua sensibilidade, seletividade e possibilidade de utilização de amostras biológicas ou ambientais sem qualquer pré-tratamento complexo e demorado (DE RYCKE et al., 2020). Além disso, a perspectiva de miniaturizar os dispositivos, mantendo as propriedades mencionadas anteriormente, enriquece a lista de vantagens. Além disso essas técnicas vem sendo muito empregadas para determinação de fármacos reforçando seu uso como alternativa muito satisfatória para o controle de qualidade de medicamentos (ADUMITRĂCHIOAIE et al., 2018).

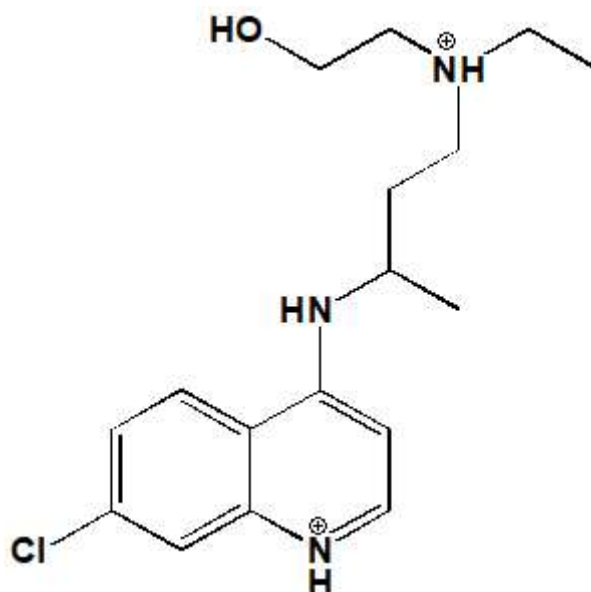
A detecção e quantificação de fármacos é crucial em muitas áreas, entre elas a indústria farmacêutica, ambiental, toxicologia clínica ou forense. Esse tema envolve não apenas aspectos financeiros e de saúde pública, mas também pode ser encontrado em agendas políticas a nível internacional. Assim, o desenvolvimento de métodos sensíveis, rápidos e de baixo custo é atualmente um campo de estudo fértil e intenso (FEIER et al., 2018; ZANFROGNINI; PIGANI; ZANARDI, 2020).

### **2.7.1. Hidroxicloroquina**

A hidroxicloroquina (HCQ), que possui a estrutura apresentada na figura 13 é uma forma hidroxilada de cloroquina reconhecida com baixa toxicidade em comparação com a cloroquina é utilizada no tratamento de diversas condições terapêuticas, como malária,

lúpus eritematosos discóide, artrite reumatóide, inflamação, várias doenças de pele, febre Q crônica e hepatite amebiana (CARVALHO et al., 2022; SHERLIN V et al., 2022).

**Figura 13.** Estrutura protonada da hidroxicloroquina.



Fonte: adaptado de (DE OLIVEIRA S. SILVA et al., 2021a).

A faixa normal de dosagem prescrita para ingestão de HCQ é de 100 mg a 1,2 g. A superacumulação de HCQ em vesículas citoplasmáticas ácidas e células do sistema imunológico é responsável por vários efeitos prejudiciais à saúde em humanos (DE ARAÚJO et al., 2021).

A doença do coronavírus (COVID-19) foi apresentada como uma pandemia pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em 11 de março de 2020, o que fez com que o fármaco alcançasse foco mundial por ter sido apontado como um potencial tratamento precoce, e apesar de tal informação não ter comprovação científica fez com que essa substância fosse consumida em larga escala por uma parcela da população, principalmente no Brasil e na Itália (KOKULNATHAN et al., 2023; MEDEIROS DE ARAÚJO et al., 2022; SAKTHI PRIYA et al., 2022). No Brasil houve até mesmo incentivo do seu consumo por parte do governo, estando presente no chamado “Kit COVID”, onde este consistia em um conjunto de medicamentos que realizavam o pré-tratamento da doença (<https://doi.org/10.1016/j.lana.2021.100089> 2) (FURLAN; CARAMELLI, 2021; SANTOS-PINTO; MIRANDA; OSORIO-DE-CASTRO, 2021).

### 2.7.2. Cocaína

A cocaína é um dos estimulantes mais consumidos em todo o mundo, produzida a partir das folhas de uma planta chamada coca. Estudos mostram que, em 2018, cerca de

19 milhões de pessoas consumiram cocaína em todo o mundo o que corresponde a 0,4% das pessoas entre os 18 e os 64 anos. Quando a cocaína é consumida em intervalos regulares, cria um vício grave, e esse vício pode causar doenças com consequências fatais (BILGE et al., 2022).

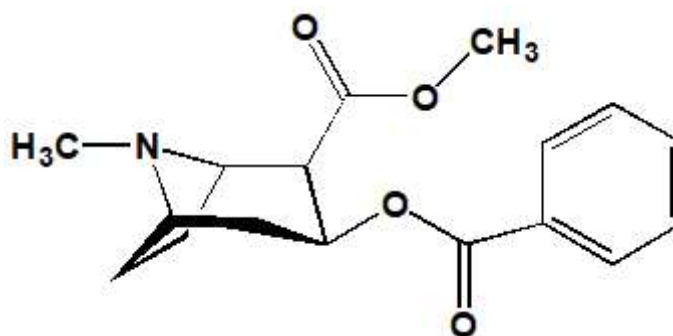
O uso excessivo de cocaína causa batimentos cardíacos mais rápidos e reações fatais, como alucinações, paranoia, aumento repentino da temperatura corporal, arritmia, ansiedade, tremor e espasmo cardíaco (DE RYCKE et al., 2020).

A cocaína é uma molécula muito pequena em estrutura química e é chamada de (1R,2R,3S,5S)-3-(benzoiloxi)-8-metil-8-azabicyclo[3.2.1]octano-2-carboxilato de metila. Figura 14 mostra a estrutura da cocaína (JIANG et al., 2012).

Vários métodos analíticos foram descritos para a determinação quantitativa de cocaína e adulterantes, incluindo espectrometria de massa, técnicas de separação, espectrofotometria, espectroscopia infravermelha, espectroscopia Raman e incluindo também métodos eletroanalíticos que se destacam dos demais citados por algumas vantagens como simplicidade, instrumentação analítica de baixo custo, curto tempo de análise e têm sido adotadas com sucesso para análise de cocaína e adulterantes (JOOSTEN; PARRILLA; DE WAEL, 2022; ROCHA et al., 2017).

Estudos que relatam análise forense sobre a composição da cocaína apreendida no Brasil revelaram que os adulterantes mais comuns são cafeína, lidocaína, procaina e prilocaína. Além destes, benzocaína, fenacetina, diltiazem e mais recentemente o levamisole também foram encontrados em incidências mais baixas (LAPACHINSKE et al., 2015). Os compostos anestésicos locais são adicionados aos produtos com base em cocaína com o objetivo de fazer com que o usuário suspeite que o produto seja de 'alta qualidade' (LAPACHINSKE et al., 2015).

**Figura 14.** Estrutura da cocaína.



Fonte: autor.

Visto a importância econômica e cultural do coco da palmeira do babaçu para o estado do Maranhão, visto também a versatilidade de materiais e aplicações dos sensores eletroquímicos, percebe-se a importância do desenvolvimento de sensores que façam uso do fruto da palmeira, especialmente no cenário atual onde cada vez mais se faz necessário o uso de alternativas sustentáveis, não só no desenvolvimento de sensores, mas de modo geral na sociedade, dessa maneira unir um material sustentável com técnicas de fabricação como a manufatura aditiva que gera quantidades mínimas de resíduo e a técnica de preparo de eletrodo modificado “dropcasting” que utiliza quantidades em  $\mu\text{L}$  de reagentes ressalta ainda mais este quesito necessário. Na literatura ainda não se tem registro deste fruto típico em aplicações eletroquímicas e eletroanalíticas, sendo estes dois trabalhos a seguir apresentados os primeiros que fazem uso desse tão versátil fruto para essa finalidade.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Desenvolver sensores eletroquímicos a partir da farinha de mesocarpo de babaçu e óleo de babaçu para determinação de hidroxiclороquina e cocaína.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Determinar a síntese para o preparo do filme a partir da farinha de mesocarpo de babaçu;
- Preparar o modificante que será empregado no filme;
- Realizar a caracterização morfológica e química do filme obtido através das técnicas instrumentais mais adequadas;
- Realizar a síntese para o preparo do filamento condutivo a base de óleo de mesocarpo de babaçu;
- Projetar e imprimir via impressora 3D um sensor fabricado via o filamento condutivo produzido;
- Detectar e quantificar a hidroxiclороquina em matrizes de água de torneira e água de estação de tratamento (ETA), assim como em amostras de fármaco.
- Detectar e quantificar amostras reais de cocaína aprendidas.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções estoque aquosas foram preparadas usando água deionizada de alta pureza (resistividade  $\leq 18,2 \text{ M}\Omega$ ) de um sistema de purificação de água Millipore Direct-Q3 (Bedford, MA, EUA). O cloridrato de cocaína (COC, 92,5% em peso) foi doado pela Polícia Federal Brasileira. O sulfato de hidroxicloroquina (100% em peso) foi adquirido da Sigma-Aldrich® (EUA). O cloreto de potássio (99,5% em peso) foi adquirido da Carlo Erba (Emmendingen, Alemanha). Paracetamol (99% em peso), hidróxido de sódio (98% em peso), ferricianeto de potássio (99% em peso), ácido fosfórico (85% p/v) e ácido acético (99,8% p/v) foram adquiridos da Labsynth (São Paulo, Brasil). Dihidrogenofosfato de sódio monohidratado (98-102% em peso) e hidróxido de sódio (97% em peso) foram adquiridos da ISO FAR ® (Rio de Janeiro, Brasil). Dimetilformamida (99,8% p/v) foi adquirido pela Êxodo científico® (Sumaré, Brasil). Ácido bórico da AppliChem Panreac (Barcelona, Espanha). Pellets de PLA foram adquiridas da 3D LAB (Minas Gerais, Brasil). Partículas de Carbon Black de Cabot (São Paulo, Brasil), partículas Carbon Black Super P (SPCB) foi adquirido da TIMCAL (EUA). O óleo de babaçu foi adquirido em supermercado local (São Luís-MA, Brasil). O filamento condutor comercial à base de negro de fumo e PLA foi adquirido da Protopasta® (WA, EUA).

O tampão Britton Robinson (B-R) ( $2,0 < \text{pH} < 12,0$ ) foi preparado misturando-se os ácidos acético, fosfórico e bórico, todos em  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ; o pH foi ajustado com solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . O tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 foi preparado utilizando o Dihidrogênio fosfato de sódio monohidratado e seu pH foi ajustado com solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

As soluções estoque de COC foram preparadas diariamente através da dissolução de quantidades apropriadas do padrão em água deionizada e posterior diluição no eletrólito de suporte. As soluções estoque de HCQ foram preparadas a partir de sulfato de hidroxicloroquina em tampão fosfato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,00, na concentração de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### 4.2. Instrumentação

Todas as medidas eletroquímicas VC, VOQ, VVL e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)) foram realizadas em temperatura ambiente e na presença de

oxigênio dissolvido. As análises foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 (Eco Chemie, Metrohm, Holanda) controlado pelo software pelo NOVA 2.1.7, que foi usado para adquirir e processar dados. Todas as medições de VOQ foram apresentados após a correção da linha de base usando o algoritmo de “média móvel”, com tamanho de janela definido como 2. Um fio de platina e um eletrodo Ag|AgCl em KCl em 3 mol L<sup>-1</sup> feito em laboratório foram empregados como eletrodos auxiliar e referência, respectivamente.

As medições de EIE foram realizadas usando um potencial de circuito aberto (0,22 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) e uma sonda redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl, com uma aplicação de um potencial alternado com um valor de amplitude de 10 mV em uma faixa de frequência de 50 kHz a 0,1 Hz. O circuito Randles equivalente foi empregado ajustando os dados experimentais e para determinar a resistência de transferência de carga (R<sub>ct</sub>) relacionada às espécies [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>. A capacitância da camada dupla para o eletrodo impresso (C<sub>dl</sub>) foi determinada por experimentos de VC em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl, de acordo com Voiry e colaboradores (VOIRY et al., 2018). Os VCs foram realizados de +0,4 a +0,7 V (vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)) em diferentes taxas de varredura. Um gráfico da diferença na corrente anódica e catódica (ΔJ) em +0,55 V versus a taxa de varredura foi usado para determinar o valor de C<sub>dl</sub> (inclinação da curva obtida). A área eletroativa do eletrodo modificado foi calculada usando a equação de Randles-Sevcik, utilizando a sonda redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl, variando a velocidade de varredura de 10 a 150 mV s<sup>-1</sup>.

### 4.3. Caracterizações

Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas usando um Tescan VEJA 3 LMU, operando a 20 kV. As medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas usando um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum Two, no modo de reflectância total atenuada (ATR) com detector CsI. As medidas foram tomadas na faixa de 400 – 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada usando TGA 55 da TA INSTRUMENTS, em um aumento gradual de temperatura de 10 °C por minuto, variando de 25 a 900 °C sob atmosfera oxidante.

Os espectros Raman foram adquiridos em um LabRAM HR Evolution – HORIBA Spectrophotometer (Japão), controlado pelo software LabSpec da HORIBA Scientific, usando um laser de 532 nm a 50 mW de potência na faixa de 4000 a 80 cm<sup>-1</sup>. Imagens de

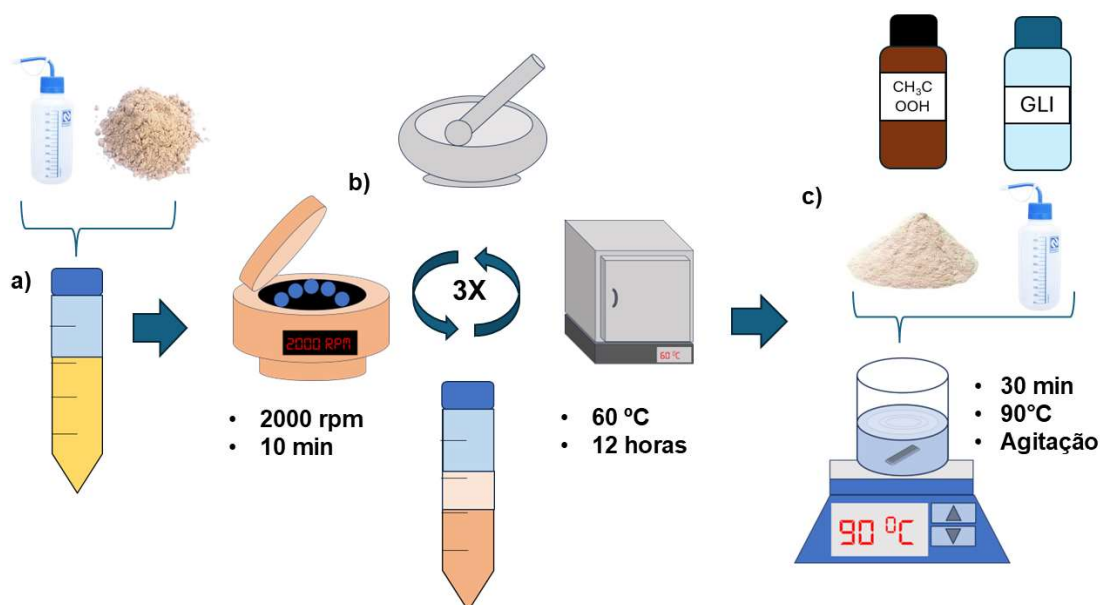
microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em um microscópio de sonda de varredura (SPM) (SPM-9600, Shimadzu, Japão), obtidas no modo de força dinâmica, usando sondas de silício PPP-NCHR AFM (NANOSENSORS™, Suíça) com frequência de ressonância de 330 kHz, constante de força de 42 N/m, comprimento de 125 µm, largura média de 30 µm e espessura de 4 µm.

#### 4.4. Preparo do Eletrodo modificado

##### 4.4.1. Preparo do filme de amido

Nesse passo utilizou o método de Maniglia e Tapia-Blácida adaptado (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). O esquema para o preparo do filme de amido está apresentado na figura 15, no qual em tubos de centrifuga de 15 mL foram adicionados 5 g da farinha de mesocarpo de coco babaçu e em seguida os tubos foram aferidos até os 15 mL com água destilada. Em seguida os tubos foram levados para a centrifuga a 2000 rpm por 15 min. Ao término deste tempo os tubos apresentavam um corpo de fundo constituído por uma parte superior com tonalidade mais clara onde se encontrava o amido, enquanto na parte inferior com a tonalidade mais escura se depositou o resíduo presente na farinha. O amido com sua consistência sólida teve sua separação com o auxílio de uma espátula.

**Figura 15.** Representação esquemática dos passos para o preparo da suspensão de amido.



Fonte: autor.

O amido extraído foi seco com o auxílio de uma estufa por 12 horas a 60 °C. Após seco foi macerado com o auxílio de um almofariz e pistilo. O amido seco passou por processo de lavagem e centrifugação por mais duas vezes para obtenção de material com maior pureza de amido.

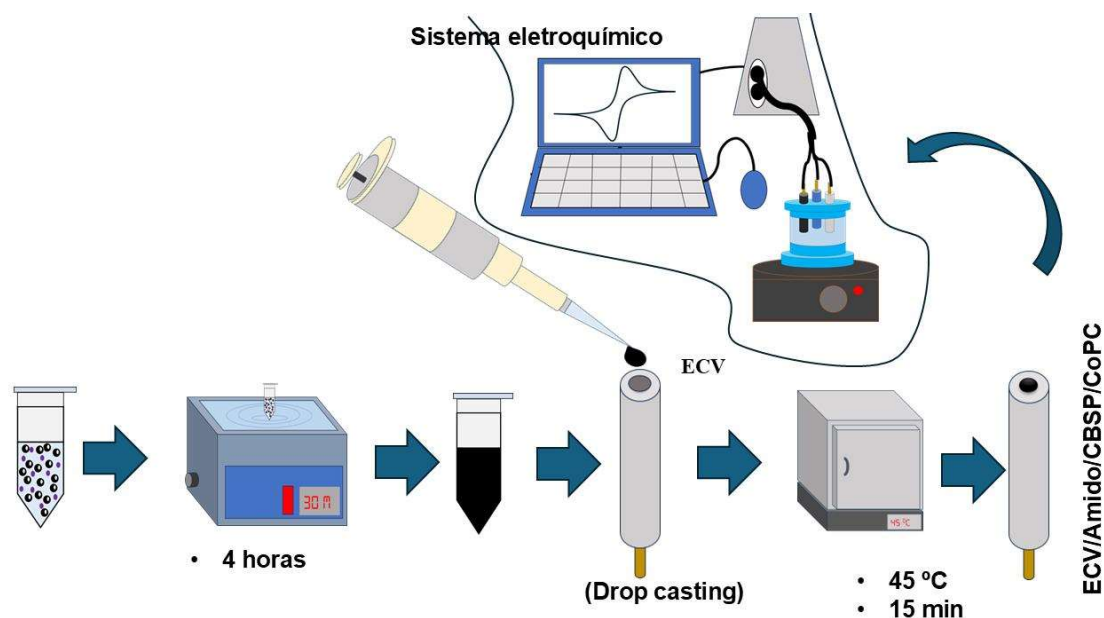
Após a extração e limpeza do amido houve o preparo da suspensão de amido, onde em um béquer, foi adicionado 50 mg de amido, 1 mL de glicerol, 5 mL de ácido acético e completou-se o volume com 94 mL de água destilada. A mistura foi aquecida por 30 min a 90 °C sob constante agitação até o preparo da suspensão homogênea.

#### 4.4.2. Preparo do modificador

Inicialmente, uma parte da suspensão do amido foi diluída para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>.

Para preparar o modificador (figura 16), adicionou-se 5 mg de Carbon Black Super P (CBSP) a um mini tubo para centrifuga de 2 mL, 1 mg de ftalocianina de cobalto (CoPc), 250 µL da suspensão de amido na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> e se completou a mistura com 750 µL de dimetilformamida (DMF). Em seguida homogeneizou-se a mistura com o auxílio de um banho ultrassônico por 4 horas até a completa homogeneização da suspensão.

**Figura 16.** Esquema do preparo do eletrodo modificado.



Fonte: Autor.

Uma vez preparada, modificou-se um eletrodo de carbono vítreo com a suspensão através da técnica de drop-casting, no qual foi adicionado uma alíquota de 5  $\mu\text{L}$  da suspensão a superfície do eletrodo. Em seguida o eletrodo foi levado para a estufa a 45 °C por 15 min até a completa secagem do eletrodo modificado. Uma vez seco, o eletrodo está pronto para o seu uso como sensor através de uma célula eletroquímica de três eletrodos. Para o uso dos eletrodos que não foram preparados logo após o preparo da suspensão, houve uma homogeneização da suspensão já preparado no agitador vórtex.

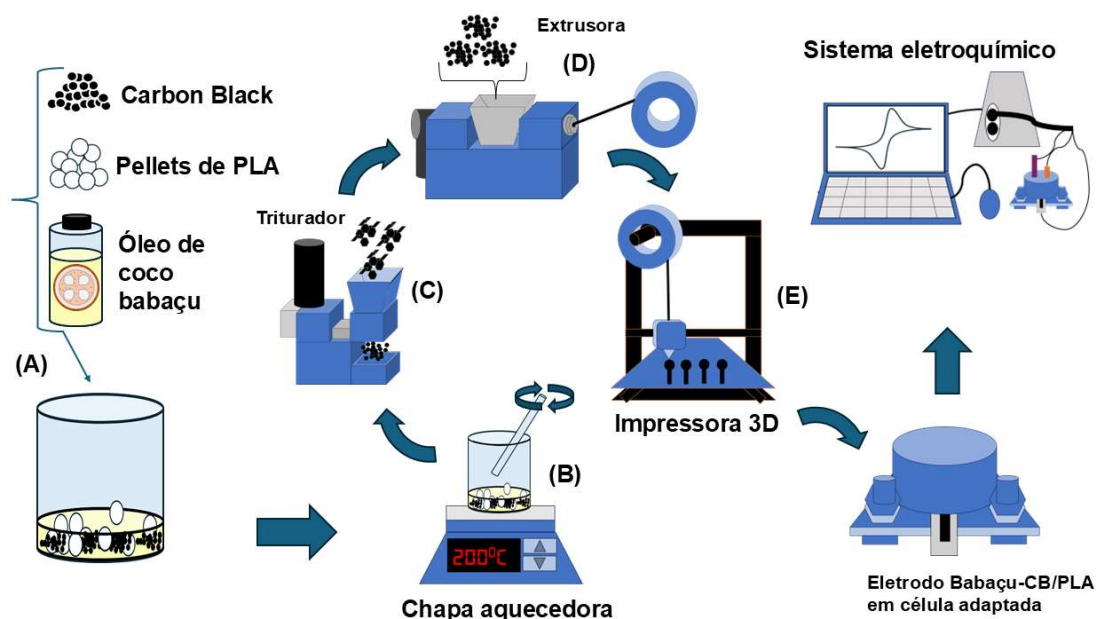
#### 4.5. Etapa de pré-concentração

Para a etapa de pré-concentração, o ECV/Amido/CBSP/CoPc foi exposto a agitação na célula eletroquímica na presença de solução de HCQ com aplicação de potencial de +0,39 V por tempo pré-definido de 160 segundos (SILVA et al., 2024). Em seguida as medidas voltamétricas foram realizadas.

#### 4.6. Fabricação do eletrodo impresso por impressão 3D

A figura 17 mostra uma imagem representativa das etapas envolvidas na produção de filamentos e impressão 3D de eletrodos. O compósito do filamento foi produzido por uma mistura térmica de 30% em peso de CB, 10% em peso de óleo de babaçu e 60% em peso de PLA em um recipiente de vidro (figura 17(A)) a 200 °C sob agitação até a formação de um material homogêneo (figura 17(B)).

**Figura 17.** Representação esquemática para produção de filamentos, utilizando óleo de babaçu, PLA e partículas de negro de fumo.



Fonte: autor.

O compósito resultante foi deixado esfriar até a temperatura ambiente antes de ser triturado no moedor FTR1 (Filmaq 3D, Curitiba, Brasil) (figura 17(C)). Depois disso, o material foi processado através de extrusora (Filmaq 3D, Curitiba, Brasil) a 220 °C (contendo um bico de 1,75 mm de diâmetro interno) e uma velocidade de 30 mm s<sup>-1</sup> (figura 17(D)). Os eletrodos foram impressos usando a impressora 3D Sovol04 (Sovol, China) com os seguintes parâmetros: velocidade de impressão do perímetro de 30 mm s<sup>-1</sup>, dois perímetros, espessura da camada de 0,2 mm e bico aquecido de 0,4 mm a 190 °C (figura 17(E)). Após a fabricação dos eletrodos os mesmos passaram por um processo de polimento na superfície do eletrodo usando lixas de numeração 600 e 1200 respectivamente, na sequência os eletrodos já estavam aptos para uso na célula eletroquímica.

#### **4.7. Preparo de amostras**

##### **4.7.1. Amostra de fármaco de HCQ**

Utilizou-se comprimidos de sulfato de hidroxicloroquina adquiridos em farmácia local. Dez comprimidos foram pesados e macerados. De acordo com a pesagem e as informações provenientes no rótulo da embalagem se calculou que a concentração de hidroxicloroquina no comprimido é de 55%. Considerando esta informação de pureza uma solução de 10 mmol L<sup>-1</sup> foi preparada.

##### **4.7.2. Amostras de água de torneira e de estação de tratamento enriquecida com HCQ**

Coletou-se a amostra de água de torneira nas dependências do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. A água coletada foi utilizada para preparar um tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0, e em seguida foi enriquecida com 0,2 e 1,0 µmol L<sup>-1</sup> HCQ.

A água de estação de tratamento foi cedida pelo Departamento de Águas e Esgotos de Uberlândia (Uberlândia, Brasil). A amostras de água da estação de tratamento foi armazenada em geladeira antes de serem utilizadas em medições eletroquímicas. A água foi utilizada para preparar um tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 e em seguida foi enriquecida com 0,1 e 0,2 µmol L<sup>-1</sup> HCQ.

##### **4.7.3. Amostra de cocaína**

Amostras de cocaína apreendidas foram obtidas do Instituto de Criminalística de São Paulo (São Paulo, Brasil). Uma diluição simples foi realizada em uma quantidade

apropriada de eletrólito de suporte antes das determinações voltamétricas. As amostras foram previamente analisadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID) e esses resultados são apresentados na literatura (BOTELHO et al., 2014). A Tabela 1 resume a composição de todas as amostras.

**Tabela 1.** Composição de amostras de cocaína apreendidas na rua previamente analisadas por GC-FID.

| Amostras | Compostos / massa% |         |             |         |
|----------|--------------------|---------|-------------|---------|
|          | Fenacetina         | Cafeína | Paracetamol | Cocaína |
| 1        | -                  | -       | 18          | 82      |
| 2        | -                  | 22      | -           | 78      |
| 3        | 47                 | -       | -           | 53      |

Fonte: Autor.

## **5. ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM AMIDO, CARBON BLACK SUPER P E FTALOCIANINA DE COBALTO**

### **5.1. Caracterização**

As características morfológicas dos materiais foram analisadas via imagens de MEV (figura 18) com diferentes ampliações. Os grânulos de amido extraído do mesocarpo do coco babaçu podem ser percebidos com nitidez na figura 18.(A), com grânulos que possuem aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , apresentando padrão semelhante ao encontrado na literatura (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). A figura 18.(B) mostra a superfície do filme de amido, onde se percebe que o filme não é uma película lisa e homogênea, mas sim uma superfície porosa e irregular, apresentado uma maior área em comparação com o ECV não modificado. Na figura 18.(C) podemos observar uma superfície porosa e com ranhuras, e ao observar a imagem ampliada é possível perceber com mais detalhes o aglomerado de partículas que compõem o carbon black super P de forma semelhante ao relatado na literatura (SILVA et al., 2017b). O modificante completo (ECV/amido/CBSP/CoPc) pode ser observado na figura 18.(D), onde este apresenta morfologia semelhante ao apresentado na figura 18.(C), porém com a presença de estruturas cristalinas que pertencem as ftalocianinas de cobalto presentes na estrutura.

Através da análise elemental realizada via espectroscopia de energia dispersiva (figura 19), é possível perceber os elementos predominantes em cada etapa da modificação. O ECV naturalmente possui sua constituição de átomos de carbono como pode ser observado na figura 19(A) Também é percebido a presença de átomos de oxigênio o que pode ser atribuído a grupos funcionais tais como carboxilas e carbonilas provenientes da oxidação da camada mais superficial do carbono vítreo durante os processos redox (DEKANSKI et al., 2001).

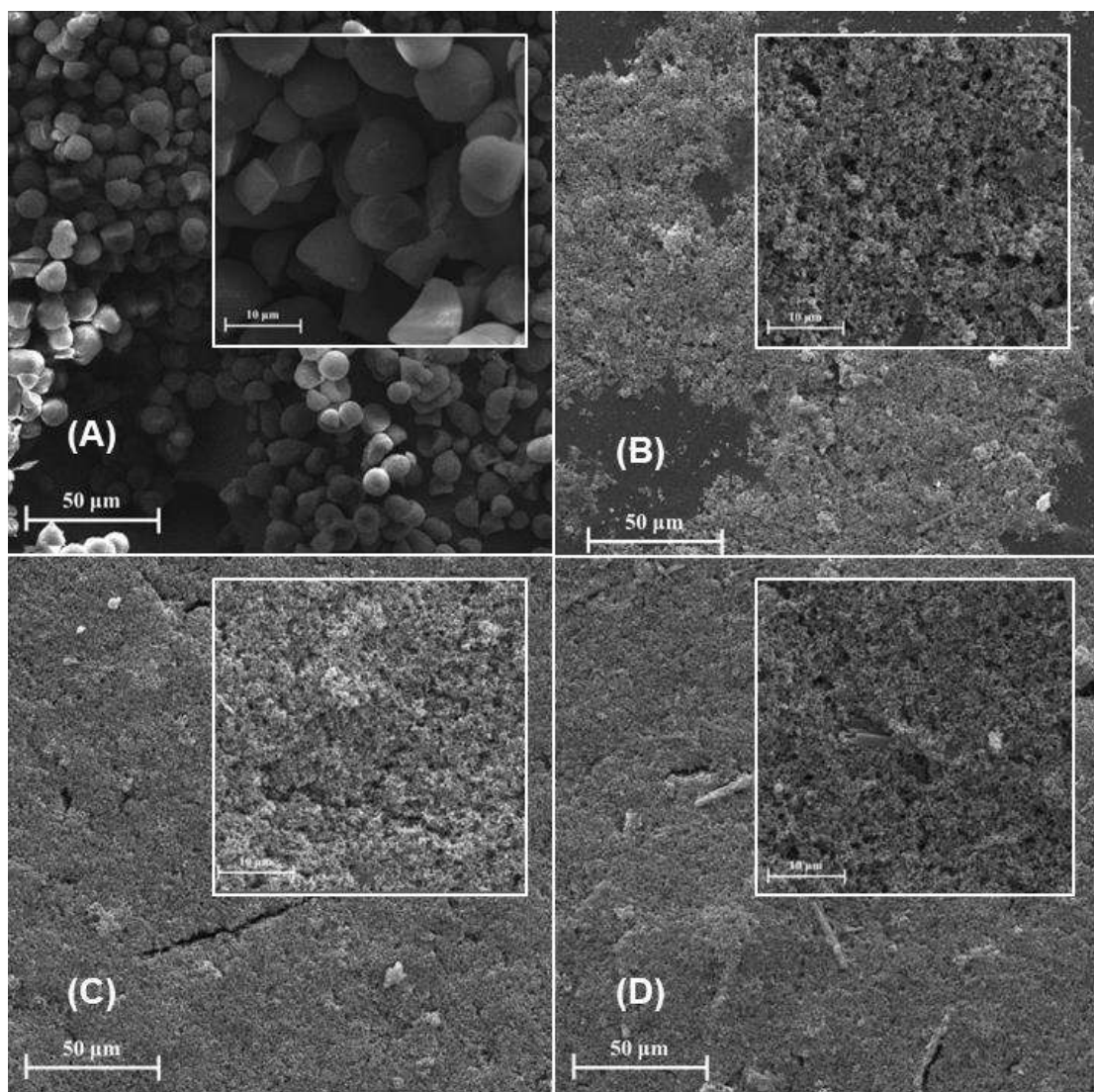
Na figura 19(B) pode-se perceber os elementos Ca, Fe, Na, Al, K, Cl, O e C, um aumento de C em comparação ao carbono vítreo não modificado, indicando provavelmente as estruturas de glicose que formam o filme de amido. Os demais elementos podem ser associados aos componentes das fibras, proteínas, lipídios e minerais presentes no mesocarpo do coco babaçu que não foram totalmente removidas no processo de extração (BORGES et al., 2023).

A figura 19(C) que apresenta a superfície ECV/Amido/CBSP possui uma maior intensidade de átomos de carbono em comparação com as figuras 19(A) e 19(B) devido a presença do Carbon Black Super P na superfície do eletrodo. Na figura 19(D) é possível



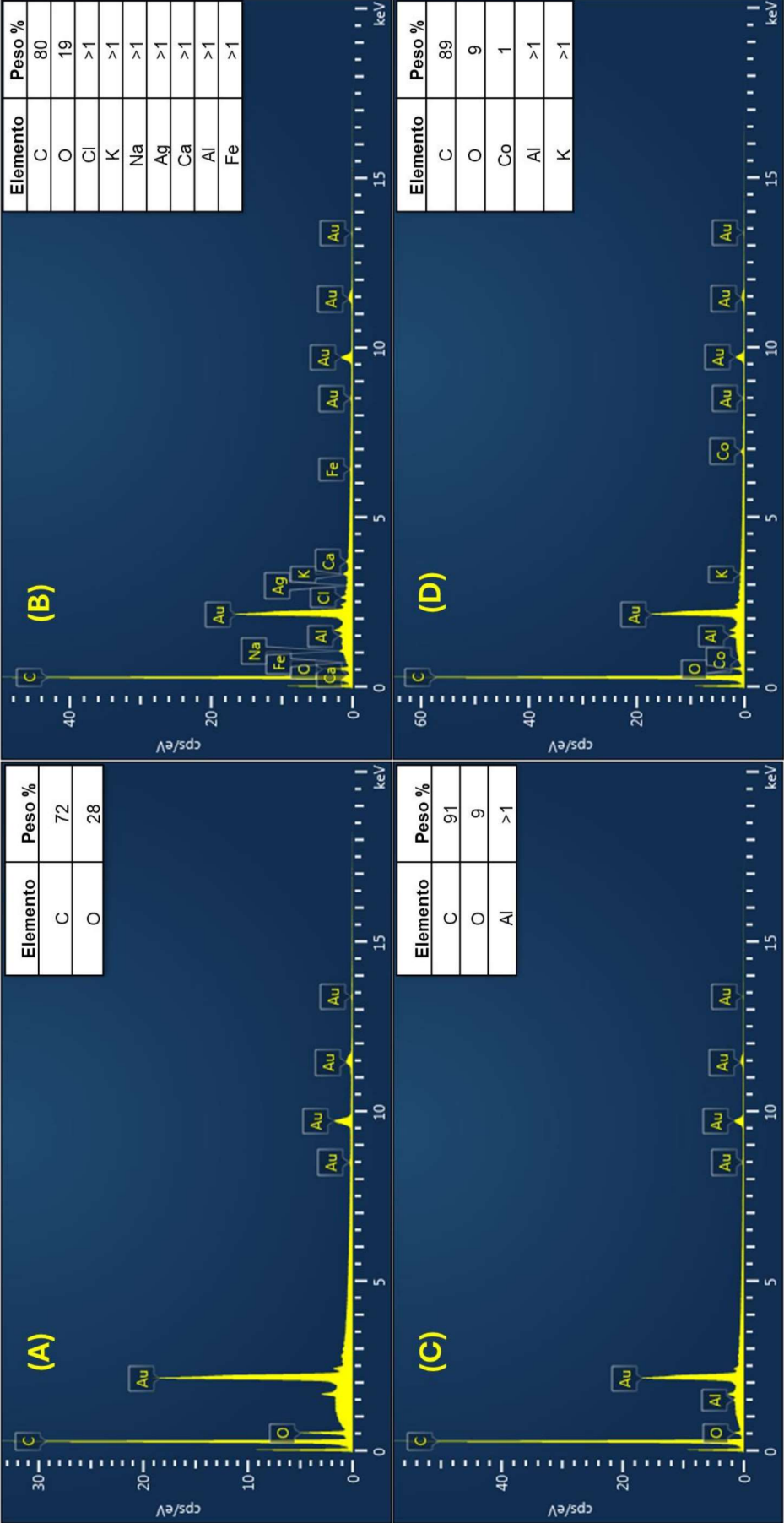
perceber a presença do elemento Co. Uma vez que não estava presente nos demais itens da figura é possível determinar que o Co é proveniente da ftalocianina de cobalto do modificante.

Figura 18. Figuras de MEV (A) Amido, (B) ECV/Amido, (C) ECV/Amido/CBSP e (D) ECV/amido/CBSP/CoPc.



Fonte: autor.

**Figura 19.** Figuras de Espectroscopia por energia dispersiva (A) ECV, (B) ECV/Amido, (C) ECV/Amido/CBSP e (D) ECV/amido/CBSP/CoPc.



Fonte autor.

A figura 20(A) apresenta os espectros de FTIR. Em **azul** temos o espectro do filme de amido apresentando picos em  $1300\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração de CO dos anéis de glicose,  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a vibração das ligações OH, e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração das ligações  $\text{CH}_2$  do plastificante (glicerol) (TAMANINI et al., 2023).

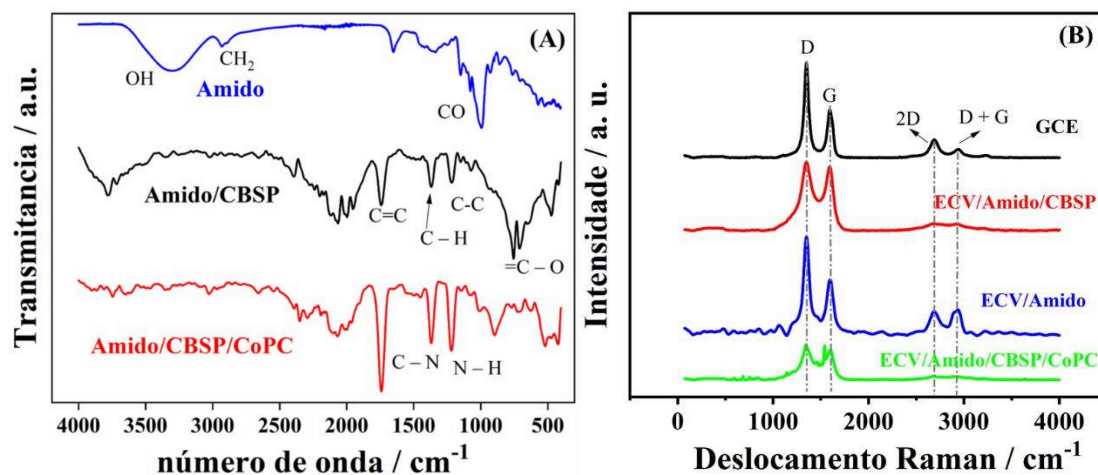
Os picos presentes no Amido/CBSP (linha **preta**) podem ser associados a presença de possíveis grupos funcionais presentes neste material. Um pico em  $1700\text{ cm}^{-1}$  é devido à presença de  $\text{C}=\text{C}$ . O pico em  $1410\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração de estiramento do  $\text{C}-\text{H}$  aromático ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), cuja vibração de flexão pode ser sobreposta ao pico de estiramento  $\text{O}-\text{H}$ . O pico em torno de  $1015\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de alongamento  $=\text{C}-\text{O}$ . Os dois outros picos agudos em  $1410\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  indicam estiramento  $\text{C}-\text{C}$  que está ligado ao átomo de C hibridizado  $\text{sp}^2$  (ou seja,  $\text{C}=\text{C}$ ); esses três picos juntos indicam a estrutura gráfica da superfície do CB (DEBNATH et al., 2020; JOVIČIĆ et al., 2023).

Na presença de ftalocianina (linha **vermelha**), se tem maior intensidade dois picos em  $1410\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , onde nesta região os picos também indicam o anel quinóide e alongamento  $\text{C}-\text{N}$ , respectivamente, e o alongamento  $\text{N}-\text{H}$  indicado pelo pico  $927\text{ cm}^{-1}$  (PANWAR et al., 2015; ZHU et al., 2014).

A figura 20(B) apresenta os espectros Raman para cada etapa da modificação, onde na linha **preta** ilustra-se o espectro para o ECV. O sinal mais distinto em aproximadamente  $1577\text{ cm}^{-1}$  é chamado de banda G, que corresponde ao modo óptico de vibração no plano para dois átomos de carbono  $\text{sp}^2$  adjacentes em um anel hexagonal ideal de grafite. Uma banda G mais ampla corresponde a uma ordem inferior na estrutura. Os espectros são dominados pela banda D em  $1340\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda D se deve a defeitos na estrutura curva cristalina do carbono. A maior intensidade da banda D está ligada a uma maior desordem estrutural, que é causada pela presença de grupos funcionais de oxigênio na superfície. Tons combinados adicionais para os picos estão localizados em  $2.674\text{ cm}^{-1}$  (2D) e  $2.925\text{ cm}^{-1}$  (D + G). A banda 2D reflete um processo de dois fótons envolvendo fônons com vetores de onda opostos (OLEJNIK et al., 2018). Para o filme de amido sobreposto no carbono vítreo (linha **azul**), percebe-se um sinal muito semelhante ao do carbono vítreo limpo, porém com uma série de ruídos e até mesmo um leve deslocamento do sinal das bandas G e D, isso se deve ao fato que a maior contribuição para os sinais Raman vem da camada superficial. Se o material na camada inferior da amostra for menos sensível a Raman, então os sinais Raman fracos originados da camada inferior serão possivelmente sobrecarregados pelo ruído gerado pela camada superficial

(LOHUMI et al., 2019). O perfil do espectro Ramam para o ECV/Amido/CBSP (linha **vermelha**) segue o relatado na literatura, com picos apenas para a banda D e G, quando comparados aos picos do ECV e do ECV/Amido percebe-se uma menor intensidade, contudo os picos possuem intensidade equiparados. A razão de intensidade ( $I_D/I_G$ ) desses dois picos pode ser usada para avaliar o grau de desordem do material de carbono, visto isso é possível afirmar um menor grau de desordem para o ECV/Amido/CBSP (SARAVANAN; GANESAN; AMBALAVANAN, 2014). Para o ECV/Amido/CBSP/CoPc (linha **verde**) se percebe as bandas D e G com menor intensidade quando comparada aos demais, é possível perceber uma menor desordem assim como também menor grau grafítico do compósito (JIANG et al., 2019).

**Figura 20.** (A) Espectros de FTIR ECV/Amido (**azul**), ECV/Amido/CBSP (**preto**) e ECV/amido/CBSP/CoPc (**vermelho**) e (B) espectros Ramam ECV (**preto**), ECV/Amido (**azul**), ECV/Amido/CBSP (**vermelho**) e ECV/amido/CBSP/CoPc (**verde**).

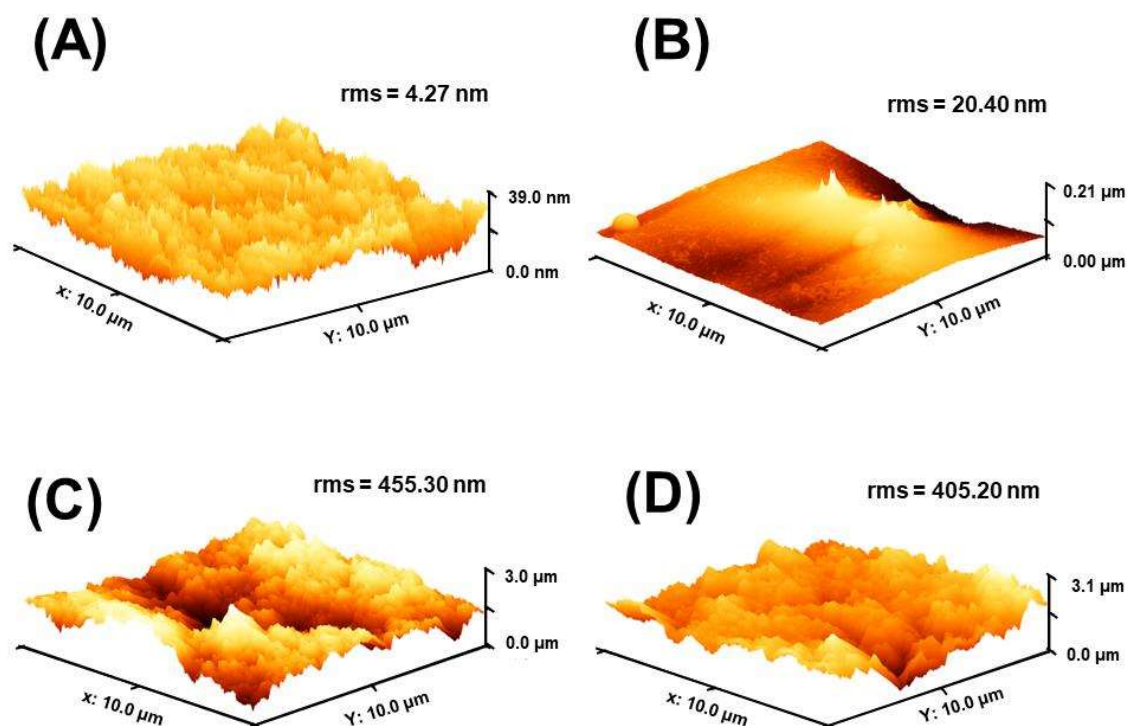


Fonte: Autor.

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para avaliar a topografia dos materiais utilizados para a modificação do carbono vítreo. Na figura 21(A) apresenta a superfície do ECV, no qual se percebe um certo grau de rugosidade, com a rugosidade média quadrática (RMS) igual a 4,27 nm. Com a adição do filme de amido (figura 21(B)) é percebida uma região com picos protuberantes provavelmente provenientes de uma dispersão não uniforme via drop-casting, com RMS igual a 20,40. Nas figuras 21(C) e 21(D) são ilustradas as topografias do ECV/Amido/CBSP e ECV/Amido/CBSP/CoPc respectivamente, qual se percebe um RMS maior para o ECV/Amido/CBSP, provavelmente por uma dispersão menos uniforme em comparação com o ECV/Amido/CBSP/CoPc, porém de modo geral ambos possuem rugosidades bem próximas com uma variação de aproximadamente 10%. Ao comparar a figura 21(A) com

a figura 21(D) é possível perceber um aumento de aproximadamente 100 vezes o RMS, implicando no ganho de área favorecido pelo modificante.

**Figura 21.** Imagens de AFM dispersiva (A) ECV, (B) ECV/Amido, (C) ECV/Amido/CBSP e (D) ECV/amido/CBSP/CoPc.

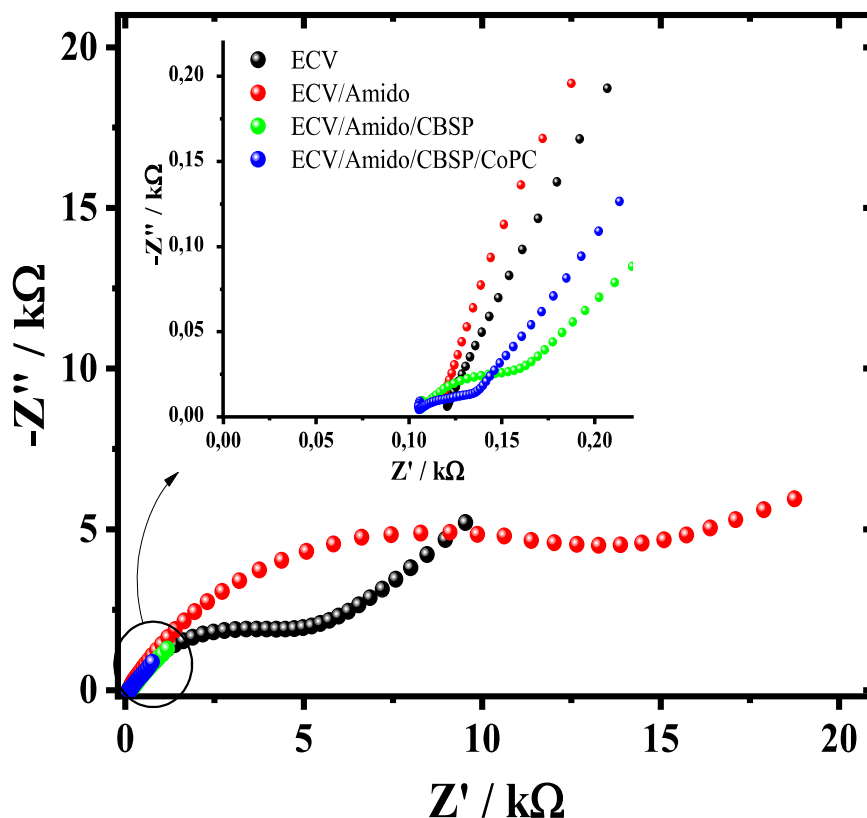


Fonte: Autor.

A fim de avaliar a resistência a transferência de carga  $R_{CT}$  dos materiais foi realizada a caracterização eletroquímica via espectroscopia de impedância eletroquímica (figura 22), na qual é verificada que a adição do filme de amido aumenta a resistência em comparação com o ECV limpo podendo perceber pelo maior semicírculo do ECV/Amido, e ao comparar o valor de  $R_{CT}$  obtido através de um circuito de Randles adaptado se percebe o valor de 6,04 e 15,6 k $\Omega$  para ECV e ECV/Amido respectivamente. É possível perceber a significativa diminuição no  $R_{CT}$  para o ECV/Amido/CBSP e ECV/Amido/CBSP/CoPc em comparação com os outros dois diagramas, sendo estes 39 e 18  $\Omega$  respectivamente, evidenciando uma eficiente transferência de carga para o eletrodo modificado.



**Figura 22.** EIE para dispersiva (●) ECV, (●) ECV/Amido, (●) ECV/Amido/CBSP e (●) ECV/amido/CBSP/CoPc.



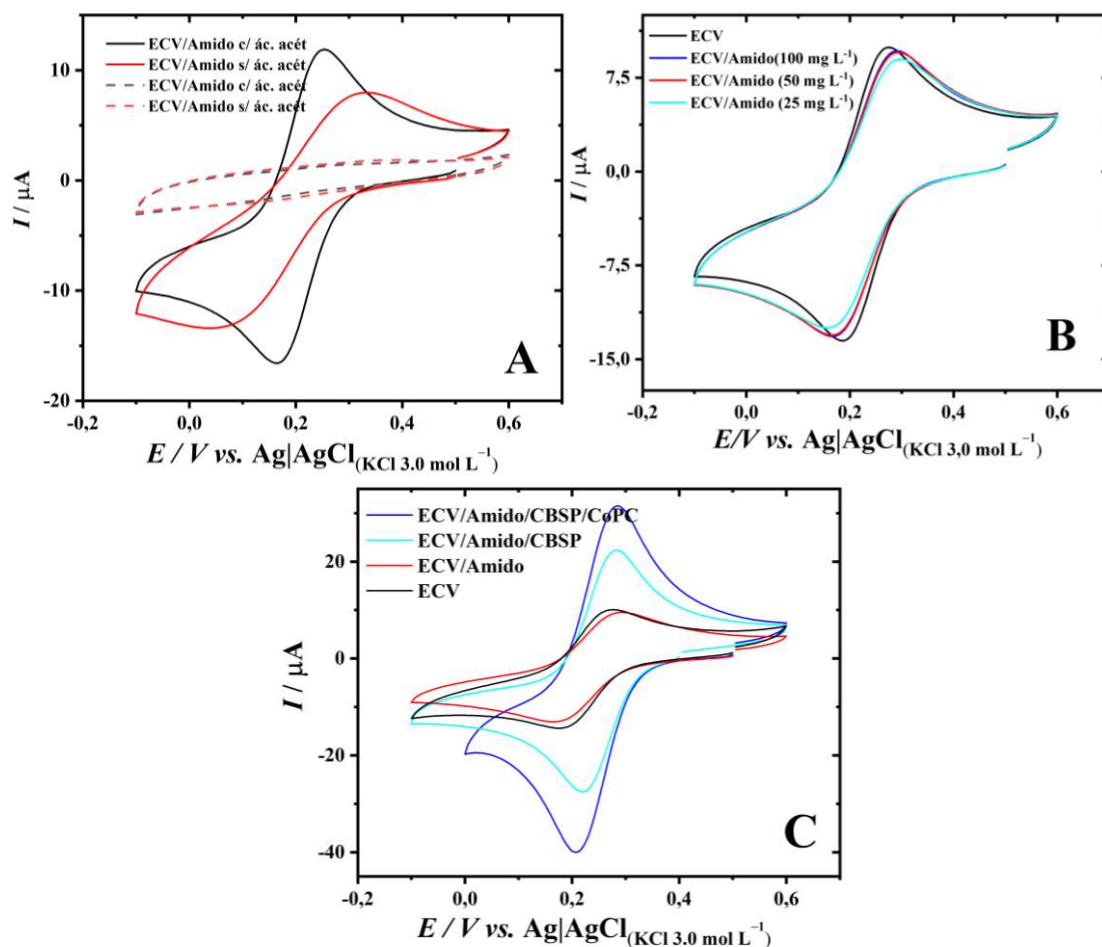
Fonte: Autor.

## 5.2. Estudo eletroquímico

### 5.2.1. Composição do modificador

A fim de determinar a melhor composição do filme de amido extraído do mesocarpo do coco de babaçu para aplicação em sensor eletroquímico se verificou primeiro a resposta eletroquímica para a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme (ECV/Amido ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ )) na presença e na ausência do  $\text{CH}_3\text{COOH } 5\%$  na composição do filme. A Figura 23.(A) mostra que para o ECV/Amido com ácido acético o perfil do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  apresentou picos mais definidos e com menor  $\Delta E_p$  em comparação com o ECV/Amido sem ácido acético,, indicando que a presença dos íons na forma gelatinizada do amido favorece a condutividade do mesmo (BAUER; KNORR, 2004). Realizou-se também o estudo para determinar a concentração mais adequada do filme variando  $25\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ , não houve variações consideráveis no perfil redox da sonda como a figura 23.(B) apresenta, desta forma a concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$  foi a utilizada.

**Figura 23.** (A) VC em  $1\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em  $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$  sobre ECV/Amido c/ ác. Acét. (preto) e ECV/Amido s/ ác. Acét. (vermelho) (B) VC em  $1\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em  $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$  sobre o ECV e o ECV/Amido em concentrações de  $25\text{-}100\text{ mg L}^{-1}$ . (C) VC em  $1\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em  $0,1\text{ mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$  sobre ECV (preto), no ECV/Amido (vermelho), no ECV/Amido/CBSP (anil) e no ECV/Amido/CBSP/CoPc (azul) em  $\nu = 50\text{ mVs}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{ mV}$ .



Fonte: Autor.

A figura 23.(C) apresenta voltamogramas cíclicos para a sonda redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $1\text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$  sobre o ECV (linha **preta**), o ECV/Amido (linha **vermelha**), o ECV/Amido/CBSP (linha **anil**) e o ECV/Amido/CBSP/CoPc (linha **azul**). O ECV e ECV/Amido apresentaram menores valores de  $I_{\text{PC}}$  assim como maior separação entre os pares redox da sonda ( $\Delta E_{\text{P}}$ ) como pode ser visto mais claramente na tabela 2. Entretanto para o ECV/Amido/CBSP e o ECV/Amido/CBSP/CoPc, valores mais estreito de separação do par redox ( $\Delta E_{\text{P}}$ ) foram obtidos, de modo a estar próximo do esperado para casos reversíveis no qual ocorre a transferência de apenas um elétron (ELGRISHI et al., 2018), assim também como maiores valores de corrente de pico catódico ( $I_{\text{PC}}$ ), corroborando assim com a literatura no qual é mostrado que a adição de CBSP ocasiona um aumento na porosidade e gerando um incremento de condutividade do filme (VICENTINI et al., 2023), em conjunto com a CoPc que não apenas aumentam

significativamente a intensidade do pico, mas também reduzem o potencial de pico, o que é uma indicação de melhoria nos parâmetros cinéticos (DEMIR; SILAH; USLU, 2022).

**Tabela 2.** Comparação do  $\Delta E_P$  e do  $I_{PC}$  entre os eletrodos.

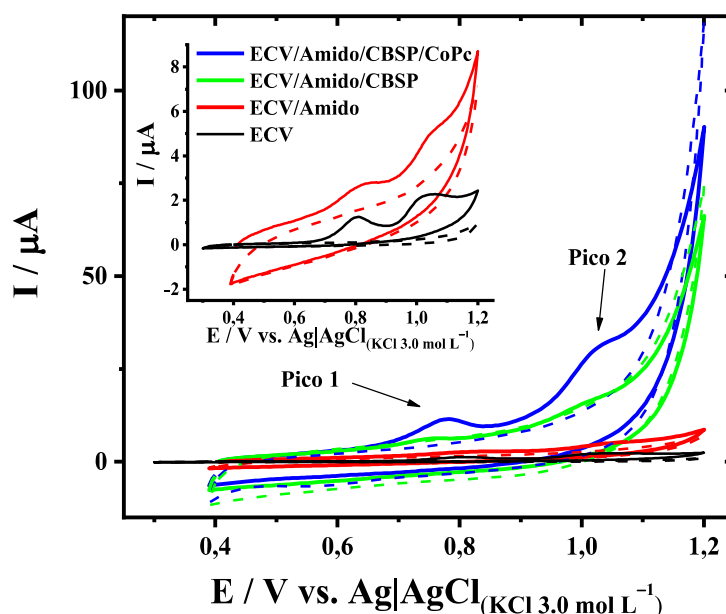
| Eletrodo            | $\Delta E_P$ / mV | $I_{PC}$ / $\mu A$ |
|---------------------|-------------------|--------------------|
| ECV/Amido/CBSP/CoPc | 65                | -39,97             |
| ECV/Amido/CBSP      | 65                | -27,48             |
| ECV/Amido           | 120               | -13,06             |
| ECV                 | 95                | -14,29             |

Fonte: Autor.

### 5.2.2. Comportamento eletroquímico da HCQ

O comportamento eletroquímico da hidroxicloroquina foi estudado através de voltametria cíclica (figura 24.) nos diferentes eletrodos modificados em uma solução de PB  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de HCQ. É possível observar nos voltamogramas os dois picos característicos da HCQ (MONSEF; SALAVATI-NIASARI, 2022a) localizados respectivamente nos potenciais  $0,8 \text{ V}$  (pico 1) e  $1,05 \text{ V}$  (pico 2).

**Figura 24.** VC em HCQ ( $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em Tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), sobre ECV (preto), no ECV/Amido (vermelho), no ECV/Amido/CBSP (verde) e no ECV/Amido/CBSP/CoPc (azul) em  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ;  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{PC} = 20 \text{ s}$ .



Fonte: Autor.

Nota-se que houve um aumento significativo de corrente no ECV/Amido/CBSP/CoPc, tanto na corrente capacitiva resultante da dupla camada

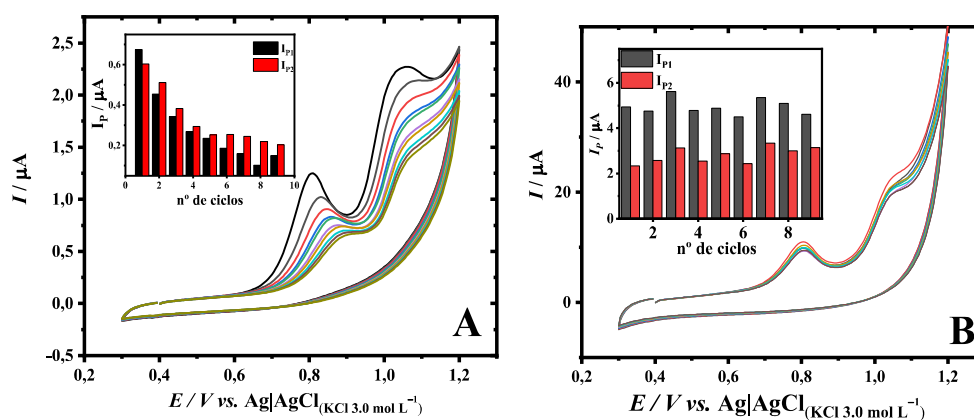


elétrica típica de eletrodos a base de carbon black (FATIBELLO-FILHO et al., 2022) quanto no sinal analítico. Este último apresenta uma notável corrente de pico em comparação com os demais. Portanto, as correntes medidas para o ECV foram de 0,69  $\mu\text{A}$  ( $I_{P1}$ ) e 0,73  $\mu\text{A}$  ( $I_{P2}$ ), enquanto para o ECV/Amido/CBSP/CoPc foram 3,9  $\mu\text{A}$  ( $I_{P1}$ ) e 3,22  $\mu\text{A}$  ( $I_{P2}$ ). Este aumento de sinal de cerca de 6 e 5 vezes, respectivamente, evidencia o efeito electrocatalítico do CoPc no eletrodo modificado para a HCQ.

### 5.2.3. Blindagem interfacial do sensor

Em geral, a interface electrocatalítica de eletrodos sólidos tende a "incrustar" dependendo do analito, fazendo com que varreduras repetidas não produzam resultados consistentes (JEROMIYAS et al., 2021). A fim de verificar o efeito antipassivação do filme sob a superfície do eletrodo, foram realizadas nove varreduras cíclicas de maneira intermitente sob o ECV limpo e o ECV/Amido/CBSP/CoPc na presença de HCQ 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em PB 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  e dessa forma comparar os resultados.

**Figura 25.** VC em HCQ (20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em Tampão fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 7,0), sobre **A)** ECV e **B)** ECV/Amido/CBSP/CoPc,  $n=9$ ,  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ;  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{PC}} = 20\text{s}$ .



Fonte: Autor.

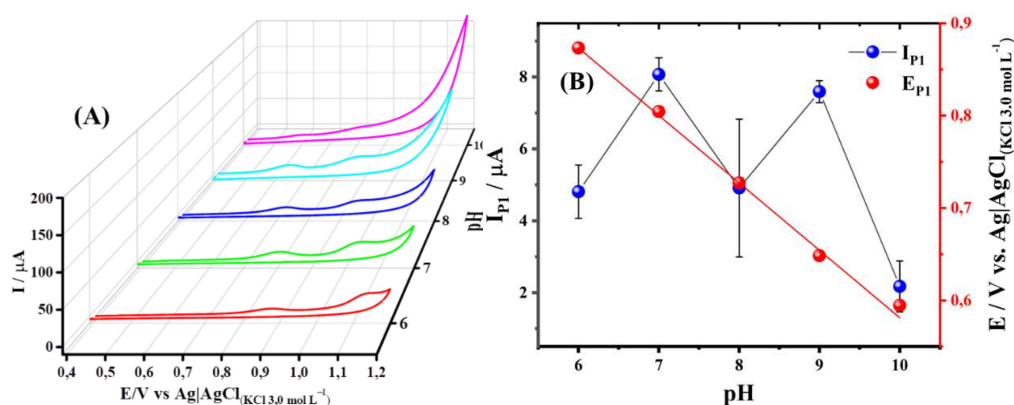
A figura 25(A) apresenta as varreduras realizadas com o ECV não modificado, onde se percebe uma gradual e significativa queda de corrente ( $I_{P1}$ ) de 70,5% ao comparar o primeiro e o último ciclo. Somado a isso ocorre também o deslocamento dos potenciais de oxidação da espécie ( $E_{P1}$ ), no qual apresentou um deslocamento de 80 mV para o sentido mais positivo. Ao contrário, o ECV/Amido/CBSP/CoPc apresentou uma variação de 8,5% de variação na corrente de pico ( $I_{P1}$ ), provavelmente mais ligada ao desvio padrão do método em si, já que o mesmo ainda não foi completamente otimizado neste momento do estudo. Notou-se ainda que não houve deslocamento nos potenciais de oxidação da

HCQ para o ECV/Amido/CBSP/CoPc, indicando que não houve nenhuma alteração na interface eletrodo-solução.

#### 5.2.4. Estudo de pH

Para avaliar o efeito do pH sob a resposta eletroquímica da HCQ no filme, realizou-se o estudo por VC em tampão B-R 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo 10 μmol L<sup>-1</sup> de HCQ, com valores de pH na faixa de 6,0-10,0, e assim determinar o melhor meio para trabalhar com o fármaco.

**Figura 26.** **A)** VC do ECV/Amido/CBSP/CoPc na presença de HCQ (10 μmol L<sup>-1</sup>) em tampão BR variando o pH (pH 6,0-10,0).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 20 \text{ s}$ ; **B)** Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com o pH do meio (●) Dependência do potencial de pico ( $E_p$ ) com o pH do meio (●).



Fonte: Autor.

De acordo com a figura 26, observa-se um maior valor de corrente ( $I_{p1}$ ) e picos mais estreitos para o pH 7,0, indicando que o meio neutro é o mais favorável para a resposta da HCQ. Além disso, nota-se uma variação de corrente de forma irregular na faixa de pH de 8,0-9,0 (SCHROEDER; GERBER, 2014). Em relação os valores de potencial de oxidação ( $E_{p1}$ ), estes sofreram deslocamento de forma linear para valores mais negativo com o aumento dos valores de pH. Através da figura 26(B) é possível determinar o coeficiente de inclinação e interseção da curva pH vs  $E_{p1}$ , no qual temos uma versão generalizada da equação de Nernst (LIBERATO et al., 2020) para os valores obtidos (eq 2 e 3).

$$E = E_a^0 - \left( \frac{2,303mRT}{nF} \right) (\log a_{H^+}) \quad \text{Equação 2}$$

$$E_{p1} = -0,073pH + 1,31 \quad (R^2 = 0,999) \quad \text{Equação 3}$$

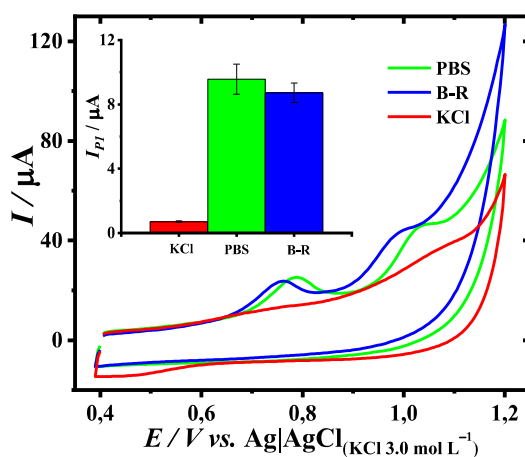
De modo que E é o potencial da célula,  $E_a^0$  é o potencial de referência padrão,  $a_{H^+}$  é a atividade  $H^+$ , n e m são o número equivalente de elétrons e prótons, dessa forma temos

que o potencial de pico se desloca a uma taxa  $0,073 \text{ V pH}^{-1}$  assim é possível prever a relação de prótons/elétrons ( $\text{H}^+/\text{e}^-$ ), envolvidos na resposta eletroquímica da HCQ, de modo que temos a relação de  $1 \text{ H}^+/\text{e}^-$  (LIBERATO et al., 2020).

#### 5.1.1. Estudo do eletrólito de suporte

Uma vez que o valor pH ideal para a determinação da HCQ foi definido, foram selecionadas a solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tampão fostato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 e tampão B-R  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 a fim determinar o eletrólito de suporte que a HCQ obtém melhor sinal. Utilizando VC os testes foram realizados na presença de HCQ  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  nos três diferentes meios, realizados em triplicata. A figura 27 apresenta os voltamogramas e comparação entre os valores de corrente ( $I_{\text{PI}}$ ) para cada eletrólito de suporte, o KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  é o que desempenha o menor sinal para o HCQ provavelmente por não ser um meio tamponado e assim estar propensos a variação de pH por fatores como o  $\text{CO}_2$  atmosférico na água milliQ (ALMEIDA; GUIMARÃES; JARDIM, 2001), utilizada para o preparo das soluções. Por outro lado, o tampão fostato e tampão B-R produziram os melhores resultados para a análise da HCQ considerando definição e valor da corrente de pico ( $I_{\text{PI}}$ ). Contudo, o tampão fostato se sobressaiu apresentando o melhor sinal de corrente.

**Figura 27.** Voltamogramas ciclicos do ECV/Amido/CBSP/CoPc na presença de HCQ ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em tampão BR variando o eletrólito  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5\text{mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 20 \text{ s}$ .



Fonte: Autor.

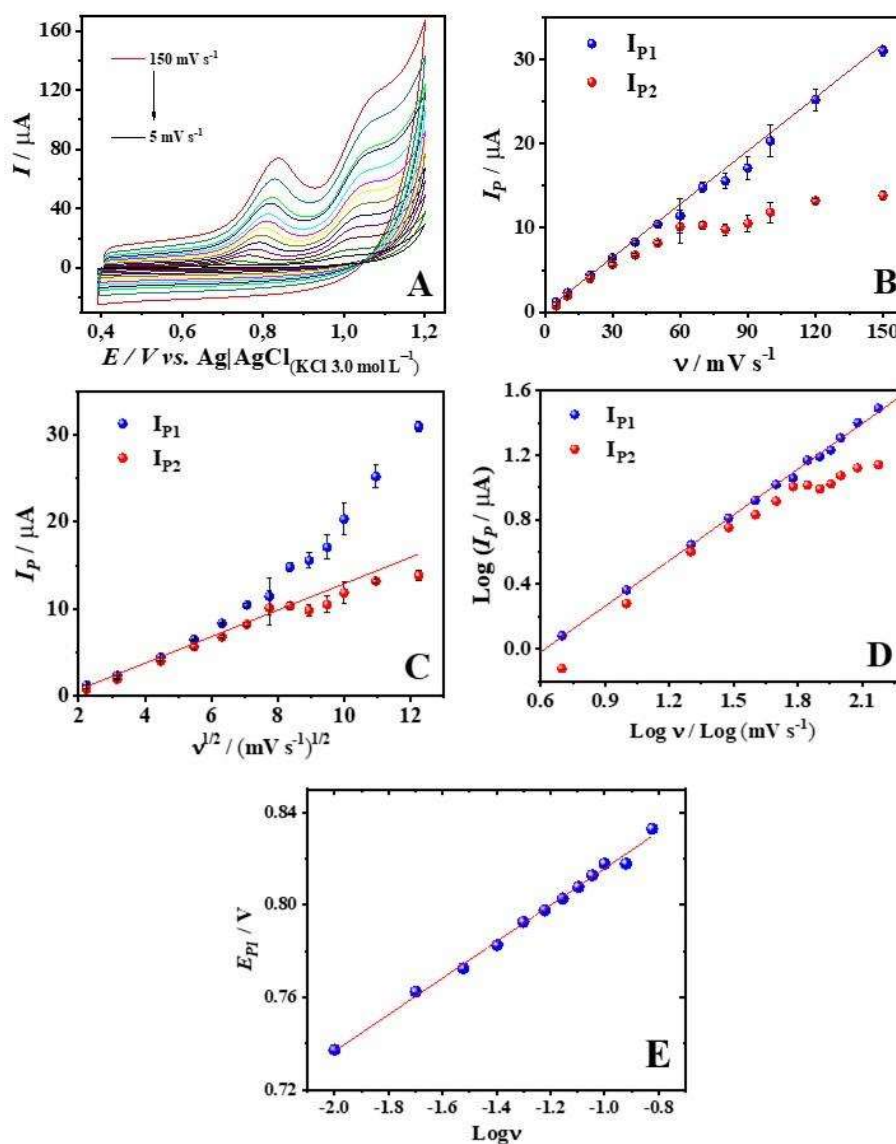
#### 5.2.5. Velocidade de varredura

Realizou o estudo do efeito da taxa de varredura a fim de observar a dependência do processo de difusão e de adsorção, e qual é predominante na reação. Este estudo foi

realizado utilizando a técnica de VC variando a velocidade de varredura de 10 a 150  $\text{mV s}^{-1}$ , em tampão fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH 7,0 sob o ECV/Amido/CBSP/CoPc.

Ambos os processos (seja difusão ou adsorção) dependem da velocidade de varredura. No caso de difusão, o número de partículas se difunde através de uma área unitária de seção transversal que é proporcional às diferenças de concentração em toda a área, enquanto no caso do processo de adsorção as espécies eletroativas migram do seio da solução para a interface (GOSSER, 1993).

**Figura 28.** (A) Voltamogramas cíclicos sobre o ECV/Amido/CBSP/CoPc variando a velocidade de varredura (5-150  $\text{mV s}^{-1}$ ) em tampão fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ (10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).  $E_{\text{step}} = 5\text{mV}$ ;  $T_{\text{PC}} = 120\text{ s}$  (B) Dependência do de  $I_P$  com a velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )  $n=3$ . (C) Dependência de  $I_P$  com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ ) $^{1/2}$   $n=3$ . (D) Dependência do log de  $I_P$  com o log da velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )  $n=3$ . (E) Dependência do  $E_{P1}$  e o  $\text{Log } v$  ( $\text{V s}^{-1}$ )  $n=3$ .



Fonte: Autor.

A figura 28(A) apresenta os voltamogramas obtidos no experimento, onde se percebe que a corrente aumenta a medida que se aumenta a velocidade de varredura. Este efeito é devido a uma diminuição no tamanho da camada de difusão com o aumento da velocidade de varredura (ELGRISHI et al., 2018). A figura 28(B) por sua vez apresenta a relação entre a velocidade de varredura ( $v / \text{mV s}^{-1}$ ) e corrente de pico obtida ( $I_{P1} / \mu\text{A}$ ), onde é possível perceber uma boa linearidade a partir do seu coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,998$ ). A figura 28.(C) relaciona  $v^{1/2}$  vs  $I_{P1}$  e apresentou um valor de  $R^2$  igual a 0,968, indicando que o processo é controlado por adsorção. A fim de obter com mais precisão a natureza do processo de transferência eletrônicas das espécies eletroativas também foi realizado o gráfico que relaciona o  $\text{Log}(I_p)$  vs  $\text{Log}(v)$  (figura 28(D)), uma vez que  $I_p$  obedece a relação da lei da potência com  $n$ , representada pela eq. 4.

$$\text{Log}(I_p) = \text{Log}(a) + b\text{Log}(v) \text{ Equação 4}$$

$$I_p = av^b$$

Dessa forma **a** e **b** são parâmetros ajustáveis, sendo **b** o coeficiente de inclinação, de modo a descrever a contribuição da corrente dos processos faradaicos e decorrentes da dupla camada elétrica, de modo a variar de 0,5 a 1, onde o valor de 0,5 indica um processo completamente difusional e 1 completamente adsortivo (GAOLATLHE et al., 2020). Uma vez que, o coeficiente obtido foi de  $b = 0,94$ , pode-se afirmar que o processo de transferência eletrônica é de natureza adsortiva para o  $I_{P1}$ . A partir do estudo de taxa de varredura também é possível prever o número de elétrons envolvidos na reação de cada sinal redox através da equação de Laviron (GAOLATLHE et al., 2020) (eq. 5):

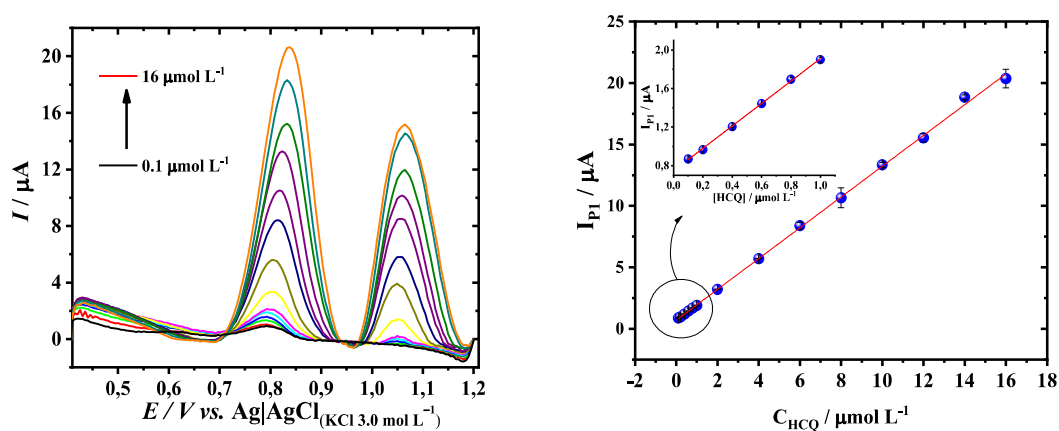
$$E_p = A + \left( \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} \right) \log v \text{ Equação 5}$$

No qual  $A$  representa o potencial formal do eletrodo ( $E_0$ ),  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação,  $R$  a constante dos gases ( $\text{J mol K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (K),  $F$  a constante de Faraday, e  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de elétrons. Assumindo  $\alpha = 0,5$ , sendo este valor o descrito para espécies orgânicas com processos eletroquímicos irreversíveis. A partir do primeiro pico foi calculado o  $n = 1,5$ , que pode ser interpretado que dois elétrons estão envolvidos na reação eletroquímica, de forma semelhante aos casos presentes na literatura. (MATER MAHNASHI et al., 2021a; MONSEF; SALAVATI-NIASARI, 2022a; ZOUBIR et al., 2023).

### 5.2.6. Determinação da HCQ em amostras farmacêuticas e em águas de estação de tratamento

Dado o método otimizado para determinação da HCQ, utilizando a VVL no intervalo 0,4 a 1,2 V, velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e o eletrólito de suporte tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0, foram realizadas sucessivas adições de HCQ, de modo a gerar uma faixa de concentração de  $0,1\text{-}16,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$

**Figura 29. A)** Voltamogramas lineares (linhas de base corrigidas) do ECV/Amido/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ variando a concentração ( $0,1\text{--}16,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ).  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ ;  $t_{\text{pc}} = 120 \text{ s}$ . **B)** Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a concentração da HCQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).



Fonte: Autor.

As medidas foram realizadas em triplicatas para cada ponto da curva, usando as correntes do pico 1 ( $I_{p1}$ ), para construir o gráfico apresentado na figura 29. Notou-se que todo o intervalo estudado apresentou linearidade, podendo ser representado pela seguinte equação de reta  $I_{p1} = 1,25 \times 10^{-6} [\text{HCQ}] + 7,04 \times 10^{-7}$ , com  $R^2$  igual a 0,999. Com base na definição da IUPAC, os cálculos foram conduzidos de acordo com as equações 6 e 7.  $S_{(x/y)}$  representa o desvio padrão residual e  $b$  representa o coeficiente de inclinação da curva de calibração. Desta maneira foram obtidos os valores de LD de  $0,015 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e LQ  $0,052 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .

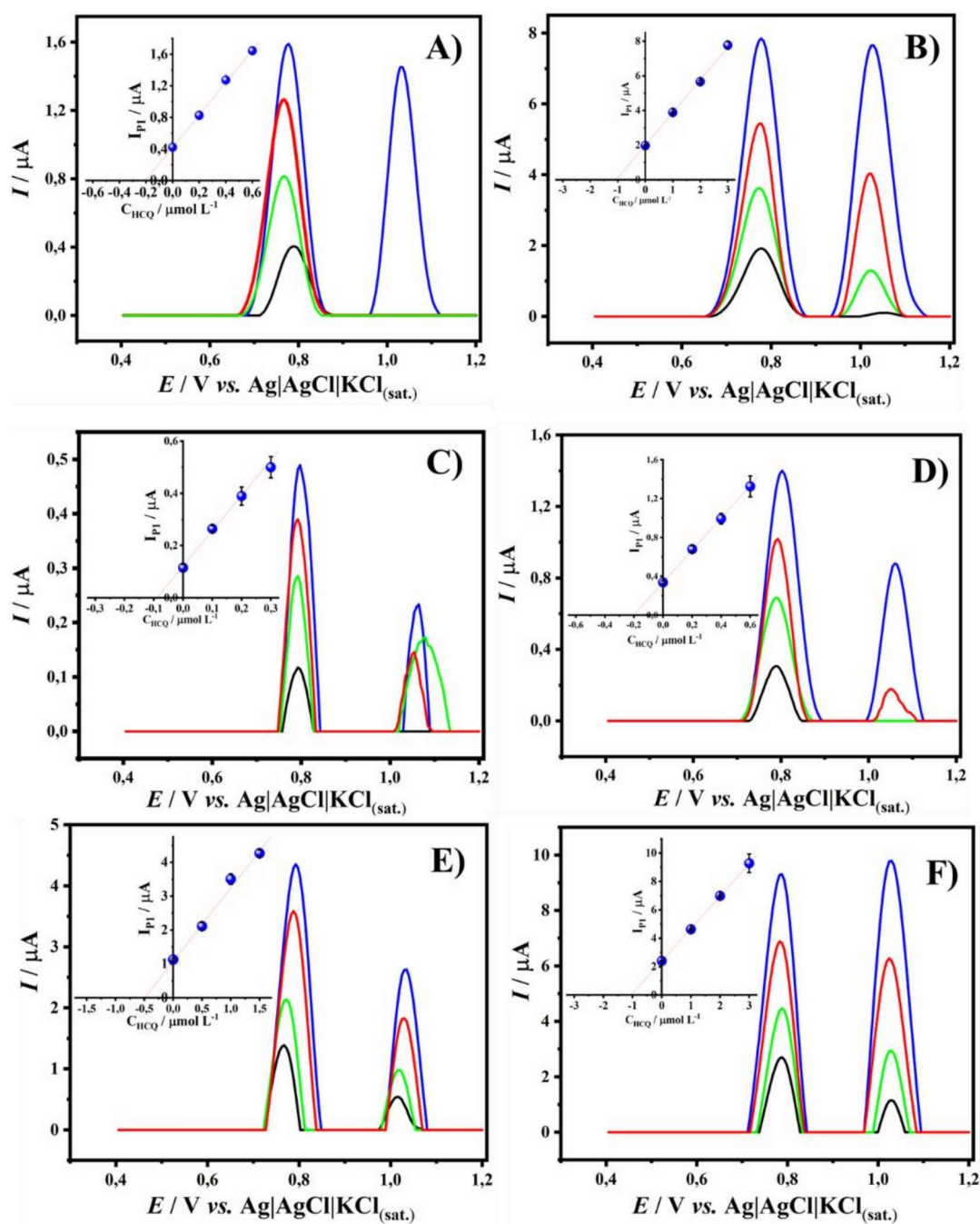
$$LD = 3S_{(y/x)}/b \text{ Equação 6}$$

$$LQ = 10 S_{(y/x)}/b \text{ Equação 7}$$

Para efeito da aplicação do método proposto no trabalho, foi realizado um estudo em três diferentes matrizes de amostras reais, sendo elas água de torneira, amostras farmacêuticas e água de rio. O estudo foi realizado com o primeiro pico de oxidação da

molécula ( $E_{PI}$ ), usando o método de adição de padrão, no qual foram utilizadas duas concentrações de fortificações para cada matriz na faixa de concentração de 0,1-1, como pode ser observado na figura 30.

**Figura 30.** Voltamogramas lineares (com linhas de base corrigidas) do ECV/Amido/CBSP/CoPc em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) na presença de (A) (B) água de torneira de (C) (D) água de estação de tratamento e (E) (F) amostra comprimidos com adições de padrão  $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>;  $E_{step} = 5$  mV;  $t_{pc} = 2$  min.



Fonte: Autor.



A tabela 4 ilustra os valores de adição e recuperação para cada amostra, mostrando que os percentuais de recuperação variaram na faixa de 100 a 105%, proporcionando uma recuperação satisfatória. Isso é relevante tanto para as amostras ambientais, que podem conter poluentes como produtos químicos, bactérias, coloides e outros (SIQUEIRA et al., 2023), quanto para as amostras farmacêuticas, que podem conter excipientes capazes de interferir em uma análise eletroanalítica. É válido também ressaltar os valores baixos de RSD, indicando assim uma boa precisão do método.

**Tabela 4.** Valores de recuperação para as amostras de água de torneira, de comprimido e água de estação de tratamento.

| <b>Amostra</b>     | <b>Concentração na célula / <math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b> | <b>Encontrado / <math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b> | <b>Recuperação / %</b> |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|
| Água de torneira A | 0                                                                 | < LD                                                  | ----                   |
|                    | 0,20 <sup>a</sup>                                                 | 0,206 ( $\pm 0,01$ )                                  | 103 ( $\pm 1$ )        |
| Água de torneira B | 0                                                                 | < LD                                                  | ----                   |
|                    | 1,00 <sup>a</sup>                                                 | 1,018 ( $\pm 0,07$ )                                  | 102 ( $\pm 7$ )        |
| Água de ETA A      | 0                                                                 | < LD                                                  | ----                   |
|                    | 0,10 <sup>a</sup>                                                 | 0,100 ( $\pm 0,03$ )                                  | 100 ( $\pm 3$ )        |
| Água de ETA B      | 0                                                                 | < LD                                                  | ----                   |
|                    | 0,20 <sup>a</sup>                                                 | 0,209 ( $\pm 0,02$ )                                  | 104 ( $\pm 2$ )        |
| Comprimido A       | 0,50 <sup>b</sup>                                                 | 0,526 ( $\pm 0,06$ )                                  | 105 ( $\pm 6$ )        |
| Comprimido B       | 1,00 <sup>b</sup>                                                 | 1,036 ( $\pm 0,08$ )                                  | 104 ( $\pm 8$ )        |

<sup>a</sup>Concentração após a fortificação com padrão de HCQ. <sup>b</sup>Concentração após a diluição do fármaco baseado nas informações do rótulo da embalagem.

Fonte: Autor.

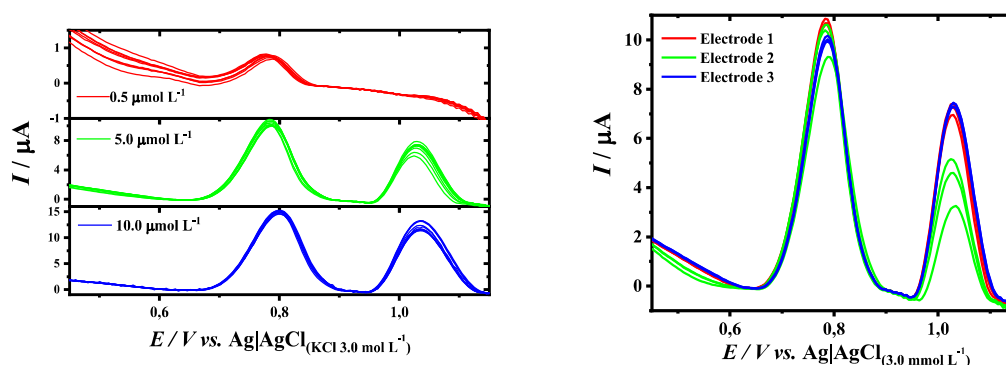
#### 5.2.7. Repetibilidade

A fim de verificar a precisão intra-eletrodo do método, foram calculados os desvios padrões relativos (RSD) para dez medidas de corrente ( $n = 10$ ) do primeiro pico ( $I_{P1}$ ), onde se obteve 3%, 2% e 1% para as concentrações HCQ 0,5; 5,0; e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  respectivamente. Esses resultados evidenciam o efeito antipassivante do filme, uma vez que, mesmo para concentrações mais altas o baixo RSD é mantido após várias varreduras seguidas realizadas de forma intermitente. Aqui é importante destacar que mesmo eletrodo foi utilizado em todas as medidas nas três faixas de concentração utilizadas. Para a precisão inter-eletrodo, calculou-se o RSD para a resposta voltamétrica para três



diferentes eletrodos ( $n = 3$ ). Obteve 6% para a concentração de HCQ  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , um valor considerado aceitável, levando em conta que a técnica de drop-cast é sujeita a variações durante a aplicação.

**Figura 31.** (A) Voltamogramas lineares (linhas de base corrigidas) do ECV/Amido/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ nas concentrações  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (B) Voltamogramas lineares (linhas de base corrigidas) em três diferentes ECV/FA/CBSP/CoPc em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de HCQ nas concentrações  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

**Tabela 5.** Parâmetros analíticos do método para o ECV/FA/CBSP/CoPc.

| Parâmetros Analíticos                                             | Pico 1                           |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$                             | 0,1-16,0                         |
| R                                                                 | 0,999                            |
| Intercepto / $\mu\text{A}$                                        | $7,05 \cdot 10^{-1}$             |
| Inclinação / $\mu\text{mol L}^{-1} \mu\text{A}$                   | $1,25 \cdot 10$                  |
| LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$                                       | 0,015                            |
| LQ / $\mu\text{mol L}^{-1}$                                       | 0,052                            |
| DPR (intra-eletrodo, $n=10$ ; 0,5; 5,0 and 10 $\mu\text{M}$ ) / % | $3^{\#} / 2^{\#\#} / 1^{\#\#\#}$ |
| DPR (inter-eletrodo, $n=3$ ; 5,0 $\mu\text{M}$ ) / %              | 6                                |

$^{\#}0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $^{\#\#}5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $^{\#\#\#}10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  HCQ.

Fonte: Autor.

A fim de comparar o desempenho analítico do método proposto com demais métodos presentes na literatura que também realizaram a detecção eletroanalítica da HCQ, utilizando como parâmetro a faixa linear e o LOD, pode se verificar que o sensor desenvolvido faz frente aos outros sensores presentes na literatura mesmo os produzidos

a partir de materiais de alto custo, desta maneira o ECV/Amido/CBSP/CoPc se apresenta como uma opção viável em comparação aos métodos existentes, apesar da simples produção e baixo custo.

**Tabela 6.** Comparação das características analíticas de sensores eletroquímicos para detecção de HCQ.

| <b>Eletrodo</b>                    | <b>Técnica</b> | <b>LD<br/>(nmol L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Faixa Linear<br/>(μmol L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Referências</b>                             |
|------------------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| ECV                                | VPD            | 0,023                               | 2,0 – 500,0                                   | (ARGUELHO;<br>ANDRADE;<br>STRADIOTTO,<br>2003) |
| MV-CHT/CPE <sup>a</sup>            | VPD            | 0,224                               | 0,0019 – 194,0                                | (MONSEF;<br>SALAVATI-<br>NIASARI, 2022b)       |
| VS 2 -<br>QDs/GNA/CNT <sup>b</sup> | VPD            | 2,77                                | 0,0084 – 0,22                                 | (MATER<br>MAHNASHI et al.,<br>2021b)           |
| GC-PMPDA <sup>c</sup>              | LV             | 4,65                                | 0,09 – 10,21                                  | (KHOABI et al.,<br>2014)                       |
| ZnS/Ps@rGO/GCE <sup>d</sup>        | VPD            | 0,456                               | 0,005 – 0,065                                 | (ALKAHTANI et al.,<br>2021)                    |
| CNNS <sup>e</sup>                  | VPD            | 0,16                                | 0,01 – 6,92                                   | (DE OLIVEIRA S.<br>SILVA et al., 2021b)        |
| BDD <sup>f</sup>                   | VOQ            | 60,0                                | 0,1 – 1,9                                     | (DEROCO et al.,<br>2014)                       |
| MWCNTs/CPE <sup>g</sup>            | AdSVDP         | 6,0                                 | 0,057 – 100,0                                 | (GHOREISHI et al.,<br>2015)                    |
| GC-PMPD SAM <sup>h</sup>           | VPD            | 4,51                                | 0,05 – 12,28                                  | (GHOREISHI et al.,<br>2013)                    |
| SPCB/GCE <sup>i</sup>              | VVL            | 9,0                                 | 0,10 – 10,0                                   | (SILVA et al., 2024)                           |
| ECV/Amido/CBSP/Co<br>Pc            | VVL            | 15,0                                | 0,10 – 16,0                                   | Autor                                          |

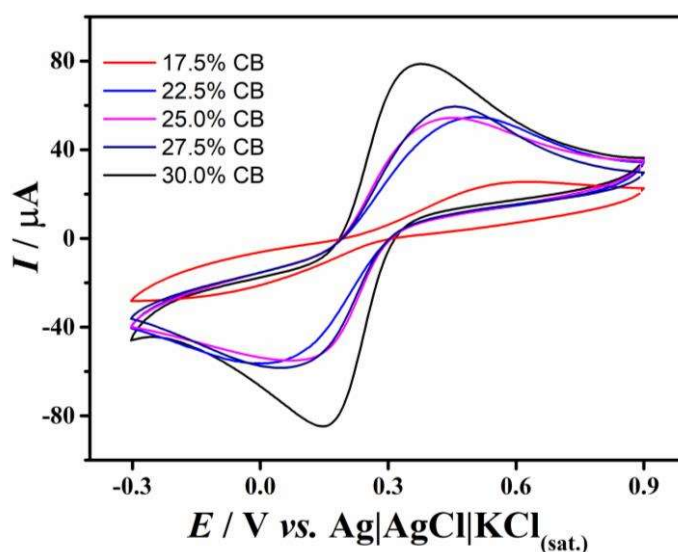
<sup>a</sup>Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocompósito de V3.6Mo2.4O16-quitosana; <sup>b</sup>Pontos quânticos de dissulfeto de vanádio e inserção em aerogel de grafeno 3D N, S e nanoestrutura de nanotubos de carbono; <sup>c</sup>Eletrodo de carbono vítreo modificado com monocamada auto-organizada de N,N'-bis[(E)-(1-piridil)metilideno]-1,3-propanodiamina; <sup>d</sup>Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de sulfeto de zinco e óxido de grafeno reduzido; <sup>e</sup>Nanofolhas de nitreto de carbono; <sup>f</sup>Eletrodo de diamante dopado com boro; <sup>g</sup>Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs); <sup>h</sup>Monocamada auto-organizada de N,N'-bis[(E)-(1-piridil)metilideno]-1,3-propanodiamina em um eletrodo de carbono vítreo não modificado; <sup>i</sup>Eletrodo de carbono vítreo modificado com Carbon Black Super P.

Fonte: Autor.

## 6. ELETRODO FABRICADO POR IMPRESSÃO 3D A BASE DE ÓLEO DE COCO BABAÇU

Inicialmente, os filamentos foram fabricados incorporando quantidades de CB (17,5 a 30% em peso). O conteúdo ideal de CB foi determinado com base na resposta voltamétrica (separação entre picos,  $\Delta E_p$ , e corrente faradaica anódica,  $I_{pa}$ ) obtida para a sonda redox 5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em solução de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, figura 32. Como observado, concentrações mais baixas de CB resultaram em um perfil voltamétrico mal definido, enquanto o melhor desempenho foi alcançado com o maior conteúdo de CB, que exibiu o comportamento eletroquímico mais bem definido. Os valores de  $\Delta E_p$  obtidos foram 574, 397, 287, 337 e 136 mV usando eletrodos fabricados aditivamente com 17,5, 22,5, 25,0, 27,5 e 30,0% em peso de CB, respectivamente. Além disso, a maior corrente faradaica anódica foi observada para o eletrodo preparado com 30,0% em peso de CB ( $I_{pa} = 74,8 \mu A$ ), indicando um aumento no sinal anódico de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em 5,7 vezes em comparação com o menor conteúdo de CB. É importante mencionar que quantidades de CB superiores a 30% também foram avaliadas; no entanto, a capacidade do filamento de ser usado na impressora 3D foi comprometida, impedindo a fabricação bem-sucedida de eletrodos de alta qualidade.

**Figura 32.** Resposta voltamétrica cíclica registrada na presença de 5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em solução de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, utilizando eletrodos de Babassu-CB/PLA, variando a quantidade de partículas de carbono negro (CB) em peso. Condições do CV: taxa de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; potencial de passo: 5 mV.

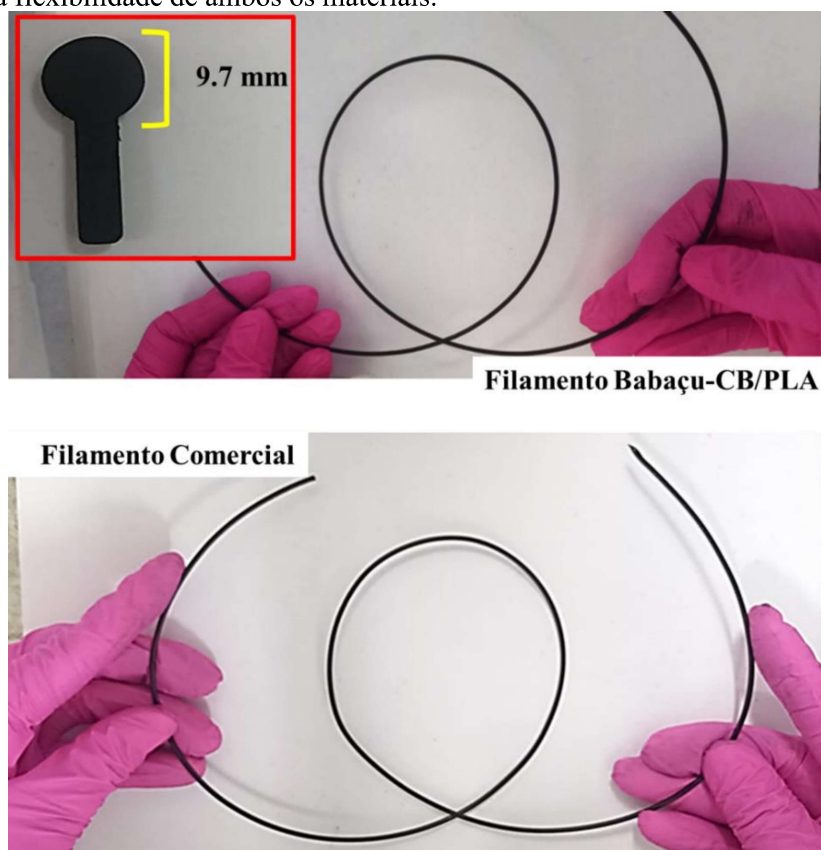


Fonte: Autor.

### 6.1. Caracterização

O filamento produzido demonstrou excelente flexibilidade, com um diâmetro de 1,75 mm em temperatura ambiente, semelhante aos filamentos comerciais, como mostrado nas figuras 33. O filamento de Babaçu-CB/PLA exibiu capacidades de impressão excepcionais, conforme evidenciado pelo eletrodo em formato de pirulito também mostrado na figura 33 (inserção). Além disso, os valores de resistência do filamento proposto foram medidos e comparados aos do filamento comercial utilizando um multímetro.

**Figura 33.** Imagens reais de (A) Babaçu-CB/PLA e (B) filamento comercial de CB/PLA para demonstrar a flexibilidade de ambos os materiais.

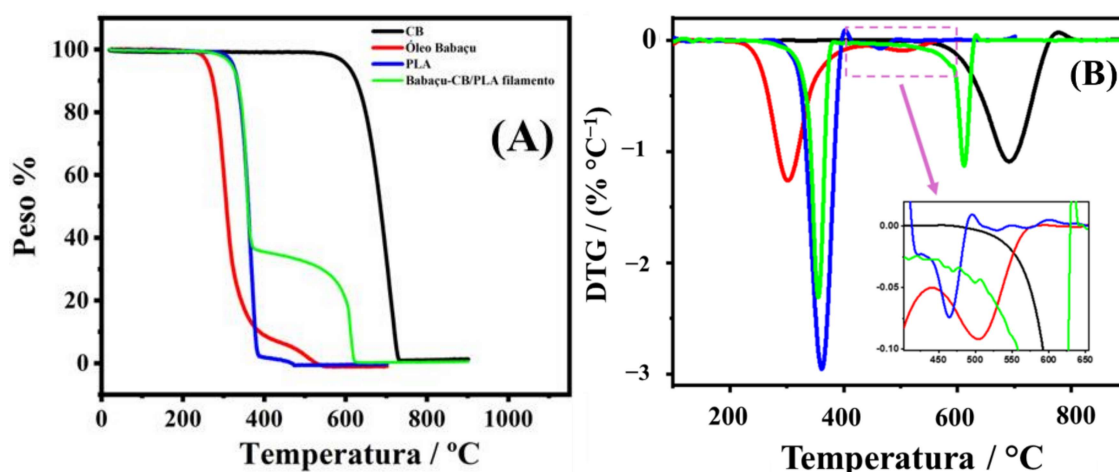


Fonte: Autor.

As análises termogravimétricas (TGA) (figura 34(B)) e as curvas de termogravimetria diferencial (DTG) derivadas dos dados de TG (figura 34(A)) são mostradas para o pó de CB (linha preta), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e filamento Babaçu-CB/PLA (linha **verde**). Um único evento térmico foi observado para o CB, ocorrendo entre 546 °C e 692 °C, o que corresponde à sua decomposição térmica. Conforme mostrado nas curvas TG/DTG (figura 34) para o óleo

de babaçu, o primeiro estágio de decomposição começa em torno de 209 °C, enquanto o segundo estágio de perda de massa começa em 441 °C. Esses estágios podem ser atribuídos à decomposição oxidativa de ácidos graxos de menor peso molecular, seguida pela decomposição de ácidos graxos de maior peso molecular (MELO et al., 2019). Os dados de TGA para o polímero revelaram dois eventos térmicos distintos para PLA. O primeiro evento, em torno de 274 °C, corresponde à decomposição do PLA em dióxido de carbono, monóxido de carbono e oligômeros cíclicos até a unidade monomérica. O segundo evento, ocorrendo em aproximadamente 419 °C, está associado à decomposição posterior do material restante (GNANASEKARAN et al., 2017). Para o filamento Babaçu-CB/PLA; dois processos térmicos também foram observados em aproximadamente 260 e 476 °C. O primeiro processo está relacionado à degradação da matriz PLA, enquanto o segundo está associado à decomposição dos ácidos graxos no óleo de babaçu. Além disso, o filamento Babaçu-CB/PLA não se decompôs antes de atingir 260 °C, indicando que uma temperatura de impressão de até 240 °C é adequada para impressão 3D de eletrodos.

**Figura 34.** (A) Análise termogravimétrica do pó de CB (linha **preta**), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e filamento Babaçu-CB/PLA (linha **verde**). (B) Curvas DTG do pó de CB (linha **preta**), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e filamento de babaçu-CB/PLA (linha **verde**).

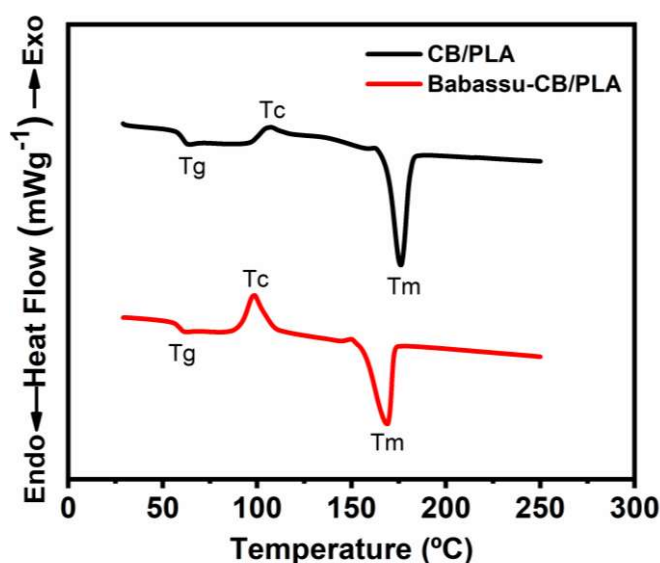


Fonte: Autor.

Além disso, com base no primeiro processo de decomposição do filamento, um nível de enchimento de 35% em peso foi alcançado. Essa descoberta indicou que os enchimentos de carbono condutores forneceram um efeito estabilizador ao servir como uma barreira à difusão de gás para fora do polímero, reduzindo assim a taxa de decomposição (GUO et al., 2021). Os dados para curvas DTG, como temperatura de degradação inicial e temperatura na perda máxima de peso, estão listados na Tabela 7.

As curvas de DSC apresentadas na figura 35 ilustram as propriedades térmicas dos filamentos com e sem plastificante (linhas preta e vermelha, respectivamente). Para o filamento sem a presença de óleo de babaçu, dois processos endotérmicos foram identificados: a transição vítrea ( $T_g$ ) em aproximadamente 60 °C e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) da matriz de PLA em torno de 176 °C, ambos típicos de polímeros semicristalinos (SIGNORI; COLTELLI; BRONCO, 2009). Além disso, um processo exotérmico de cristalização ( $T_c$ ) foi observado a 106 °C. Por outro lado, o filamento de Babassu-CB/PLA apresentou redução na  $T_g$  (55 °C),  $T_m$  (168 °C) e  $T_c$  (98 °C) em comparação com o filamento sem plastificante. A diminuição da  $T_g$  sugere que as moléculas do plastificante se inseriram entre as cadeias do polímero PLA, aumentando a distância entre elas. Essa separação enfraquece as atrações intermoleculares, aumenta a mobilidade das cadeias e efetivamente lubrifica o polímero. Essa "lubrificação molecular" reduz a energia necessária para o movimento das cadeias, explicando a redução observada na  $T_g$  (VIEIRA et al., 2011). Da mesma forma, a capacidade do plastificante de aumentar a mobilidade molecular e perturbar as interações intermoleculares também reduz a energia necessária para a fusão, resultando em uma  $T_m$  mais baixa para o filamento de Babassu-CB/PLA. A redução no  $T_c$  pode decorrer do aumento da mobilidade das cadeias, o que dificulta o arranjo ordenado das moléculas em uma estrutura cristalina, ou do plastificante atuando como um agente disruptivo, interferindo no empacotamento das cadeias e retardando a cristalização.

**Figura 35.** Análise de DSC utilizando um filamento sem (linha preta) e com (linha vermelha) a presença de óleo de babaçu.



Fonte: autor.

**Tabela 7.** Análise termogravimétrica diferencial do CB, óleo de babaçu, PLA e filamento Babaçu-CB/PLA.

| <b>Amostra</b>                     | <b>Temperatura de<br/>degradação inicial do<br/>pico 1 (°C)</b> | <b>Temperatura na perda<br/>máxima de peso do pico 1<br/>(°C)</b> | <b>Temperatura de degradação<br/>inicial do pico 2 (°C)</b> | <b>Temperatura na perda<br/>máxima de peso do pico 2<br/>(°C)</b> |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>CB</b>                          | 546                                                             | 692                                                               | -                                                           | -                                                                 |
| <b>Óleo de Babaçu</b>              | 209                                                             | 302                                                               | 441                                                         | 506                                                               |
| <b>PLA</b>                         | 274                                                             | 360                                                               | 419                                                         | 465                                                               |
| <b>Babaçu-CB/PLA<br/>filamento</b> | 260                                                             | 355                                                               | 476                                                         | 611                                                               |

Fonte: Autor.

Análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do pó de CB (linha preta), óleo de babaçu (linha vermelha), pellets de PLA (linha azul) e o eletrodo de Babaçu-CB/PLA (linha verde) são mostradas na Figura 36(A). Como esperado, nenhuma banda vibracional foi observada para o pó de CB, uma vez que o composto não possui grupos funcionais. No espectro da amostra de óleo de semente de babaçu, a banda vibracional de alta intensidade em  $1746\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) em ácidos graxos insaturados. Além disso, as bandas em  $2919\text{ cm}^{-1}$ ,  $2857\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $715\text{ cm}^{-1}$  estão associadas a várias vibrações do grupo  $-\text{CH}_2$ , com intensidade dependendo do comprimento da cadeia de carbono dos ácidos graxos.

As bandas em  $1148\text{ cm}^{-1}$  e  $1106\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos modos vibracionais de  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$  nos grupos de cabeça do éster de triacilglicerol, e a banda em  $1375\text{ cm}^{-1}$  indica os grupos  $-\text{CH}_3$  nas caudas de triacilglicerol (BAUER et al., 2020; SILVA FERREIRA; PEREIRA FAZA; LE HYARIC, 2012). O espectro do pellet de PLA exhibe os principais modos vibracionais da matriz polimérica: bandas de baixa intensidade em  $2920$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  correspondendo ao alongamento simétrico e não simétrico do grupo  $\text{CH}_3$ , uma banda forte e nítida em  $1750\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{C}=\text{O}$ , deformação de  $\text{CH}$  em  $1377\text{ cm}^{-1}$  e bandas em  $1190$  e  $1087\text{ cm}^{-1}$  associadas aos grupos  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (ROCHA et al., 2022; WANG; RHIM; HONG, 2016).

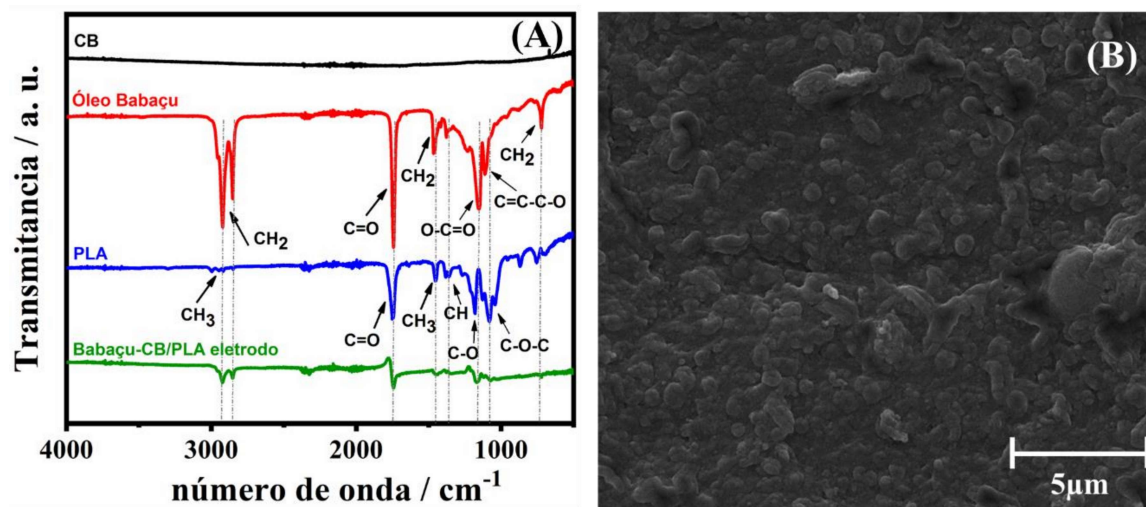
As bandas em  $872$  e  $759\text{ cm}^{-1}$  mostraram as fases cristalina e amorfa do PLA (GARLOTTA, 2001; RASHEED et al., 2021; YANG et al., 2010). No espectro da superfície do eletrodo 3D-CB/PLA-PT, é evidente que, apesar do processo de extrusão do filamento e fabricação do eletrodo, bandas de menor intensidade correspondentes ao óleo de babaçu e PLA ainda estão presentes, indicando que ambos os componentes foram incorporados à matriz do filamento.

A imagem de MEV do eletrodo Babaçu-CB/PLA, mostrada na Figura 36(B), revela uma superfície com flocos de formato irregular, nos quais partículas de carbon black estão agregadas na matriz PLA. Essa textura não uniforme é típica de compósitos termoplásticos e contribui para mais interações de superfície (FOSTER et al., 2020).

O espectro de EDS do eletrodo de Babaçu-CB/PLA (Figura 37) revelou que sua composição era predominantemente composta por C (77,74%) e O (21,08%), com traços de outros elementos, como Na (0,29%), S (0,25%), Cl (0,46%) e K (0,17%). O mapa elementar obtido mostrou uma dispersão generalizada de C e O, confirmando sua distribuição uniforme na superfície do eletrodo.

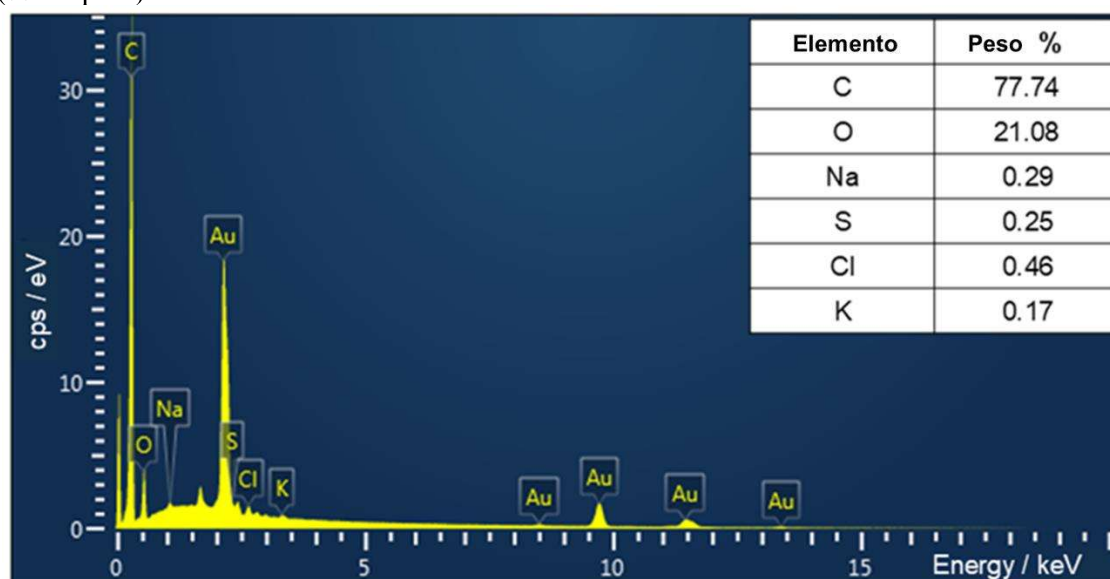


**Figura 36. (A)** Espectros de FTIR do pó de CB (linha **preta**), óleo de babaçu (linha **vermelha**), pellets de PLA (linha **azul**) e eletrodo Babaçu-CB/PLA (linha **verde**), e **(B)** Imagem SEM da superfície do eletrodo Babaçu-CB/PLA.



Fonte: Autor.

**Figura 37.** Análise de mapeamento elemental por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Espectro de EDS do Babaçu-CB/PLA, e a tabela (inserção) corresponde à porcentagem em massa (% em peso) dos elementos.



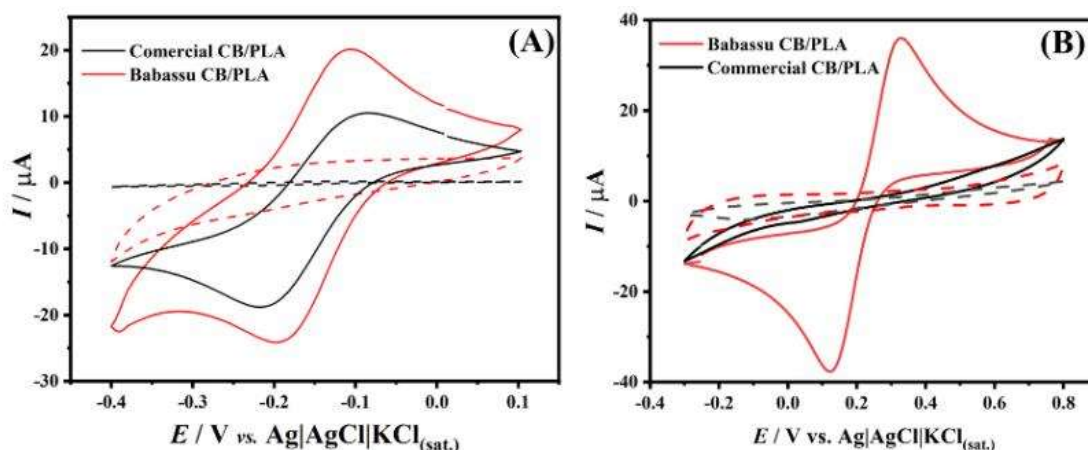
Fonte: Autor.

## 6.2. Caracterização eletroquímica

Todas as investigações eletroquímicas neste trabalho foram avaliadas usando eletrodos projetados em forma de pirulito, como mostrado na figura 33. Inicialmente, o sensor Babaçu-CB/PLA foi avaliado usando soluções de pares redox de esfera externa ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ , figura 39(A) e de esfera interna ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , figura 38.B) (ambos em 2 mmol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>KCl) por medições de VC. Para entender melhor os resultados,

a atividade eletroquímica dos eletrodos Babaçu-CB/PLA foi comparada com eletrodos impressos em 3D feitos de filamentos CB/PLA adquiridos comercialmente. Melhor perfil voltamétrico (menor separação pico a pico e maior intensidade de corrente) foi obtido usando eletrodos Babaçu-CB/PLA fabricados via manufatura aditiva (figura 38 (A-B)). Este comportamento é mais pronunciado usando a sonda de esfera interna (figura 38(B)), na qual picos mal definidos foram observados em eletrodos CB/PLA com uma separação pico a pico mais alta ( $>750$  mV) e uma corrente de pico catódica mais alta ( $35,9 \pm 1, 2 \mu\text{A}$ ) do que eletrodos CB/PLA comerciais. Os dados do gráfico de estudos de velocidade de varredura ( $10$ - $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) usando  $2 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  (figura 39) para ambos os eletrodos foram avaliados para determinar a constante de taxa eletroquímica heterogênea ( $k_0$ ).

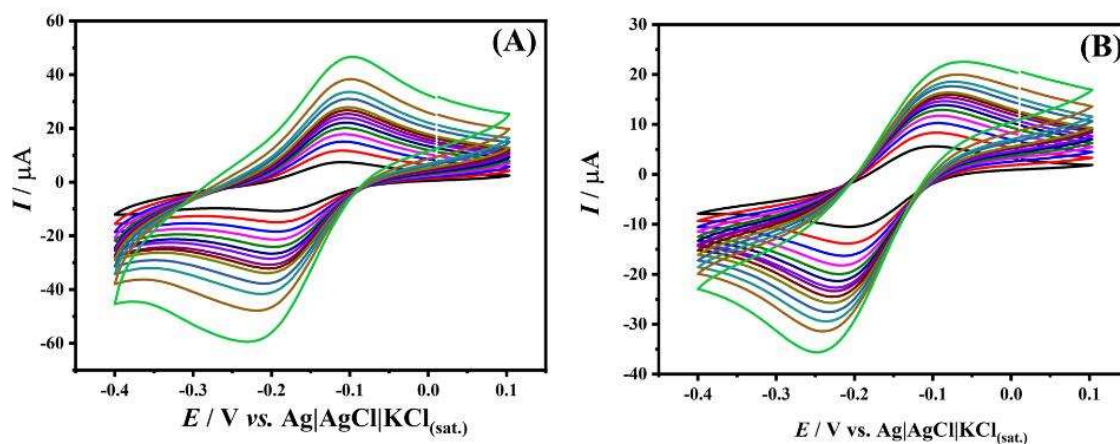
**Figura 38.** Voltamogramas cíclicos registrados em eletrodos Babaçu-CB/PLA (linha vermelha) e comercial (linha preta) na presença de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  (A)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  e (B)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}$ .



Fonte: Autor.

Os valores de  $k_0$  foram  $1,25 \times 10^{-4}$  e  $0,26 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  para eletrodos Babaçu e CB/PLA comerciais, destacando o aprimoramento do desempenho eletroquímico deste novo filamento para construção de eletrodos impressos em 3D. Além disso, os valores de  $R_{CT}$  avaliados a partir de dados de EIE ( $R_{CT} = 0,82$  e  $2,8 \text{ k}\Omega$  para eletrodos Babaçu CB/PLA e CB/PLA comerciais) apoiaram as descobertas descritas acima, indicando, mais uma vez, o desempenho aprimorado do filamento proposto.

**Figura 39.** Voltamogramas cíclicos variando a taxa de varredura (10 a 30 mV s<sup>-1</sup>) na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte, usando (A) eletrodos de babaçu e (B) eletrodos comerciais de CB/PLA.



Fonte: Autor.

Como houve uma diferença significativa na atividade eletroquímica do Babaçu-CB/PLA e do CB/PLA comercial, foi investigado se essas mudanças eram devidas ao aumento da área de superfície eletroativa (ECSA). Conforme relatado anteriormente (VOIRY et al., 2018), a capacitância de camada dupla (Cdl) é diretamente proporcional à ECSA. Nesse sentido, a Cdl foi determinada pela inclinação do gráfico de dados entre a diferença de correntes anódicas e catódicas em regiões não faradaicas normalizadas pela área geométrica ( $A_{geo} = 0,19 \text{ cm}^2$ ) em diferentes taxas de varredura.

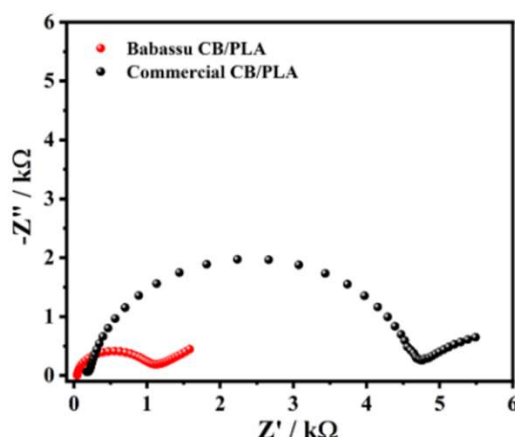
**Tabela 8.** Comparação entre os parâmetros eletroquímicos, incluindo correntes de pico catódico ( $I_{pc}$ ), separações pico a pico ( $\Delta E_p$ ), transferência de elétrons heterogênea ( $k^0$ ), resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e capacitância de camada dupla (Cdl) para eletrodos de babaçu e CB/PLA comerciais.

| Parâmetros                                    | Comercial CB/PLA | Babaçu CB/PLA   |
|-----------------------------------------------|------------------|-----------------|
| $I_{pc}^a / \mu A$                            | $13,7 \pm 2,1$   | $15,3 \pm 1,6$  |
| $I_{pc}^b / \mu A$                            | -                | $35,9 \pm 1,2$  |
| $\Delta E_p^a / mV$                           | $128 \pm 5$      | $87 \pm 3$      |
| $\Delta E_p^b / mV$                           | $750 \pm 10$     | $120 \pm 5$     |
| $k^{0a} (\times 10^{-4}) / cm \text{ s}^{-1}$ | $0,26 \pm 0,01$  | $1,25 \pm 0,03$ |
| $R_{ct}^b / k\Omega$                          | $2,8 \pm 0,2$    | $0,82 \pm 0,01$ |
| $Cdl^c / \mu F cm^{-2}$                       | $6,3 \pm 0,1$    | $55,8 \pm 1,5$  |

Essas análises foram realizadas usando 2 mmol L<sup>-1</sup> de a [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> ou b [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl. O Cdl foi estimado usando solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl.

Fonte: Autor.

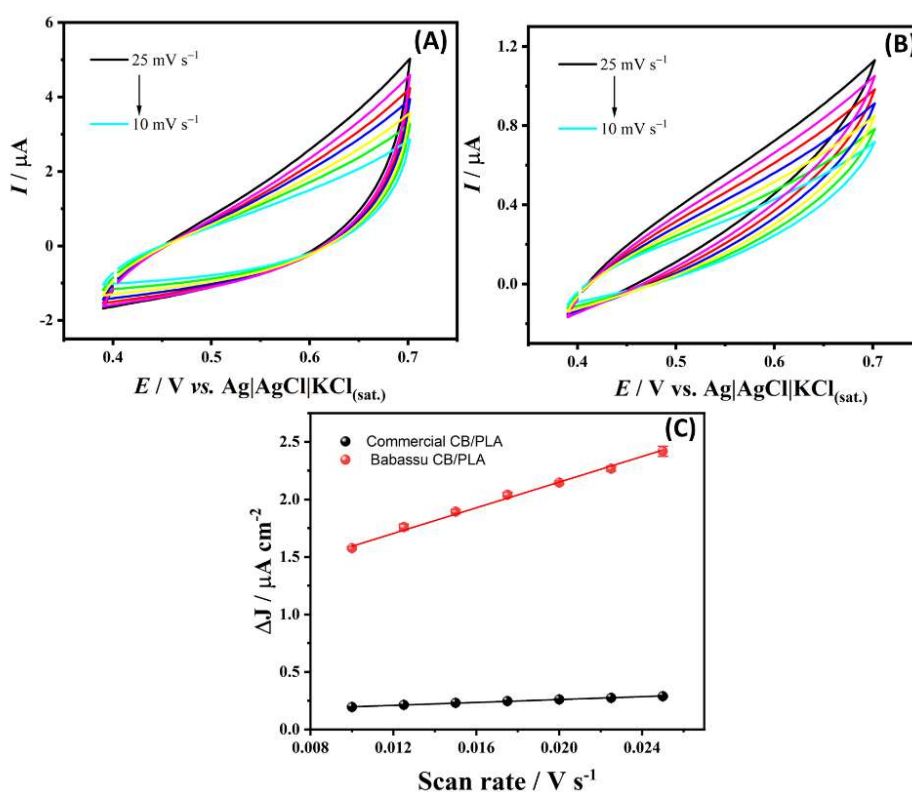
**Figura 40.** Diagramas de Nyquist obtidos na presença de  $2 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , usando solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte. Os diagramas preto e vermelho referem-se aos eletrodos CB/PLA comerciais e Babaçu, respectivamente.



Fonte: Autor.

A figura 41 apresentou os estudos de velocidade de varredura VC para (A) Babaçu CB/PLA e (B) eletrodos CB/PLA comerciais e (C) a relação linear entre a densidade de corrente ( $\Delta J$ ) a  $+0,55 \text{ V}$  e as taxas de varredura VC

**Figura 41.** Determinação de Cdl por VC. (A, B) Registros de VC obtidos em solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , variando a taxa de varredura ( $10\text{-}25 \text{ mV s}^{-1}$ ) para eletrodos BabaçuCB/PLA impressos em 3D, eletrodos CB/PLA comerciais, respectivamente. (C) Gráficos de  $\Delta J$  vs taxa de varredura. Cdl corresponde à inclinação da curva linear.



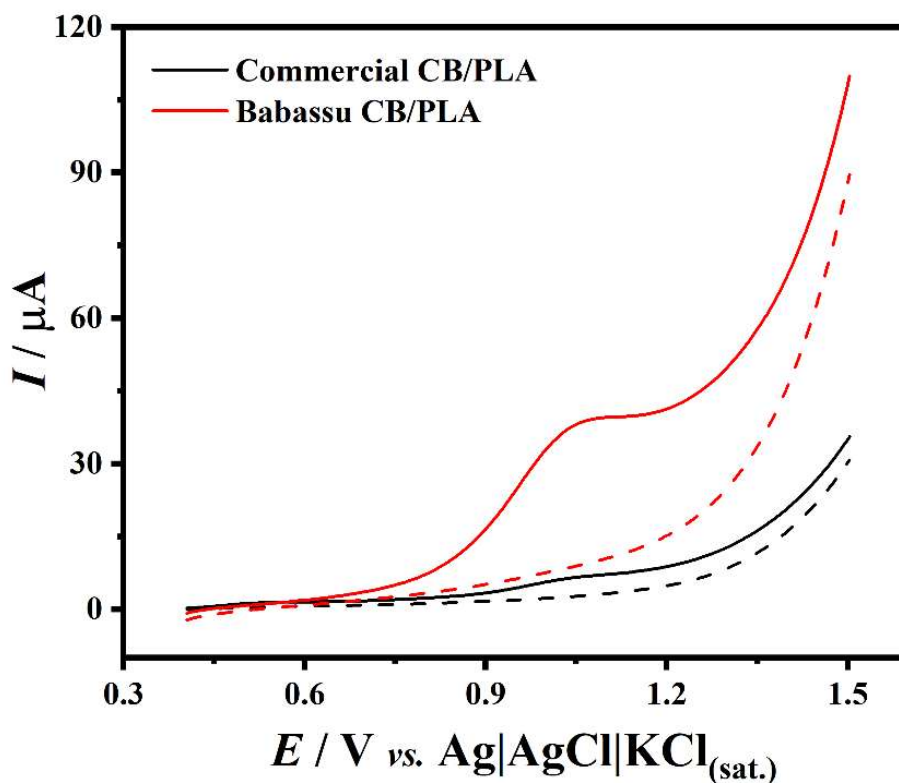
Fonte: Autor.

Conforme observado, a Cdl foi maior (9 vezes) para Babaçu-CB/PLA quando comparado aos eletrodos CB/PLA comerciais. Esses achados destacam a melhoria do desempenho do filamento Babaçu CB/PLA quando comparado ao filamento comercial. Como esperado, o menor desempenho eletroquímico dos eletrodos CB/PLA comerciais é devido à superfície sem a ativação eletroquímica do eletrodo, pois a presença de PLA na superfície dificulta a reação eletroquímica para sondas de esfera interna (CRAPNELL et al., 2023). É importante mencionar que a adição de plastificante na matriz polimérica permitiu a inserção de carga mais condutora (30% em peso), promovendo uma melhoria no perfil voltamétrico (separação pico a pico e intensidade de corrente) (CRAPNELL et al., 2023).

### 6.3. Determinação eletroquímica da cocaína

O comportamento eletroquímico do COC foi avaliado para eletrodos comerciais e Babaçu CB/PLA por voltametria de varredura linear usando tampão BR (0,12 mol L<sup>-1</sup> pH = 9,0) como eletrólito de suporte

**Figura 42.** Resposta voltamétrica VVL obtida para 460 µmol L<sup>-1</sup> COC (linha preta) eletrodos comerciais e (linha vermelha) Babaçu CB/PLA, usando tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH = 9,0). Taxa de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.

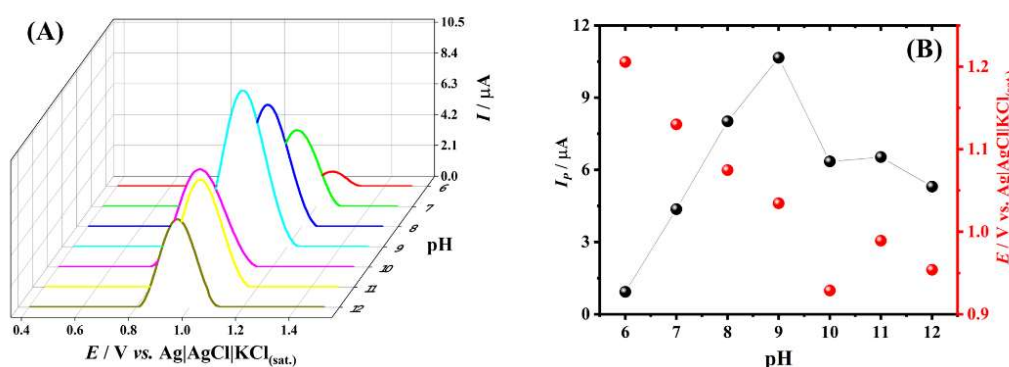


Fonte: Autor.



A Figura 42 mostrou que os eletrodos comerciais CB/PLA fornecem um pico de COC mal definido ( $1,8 \pm 0,2 \mu\text{A}$ ), enquanto os eletrodos Babaçu CB/PLA mostraram uma maior intensidade de corrente ( $10,8 \pm 0,6 \mu\text{A}$ ). Este resultado concorda com caracterizações eletroquímicas anteriores descritas acima. Na próxima etapa, o desempenho eletroquímico de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  COC foi verificado em diferentes valores de pH (2,0-12,0), usando soluções tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 43). Nenhum sinal foi observado em pH 5,0 (dados não mostrados), o que é consistente com a literatura (BILGE et al., 2022). Em meio ácido, o grupo amina terciária do COC é protonado e a barreira de energia necessária para oxidação é maior; entretanto, em pH maior que 6,0, é possível observar um pico de oxidação atribuído à oxidação do grupo amina presente em sua estrutura (BILGE et al., 2022). Adicionalmente, houve um deslocamento para valores mais negativos de potencial com o aumento dos valores de pH e o maior pico de corrente foi alcançado em pH 9,0, sendo escolhido para estudos posteriores.

**Figura 43.** (A) Efeito do pH na resposta VOQ da oxidação de COC de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ , usando tampão BR de  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 6,0 a 12,0) e (B) intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e potencial de pico ( $E_p$ ) respectivos. Condições VOQ: potencial de degrau = 5 mV; frequência =  $25 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 50 mV.

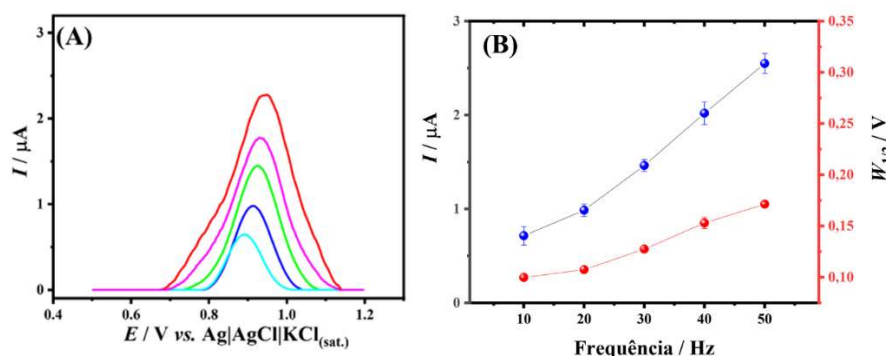


Fonte: Autor.

### 6.3.1. Otimização dos parâmetros de onda quadrada

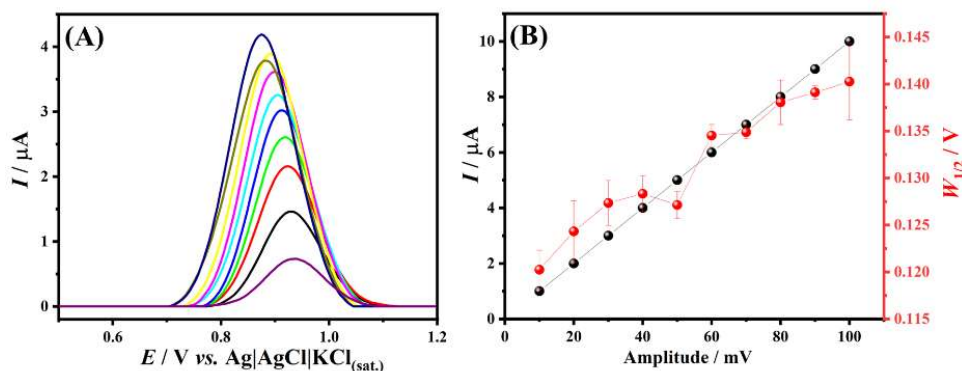
A detecção voltamétrica de onda quadrada foi selecionada para demonstrar a aplicabilidade do Babaçu CB/PLA impresso em 3D para determinação de cocaína. Nesse sentido, os parâmetros VOQ foram sistematicamente otimizados (teste univariado) com base na sensibilidade, na velocidade de análise e no formato do pico, usando  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  COC. As figuras 44 a 46 mostram os voltamogramas obtidos neste estudo. Os melhores resultados foram obtidos usando as seguintes condições: frequência =  $30 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV.

**Figura 44.** (A) Respostas VOQ para avaliar o efeito da frequência ( $10\text{--}50\text{ s}^{-1}$ ) na corrente de pico de  $40\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  COC e (B) a respectiva corrente de pico e  $W_{1/2}$  para cada valor de parâmetro estudado. Eletrodo de trabalho: Babaçu CB/PLA. Eletrólito de suporte: tampão BR  $0,12\text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $25\text{ s}^{-1}$ ; amplitude de pulso =  $25\text{ mV}$ .



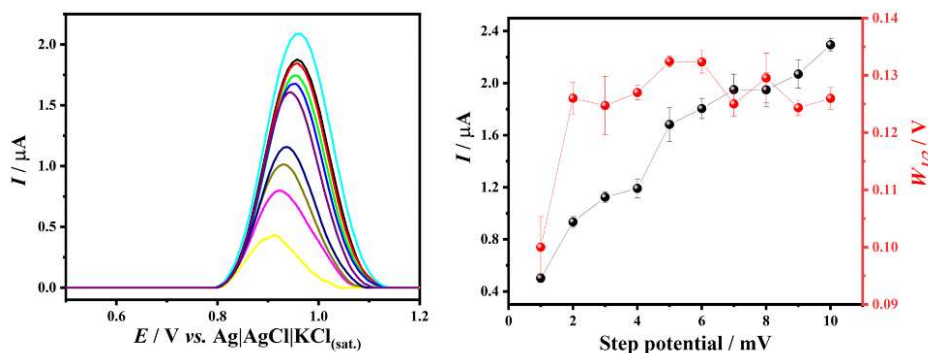
Fonte: Autor.

**Figura 45.** (A) Respostas VOQ para avaliar o efeito da amplitude ( $10\text{--}100\text{ mV}$ ) na corrente de pico de  $40\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  COC e (B) a respectiva corrente de pico e  $W_{1/2}$  para cada valor de parâmetro estudado. Eletrodo de trabalho: Babaçu CB/PLA. Eletrólito de suporte: tampão BR  $0,12\text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $25\text{ s}^{-1}$ ; potencial de passo =  $5\text{ mV}$ .



Fonte: Autor.

**Figura 46.** (A) Respostas VOQ para avaliar o efeito do potencial de degrau ( $1\text{--}10\text{ mV}$ ) na corrente de pico de  $40\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  COC e (B) a respectiva corrente de pico e  $W_{1/2}$  para cada valor de parâmetro estudado. Eletrodo de trabalho: Babaçu CB/PLA. Eletrólito de suporte: tampão BR  $0,12\text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $25\text{ s}^{-1}$ ; amplitude =  $25\text{ mV}$ .

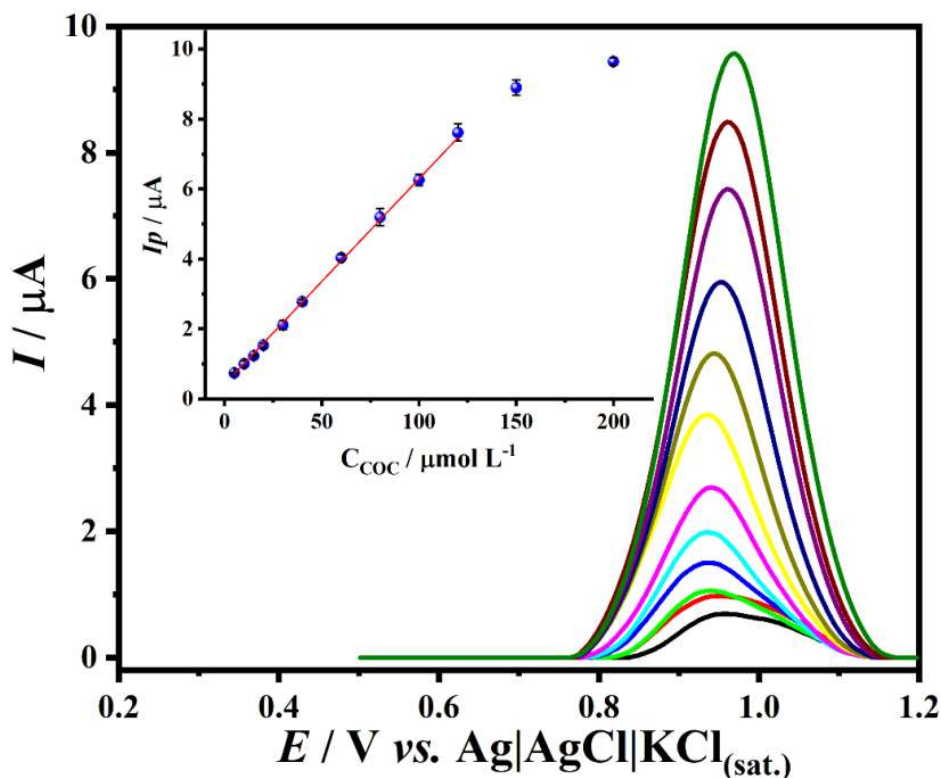


Fonte: Autor.

### 6.3.2. Curva de calibração

Sob condições otimizadas, o gráfico linear de calibração foi construído com uma concentração crescente de COC de 5 a 120  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 47). A tabela 9 resume os parâmetros analíticos (intervalo linear, limite de detecção (LD), valores de inclinação (sensibilidade), usando sensores Babaçu CB/PLA.

**Figura 47.** Resposta VOQ corrigida da linha de base registrada em concentrações crescentes de COC (5 a 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando eletrodo Babaçu CB/PLA com respectiva curva de calibração (inserir gráfico). Todos os experimentos foram realizados usando tampão BR 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH = 9,0) como eletrólito de suporte. Condições VOQ: frequência = 30  $\text{s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV.



Fonte: Autor.



**Tabela 9.** Parâmetros analíticos obtidos para detecção de COC, usando eletrodos de Babaçu CB/PLA impressos em 3D.

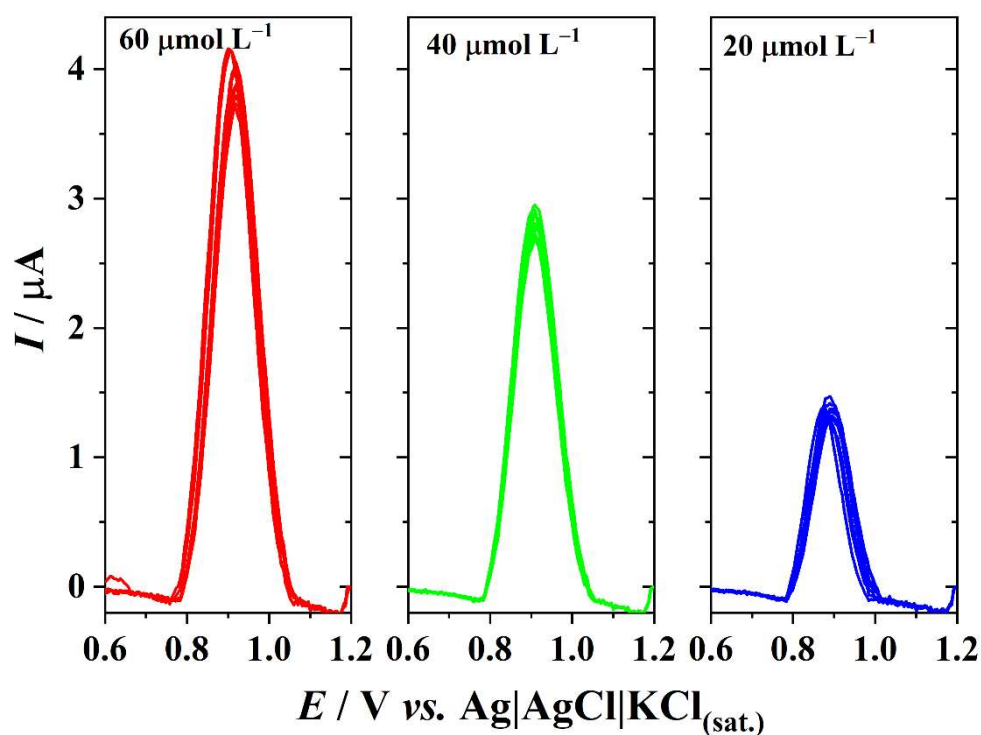
| Parâmetros Analíticos                                                           | Cocaína                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Linear range / $\mu\text{mol L}^{-1}$                                           | 5-120                                                     |
| R                                                                               | 0.997                                                     |
| Intercept / $\mu\text{mol L}^{-1}$                                              | 0,425 $\pm$ 0,021                                         |
| Slope / $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$                                     | 0,059 $\pm$ 0,009                                         |
| LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$                                                     | 1,2                                                       |
| DPR (intra-electrode, n=10; #20, ##40 and ###60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ )<br>/ % | 4,1 <sup>#</sup> / 3,1 <sup>##</sup> / 4,2 <sup>###</sup> |
| DPR (inter-electrode, 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ n = 3) / %                      | 2,1                                                       |

Fonte: Autor.

#### 6.4.Repetibilidade

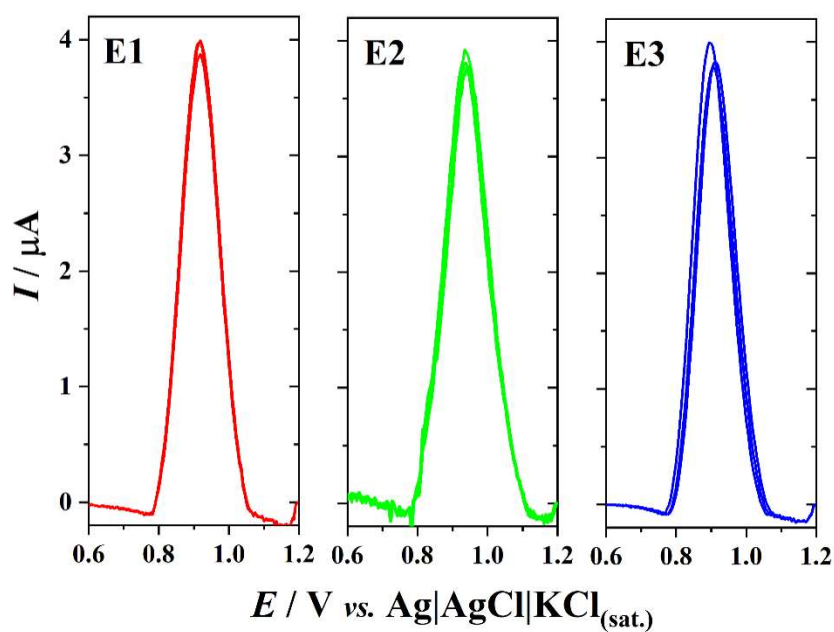
A precisão intraeletrodo do método foi estudada com medições consecutivas por VOQ (n = 10) na presença de 20, 40 e 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  COC na superfície do eletrodo Babaçu-CB/PLA (Figura 48). O valor do desvio padrão relativo < 4,2%, para ambos os níveis de concentração, atestou boa precisão deste método. Além disso, a precisão intereletrodo (n = 3) também foi avaliada e DPR de 2,1% (figura 49) foi alcançado, indicando uma boa precisão. O LD foi calculado seguindo a recomendação da IUPAC ( $3\sigma/s$ ), onde  $\sigma$  é o desvio padrão do coeficiente linear obtido através da curva analítica e s é a sensibilidade analítica da curva analítica (inclinação). Curiosamente, o valor LD obtido (LD = 1,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando o sensor Babaçu-CB/PLA é apropriado para detectar COC em amostras de matrizes diferentes. Por exemplo, Caslavskaja e Thormann encontraram concentrações de COC de 0,1 a 2,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em amostras de urina reais (CASLAVSKAJA; ALLEMANN; THORMANN, 1999).

**Figura 48.** Resposta VOQ corrigida da linha de base de medições sucessivas ( $n = 10$ ) na presença de (linha vermelha) 60, (linha verde) 40 e 20 (linha azul)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de COC e tampão BR 0,12  $\text{mol L}^{-1}$  (pH = 9,0). Condições VOQ: frequência =  $30 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV.



Fonte: Autor.

**Figura 49.** A resposta VOQ eletroquímica para 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  COC usando diferentes eletrodos ( $n = 3$ ) para avaliar a precisão intereletrodo. Condições VOQ: frequência =  $30 \text{ s}^{-1}$ ; amplitude = 30 mV; potencial de degrau = 5 mV.



Fonte: Autor.

### **6.5.Comparação com a literatura**

A seguir, uma comparação do sensor Babaçu CB/PLA com outros eletrodos relatados para determinar cocaína é mostrada na Tabela 10. Embora alguns trabalhos tenham relatado melhor desempenho analítico, eles envolveram etapas de modificação trabalhosas e caras. Rocha e colaboradores (ROCHA et al., 2021) usaram eletrodos impressos em 3D baseados em compósito grafeno-PLA para detectar cocaína em amostras de rua apreendidas, no entanto, o eletrodo Babaçu CB/PLA apresentou desempenho eletroquímico superior. Além disso, os autores usaram uma imersão em solvente orgânico tóxico (dimetilformamida) para aumentar a atividade eletroquímica do sensor impresso em 3D. Nosso trabalho empregou um polimento mecânico simples para detectar COC com um LD apropriado que permite sua determinação em amostras de rua apreendidas. Além disso, Asturias-Arribas et al. (2014) usaram um tratamento matemático de regressão de mínimos quadrados ordinários (OLS) para detectar cocaína na presença de alguns interferentes, incluindo paracetamol ou cafeína, o que pode ser difícil de ser realizado para análise no local e precisa de pessoal especializado (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014). A tecnologia de impressão 3D é uma maneira elegante de construir sensores mais ecológicos quando comparados a outros processos de fabricação subtrativa (ABDULHAMEED et al., 2019). Além disso, a produção de mistura térmica é uma abordagem interessante para produzir filamentos, uma vez que são usados apenas polímeros biodegradáveis (PLA) e um bio-óleo como plastificante, o que gera resíduos mínimos (zero) (CRAPNELL et al., 2023).

**Tabela 10.** Comparação dos parâmetros analíticos da determinação de cocaína entre eletrodos Babaçu CB/PLA e outros eletrodos relatados.

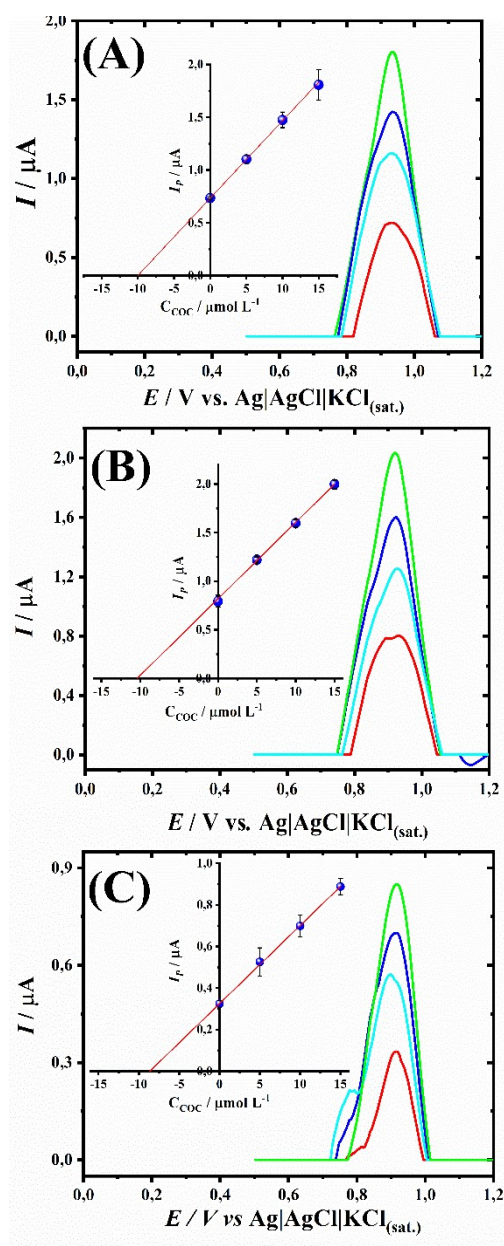
| <b>Eletrodo</b>          | <b>Técnica</b> | <b>Faixa<br/>linear /<br/><math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b> | <b>LD /<br/><math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b> | <b>Referências</b>                  |
|--------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>BDD</b>               | VOQ            | 20-98                                                           | 0,89                                              | (FREITAS et al., 2017)              |
| <b>CPE-MWNCT</b>         | VOQ            | 2,36-136                                                        | 0,57                                              | (DOS SANTOS CONCEIÇÃO et al., 2024) |
| <b>G-PLA</b>             | VOQ            | 20-100                                                          | 6,0                                               | (ROCHA et al., 2021)                |
| <b>MWNCTs-<br/>SPCEs</b> | VOQ-OLS        | 10-155                                                          | NR                                                | (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014)     |
| <b>MIP-SPE</b>           | VOQ            | 100-500                                                         | 50                                                | (FLOREA et al., 2019)               |
| <b>CPE-Co</b>            | VC             | 1-10                                                            | 0,24                                              | (SOARES CASTRO et al., 2021)        |
| <b>Babaçu CB/PLA</b>     | VOQ            | 5,0- 120,0                                                      | 1,2                                               | Autor                               |

Eletrodo: BDD- Diamante dopado com boro; CPE-MWNCT – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubo de carbono multicamadas G-PLA- Grafeno ácido polilático impresso em 3D; MWNCTs-SPCEs – Carbono serigrafado modificado com nanotubo de carbono multicamadas; MIP-SPE – Eletrodo impresso molecularmente; CPE-Co: Eletrodo de pasta de carbono modificado com cobalto. Técnica: VOQ – Voltametria de onda quadrada; VC- voltametria cíclica; VOQ-OLS – Voltametria de onda quadrada usando tratamento de regressão matemática de mínimos quadrados ordinários. NR – não relatado.

Fonte: Autor.

Os eletrodos Babaçu CB/PLA foram então utilizados para a determinação de cocaína em amostras de rua apreendidas (figura 50 e tabela 11), previamente analisadas por GC-FID (Botelho et al, 2014). Utilizando o método de adição padrão, valores de recuperação apropriados (88-102%) foram alcançados para todas as amostras avaliadas, atestando o ótimo desempenho dos eletrodos propostos.

**Figura 50.** Resposta VOQ corrigida para linha de base obtida para amostras de cocaína de rua apreendidas (linha **vermelha**) na presença de alguns interferentes **(A)** paracetamol, **(B)** cafeína e **(C)** fenacetina com um aumento das concentrações de COC após diluição simples em solução tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH = 9,0). As figuras inseridas representam o respectivo gráfico de calibração.



Fonte: Autor.

**Tabela 11.** Valores de recuperação para as amostras de COC/CAF, de COC/PAR e COC/FNT.

| Amostra | Fortificado / $\mu mol L^{-1}$ | Encontrado / $\mu mol L^{-1}$ | Recuperação / % |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| COC/CAF | 10,0                           | 10,3( $\pm 0,249$ )           | 103( $\pm 2$ )  |
| COC/PAR | 10,0                           | 10,1( $\pm 0,407$ )           | 101( $\pm 4$ )  |
| COC/FNT | 10,0                           | 8,8( $\pm 0,058$ )            | 88( $\pm 5$ )   |

Fonte: Autor.

## 7. CONCLUSÃO

Este trabalho desenvolveu e caracterizou dois materiais eletroquímicos, o eletrodo modificado (ECV/Amido/CBSP/CoPc) e o filamento condutivo (Babaçu-CB/PLA). No que diz respeito ao primeiro, ficou evidente que o carbon black Super P (CBSP) e o filme de amido melhoraram a sensibilidade e estabilidade do eletrodo para detecção de hidroxicloroquina prevenindo a passivação. Além disso, notou-se que o método proposto para o primeiro dispositivo apresentou custo baixo, boa linearidade na faixa de concentração 0,1–16  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com um  $r^2 = 0,998$ , e limites de detecção e quantificação de 0,015  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 0,052  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Obteve-se ainda, recuperações satisfatórias em amostras de água de estação de tratamento, água de torneira e em amostras de fármaco.

Para o segundo dispositivo composto por 30% CB, 60% PLA e 10% óleo de babaçu (plastificante biológico), o filamento permitiu impressão 3D a 240°C e superou eletrodos comerciais em desempenho eletroquímico. Aplicado na detecção de cocaína, obteve sensibilidade de 0,059  $\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$ , LD de 1,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e recuperações de 88–102% em amostras reais, no qual vale destacar seu potencial sustentável. Os objetivos foram plenamente alcançados, demonstrando a eficácia dos materiais desenvolvidos. Estudos futuros podem explorar outros plastificantes biológicos ou termoplásticos reciclados, alinhando-se à economia circular na eletroquímica.

## REFERÊNCIAS

ABDULHAMEED, O. et al. Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 168781401882288, 24 fev. 2019.

ADUMITRĂCHIOAIE, A. et al. Electrochemical Methods Based on Molecularly Imprinted Polymers for Drug Detection. A Review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 3, p. 2556–2576, mar. 2018.

AHMAD, R. et al. Deposition of nanomaterials: A crucial step in biosensor fabrication. **Materials Today Communications**, v. 17, p. 289–321, dez. 2018.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018.

ALKAHTANI, S. A. et al. Facile one pot sonochemical synthesis of layered nanostructure of ZnS NPs/rGO nanosheets for simultaneous analysis of daclatasvir and hydroxychloroquine. **Microchemical Journal**, v. 164, p. 105972, 1 maio 2021.

ALMEIDA, F. V.; GUIMARÃES, J. R.; JARDIM, W. F. Measuring the CO<sub>2</sub> flux at the air/water interface in lakes using flow injection analysis. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, n. 3, p. 317–321, 2001.

ALVES LOPES, I. et al. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, p. 115747, abr. 2020.

AN WONG, C. H.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. Thermally reduced graphenes exhibiting a close relationship to amorphous carbon. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4972, 2012.

ARANTES, I. V. S. et al. Additive Manufacturing of a Portable Electrochemical Sensor with a Recycled Conductive Filament for the Detection of Atropine in Spiked Drink Samples. **ACS Applied Engineering Materials**, v. 1, n. 9, p. 2397–2406, 22 set. 2023a.

ARANTES, I. V. S. et al. Mixed Graphite/Carbon Black Recycled PLA Conductive Additive Manufacturing Filament for the Electrochemical Detection of Oxalate. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 40, p. 15086–15093, 10 out. 2023b.

ARGUELHO, M. L. P. M.; ANDRADE, J. F.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical study of hydroxychloroquine and its determination in plaquenil by differential pulse voltammetry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 32, n. 2, p. 269–275, 1 jun. 2003.

ASTURIAS-ARRIBAS, L. et al. Sensitive and selective cocaine electrochemical detection using disposable sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 834, p. 30–36, jun. 2014.

BAIG, N.; SALEH, T. A. Electrodes modified with 3D graphene composites: a review on methods for preparation, properties and sensing applications. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 6, p. 283, 7 jun. 2018.

BARANWAL, J. et al. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. **Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022.

BARD ALLEN, J.; FAULKNER LARRY, R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Wiley New York, , 2001.

BAUER, B. A.; KNORR, D. Electrical conductivity: a new tool for the determination of high hydrostatic pressure-induced starch gelatinisation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 5, n. 4, p. 437–442, dez. 2004.

BAUER, L. C. et al. Physicochemical and thermal characterization of babassu oils (*Orbignya phalerata* Mart.) obtained by different extraction methods. **Food Research International**, v. 137, p. 109474, nov. 2020.

BEN-ZVI, I. et al. Hydroxychloroquine: From Malaria to Autoimmunity. **Clinical Reviews in Allergy & Immunology**, v. 42, n. 2, p. 145–153, 8 abr. 2012.



BERTOLINI, A. **Starches: characterization, properties, and applications**. [s.l.] CRC Press, 2009.

BILGE, S. et al. Recent advances in electrochemical sensing of cocaine: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 157, p. 116768, dez. 2022.

BILLINGS, A. et al. Plasticisers in the terrestrial environment: sources, occurrence and fate. **Environmental Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 111–130, 30 jul. 2021.

BORGES, L. A. et al. Babassu Mesocarp: A Sustainable Source for Obtaining Starch and New Products. **Starch - Stärke**, v. 75, n. 7–8, 27 jul. 2023.

BOTELHO, É. D. et al. Chemical Profiling of Cocaine Seized by Brazilian Federal Police in 2009-2012: Major Components. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2014.

BOUMYA, W. et al. Chemically modified carbon-based electrodes for the determination of paracetamol in drugs and biological samples. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 11, n. 2, p. 138–154, abr. 2021.

CAMARGO, J. R. et al. Electrochemical biosensor made with tyrosinase immobilized in a matrix of nanodiamonds and potato starch for detecting phenolic compounds. **Analytica Chimica Acta**, v. 1034, p. 137–143, nov. 2018.

CARDOSO, R. M. et al. 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 307, p. 127621, mar. 2020a.

CARDOSO, R. M. et al. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1118, p. 73–91, jun. 2020b.

CARVALHO, M. S. et al. Additively manufactured electrodes for the electrochemical detection of hydroxychloroquine. **Talanta**, v. 250, p. 123727, 2022.

CASLAVSKA, J.; ALLEMANN, D.; THORMANN, W. Analysis of urinary drugs of abuse by a multianalyte capillary electrophoretic immunoassay. **Journal of Chromatography A**, v. 838, n. 1–2, p. 197–211, abr. 1999.

CHAIYO, S. et al. Non-enzymatic electrochemical detection of glucose with a disposable paper-based sensor using a cobalt phthalocyanine–ionic liquid–graphene composite. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 102, p. 113–120, abr. 2018.

CHAN, Y. Y. et al. Assessments of Surface Coverage after Nanomaterials are Drop Cast onto Electrodes for Electroanalytical Applications. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 7, p. 1003–1009, 15 jul. 2015.

CHILLAWAR, R. R.; TADI, K. K.; MOTGHARE, R. V. Voltammetric techniques at chemically modified electrodes. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 399–418, 21 abr. 2015.

CHOWDHURY, Z. Z. et al. A review on electrochemically modified carbon nanotubes (CNTs) membrane for desalination and purification of water. **Materials Research Express**, v. 5, n. 10, p. 102001, 24 ago. 2018.

CINELLI, B. A. et al. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the context of biorefinery. **Fuel**, v. 124, p. 41–48, maio 2014.

CRAPNELL, R. D. et al. Additive manufacturing electrochemistry: An overview of producing bespoke conductive additive manufacturing filaments. **Materials Today**, v. 71, p. 73–90, dez. 2023.

CRAPNELL, R. D. et al. Multi-walled carbon nanotubes/carbon black/rPLA for high-performance conductive additive manufacturing filament and the simultaneous detection of acetaminophen and phenylephrine. **Microchimica Acta**, v. 191, n. 2, p. 96, 15 fev. 2024.

DE ARAÚJO, D. M. et al. **Green Composite Sensor for Monitoring Hydroxychloroquine in Different Water Matrix**. **Materials**, 2021.

DE OLIVEIRA, R. A. D. et al. Storage, oil quality and cryopreservation of babassu palm seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 332–339, nov. 2016.

DE OLIVEIRA S. SILVA, J. et al. A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples. **Electroanalysis**, v. 33, n. 10, p. 2152–2160, 2021a.

DE OLIVEIRA S. SILVA, J. et al. A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples. **Electroanalysis**, v. 33, n. 10, p. 2152–2160, 1 out. 2021b.

DE RYCKE, E. et al. Recent developments in electrochemical detection of illicit drugs in diverse matrices. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 169, p. 112579, dez. 2020.

DEBNATH, N. et al. Improved dispersion of carbon black in ABS/PANI blend through its acid functionalization and addition of nanoclay, thereby enhancing mechanical and thermal properties. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 9, p. 4759–4772, 15 set. 2020.

DEKANSKI, A. et al. Glassy carbon electrodes. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1195–1205, jul. 2001.

DELLA PELLE, F. et al. Nano carbon black-based screen printed sensor for carbofuran, isoprocab, carbaryl and fenobucarb detection: application to grain samples. **Talanta**, v. 186, p. 389–396, ago. 2018.

DEMIR, E.; SILAH, H.; USLU, B. Phthalocyanine Modified Electrodes in Electrochemical Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 425–461, 17 fev. 2022.

DEROCO, P. B. et al. Square-wave voltammetric determination of hydroxychloroquine in pharmaceutical and synthetic urine samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 19–23, 1 abr. 2014.

DEROCO, P. B. et al. Carbon black supported Au–Pd core-shell nanoparticles within a dihexadecylphosphate film for the development of hydrazine electrochemical sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 256, p. 535–542, mar. 2018.

DEVI, N. et al. Recent development of graphene-based composite for multifunctional applications: energy, environmental and biomedical sciences. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 49, n. 1, p. 72–140, 2 jan. 2024.

DILGIN, D. G. et al. Simple, sensitive, and cost-effective voltammetric determination of salbutamol at a pencil graphite electrode modified with Nafion and functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 155, n. 2, p. 143–153, 18 fev. 2024.

DONNET, J.-B. **Carbon black: science and technology**. [s.l.] Routledge, 2018.

DOS SANTOS CONCEIÇÃO, N. et al. Development of an electroanalytical methodology for the identification and quantification of cocaine in samples seized using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Microchemical Journal**, v. 201, p. 110723, jun. 2024.

DZOGBEWU, T. C. et al. Additive manufacturing towards product production: a bibliometric analysis. **Manufacturing Review**, v. 9, p. 1, 11 jan. 2022.

EDWARDS, G. A.; BERGREN, A. J.; PORTER, M. D. Chemically Modified Electrodes. Em: **Handbook of Electrochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2007. p. 295–327.

EL MHAMMEDI, M. A. et al. Current Trends in Analytical Methods for the Determination of Hydroxychloroquine and Its Application as Treatment for COVID-19. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 46, p. 14602–14612, 11 dez. 2020.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 13 fev. 2018.

FATIBELLO-FILHO, O. et al. **Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos**. [s.l.] EdUFSCar, 2022.

FEIER, B. et al. Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste waters. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 1–11, out. 2018.

FERRARI, R. A.; SOLER, M. P. Obtention and characterization of coconut babassu derivatives. **Scientia Agricola**, v. 72, n. 4, p. 291–296, ago. 2015.

FLOREA, A. et al. Electrochemical sensing of cocaine in real samples based on electrodeposited biomimetic affinity ligands. **The Analyst**, v. 144, n. 15, p. 4639–4646, 2019.

FOSTER, C. W. et al. **Cobalt Phthalocyanine Modified Electrodes Utilised in Electroanalysis: Nano-Structured Modified Electrodes vs. Bulk Modified Screen-Printed Electrodes**. **Sensors**, 2014.

FOSTER, C. W. et al. Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122343, fev. 2020.

FREITAS, J. M. et al. A portable electrochemical method for cocaine quantification and rapid screening of common adulterants in seized samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p. 557–565, maio 2017.

FURLAN, L.; CARAMELLI, B. The regrettable story of the “Covid Kit” and the “Early Treatment of Covid-19” in Brazil. **The Lancet Regional Health - Americas**, v. 4, p. 100089, dez. 2021.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 532–538, mar. 2009.

GAO, R. et al. Enhancement of gelatinization on electrochemical performance of corn starch-based porous carbon as electrode material in supercapacitors. **Diamond and Related Materials**, v. 141, p. 110598, jan. 2024.

GAOLATLHE, L. et al. Voltammetric responses of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinels supported on MOF-derived carbons: Effects of porous volume on dopamine diffusion processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 872, p. 113863, set. 2020.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

GHOREISHI, S. M. et al. Electrochemical study of a self-assembled monolayer of N,N'-bis[(E)-(1-pyridyl) methylidene]-1,3-propanediamine formed on glassy carbon electrode: preparation, characterization and application. **Analytical Methods**, v. 5, n. 23, p. 6727–6733, 7 nov. 2013.

GHOREISHI, S. M. et al. Multiwall carbon nanotube-modified electrode as a nanosensor for electrochemical studies and stripping voltammetric determination of an antimalarial drug. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14407–14415, 28 jan. 2015.

GIURCO, D. et al. Circular Economy: Questions for Responsible Minerals, Additive Manufacturing and Recycling of Metals. **Resources**, v. 3, n. 2, p. 432–453, 6 maio 2014.

GNANASEKARAN, K. et al. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 21–28, dez. 2017.

GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. [s.l.] VCH New York, 1993. v. 43

GUO, J. et al. Conductivity and mechanical properties of carbon black-reinforced poly(lactic acid) (PLA/CB) composites. **Iranian Polymer Journal**, v. 30, n. 12, p. 1251–1262, 25 dez. 2021.

GUTERRES SILVA, L. R. et al. 3D electrochemical device obtained by additive manufacturing for sequential determination of paraquat and carbendazim in food samples. **Food Chemistry**, v. 406, p. 135038, abr. 2023.

HAHLADAKIS, J. N.; IACOVIDOU, E.; GERASSIMIDOU, S. Plastic waste in a circular economy. Em: **Plastic Waste and Recycling**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 481–512.

HINDERMANN-BISCHOFF, M.; EHRBURGER-DOLLE, F. Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 375–382, mar. 2001.

HUDSON DA SILVA SOUZA, I. et al. Babassu Oil ( *Orbynia phalerata* ), an Artisanal Product: Process Optimization of Seed Roasting on Yield, Phenolic Compounds, and Antioxidant Capacity. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 123, n. 2, 21 fev. 2021.

JACKSON, F. L.; LONGENECKER, H. E. The fatty acids and glycerides of babassu oil. **Oil & Soap**, v. 21, n. 3, p. 73–75, mar. 1944.

JEROMIYAS, N. et al. Anti-poisoning electrode for real-time in-situ monitoring of hydrogen sulfide release. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 326, p. 128844, jan. 2021.

JIA, P. et al. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1303, 24 nov. 2018.

JIANG, B. et al. Highly sensitive electrochemical detection of cocaine on graphene/AuNP modified electrode via catalytic redox-recycling amplification. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 32, n. 1, p. 305–308, fev. 2012.

JIANG, S. et al. Investigation of Cobalt Phthalocyanine at the Solid/Liquid Interface by Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 15, p. 9852–9859, 18 abr. 2019.

JOOSTEN, F.; PARRILLA, M.; DE WAEL, K. **Electrochemical Detection of Cocaine in Authentic Oral Fluid**. The 2nd International Electronic Conference on Biosensors. **Anais...**Basel Switzerland: MDPI, 15 fev. 2022.

JOVIČIĆ, M. et al. Effects of recycled carbon black generated from waste rubber on the curing process and properties of new natural rubber composites. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 5, p. 5047–5069, 14 maio 2023.

KAYA, S. I. et al. Chemically Modified Electrodes in Electrochemical Drug Analysis. **Current Pharmaceutical Analysis**, v. 16, n. 6, p. 641–660, 1 jul. 2020.

KHALED, N. I.; SANTHIYA, D. Multifunctional poly(allylamine hydrochloride)/bioactive glass layer by layer surface coating on magnesium alloy for biomedical applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 186, p. 108059, jan. 2024.

KHOABI, A. et al. Design and evaluation of a highly sensitive nanostructure-based surface modification of glassy carbon electrode for electrochemical studies of hydroxychloroquine in the presence of acetaminophen. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 123, p. 648–656, 1 nov. 2014.

KLAHN, C.; LEUTENECKER, B.; MEBOLDT, M. Design Strategies for the Process of Additive Manufacturing. **Procedia CIRP**, v. 36, p. 230–235, 2015.

KOKULNATHAN, T. et al. Structural growth of zinc oxide nanograins on carbon cloth as flexible electrochemical platform for hydroxychloroquine detection. **Chemosphere**, v. 312, p. 137186, jan. 2023.

KUNPATEE, K. et al. A highly sensitive fenobucarb electrochemical sensor based on graphene nanoribbons-ionic liquid-cobalt phthalocyanine composites modified on screen-printed carbon electrode coupled with a flow injection analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 855, p. 113630, dez. 2019.

LAPACHINSKE, S. F. et al. Analysis of cocaine and its adulterants in drugs for international trafficking seized by the Brazilian Federal Police. **Forensic Science International**, v. 247, p. 48–53, fev. 2015.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch Nanoparticles: A Review. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 5, p. 1139–1153, 10 maio 2010.



LI, X. et al. Conducting polymers in environmental analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 163–179, out. 2012.

LIBERATO, P. et al. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA ESTIMATIVA DE pKa POR MÉTODO VOLTAMÉTRICO. **Química Nova**, 2020.

LIMA, H. R. S. et al. Blend films based on biopolymers extracted from babassu mesocarp (*Orbignya phalerata*) for the electrochemical detection of methotrexate antineoplastic drug. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 11, p. 3153–3164, 25 nov. 2019.

LIMA, R. C. et al. Bioactive compounds and benefits of by-products of Amazon babassu oil production: potential for dietary supplement, biomedical and food applications. **Food & Function**, 2024.

LO, T. W. B.; ALDOUS, L.; COMPTON, R. G. The use of nano-carbon as an alternative to multi-walled carbon nanotubes in modified electrodes for adsorptive stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 361–368, fev. 2012.

LOHUMI, S. et al. Improving Sensitivity in Raman Imaging for Thin Layered and Powdered Food Analysis Utilizing a Reflection Mirror. **Sensors**, v. 19, n. 12, p. 2698, 15 jun. 2019.

M. F. AMARAL, E. et al. Electrochemical Sensors and Biosensors: Their Basic Working Principles and Some Applications. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 3, p. 519–535, 2023.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47–55, abr. 2016.

MATER MAHNASHI, H. et al. Simultaneous electrochemical detection of azithromycin and hydroxychloroquine based on VS2 QDs embedded N, S @graphene aerogel/cCNTs 3D nanostructure. **Microchemical Journal**, v. 163, p. 105925, abr. 2021a.

MATER MAHNASHI, H. et al. Simultaneous electrochemical detection of azithromycin and hydroxychloroquine based on VS<sub>2</sub> QDs embedded N, S @graphene aerogel/cCNTs 3D nanostructure. **Microchemical Journal**, v. 163, p. 105925, 1 abr. 2021b.

MAZZARACCHIO, V. et al. Inside the different types of carbon black as nanomodifiers for screen-printed electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 317, p. 673–683, set. 2019.

MEDALIA, A. I.; HECKMAN, F. A. Morphology of aggregates—II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy. **Carbon**, v. 7, n. 5, p. 567–582, out. 1969.

MEDEIROS DE ARAÚJO, D. et al. **Achieving Electrochemical-Sustainable-Based Solutions for Monitoring and Treating Hydroxychloroquine in Real Water Matrix.** **Applied Sciences** , 2022.

MELO, E. et al. First Study on the Oxidative Stability and Elemental Analysis of Babassu (*Attalea speciosa*) Edible Oil Produced in Brazil Using a Domestic Extraction Machine. **Molecules**, v. 24, n. 23, p. 4235, 21 nov. 2019.

MIRCESKI, V. et al. Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress. **Electroanalysis**, v. 25, n. 11, p. 2411–2422, 31 nov. 2013.

MONSEF, R.; SALAVATI-NIASARI, M. Electrochemical sensor based on a chitosan-molybdenum vanadate nanocomposite for detection of hydroxychloroquine in biological samples. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 613, p. 1–14, maio 2022a.

MONSEF, R.; SALAVATI-NIASARI, M. Electrochemical sensor based on a chitosan-molybdenum vanadate nanocomposite for detection of hydroxychloroquine in biological samples. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 613, p. 1–14, 1 maio 2022b.

MOUCHREK, CHARBEL. N. et al. Electrochemical sensing of cysteine using a novel carbon black and cobalt phthalocyanine composite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 950, p. 117902, dez. 2023.

MROWIEC, B. Plastics in the circular economy (CE). **Environmental Protection and Natural Resources**, v. 29, n. 4, p. 16–19, 31 dez. 2018.

NEGI, S.; DHIMAN, S.; SHARMA, R. K. Basics, applications and future of additive manufacturing technologies: A review. **Journal of Manufacturing Technology Research**, v. 5, n. 1/2, p. 75, 2013.

NEWMAN, S. T. et al. Process planning for additive and subtractive manufacturing technologies. **CIRP Annals**, v. 64, n. 1, p. 467–470, 2015.

NICOLODI, C. et al. Headspace solid-phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry qualitative screening method for active compounds, adulterants and impurities in ecstasy tablets seized in Northern Santa Catarina State, Brazil. **Forensic Science International**, v. 355, p. 111932, fev. 2024.

OLEJNIK, P. et al. Nanoforest: Polyaniline Nanotubes Modified with Carbon Nano-Onions as a Nanocomposite Material for Easy-to-Miniaturize High-Performance Solid-State Supercapacitors. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1408, 19 dez. 2018.

ORZARI, L. O.; SANTOS, F. A.; JANEGITZ, B. C. Manioc starch thin film as support of reduced graphene oxide: A novel architecture for electrochemical sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 823, p. 350–358, ago. 2018.

PANWAR, V. et al. Organic inorganic hybrid cobalt phthalocyanine/polyaniline as efficient catalyst for aerobic oxidation of alcohols in liquid phase. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 25, p. 3948–3953, jun. 2015.

PING, J. et al. The use of the platinum electrode coated with ultrathin poly(allylamine hydrochloride)/Nafion films for selective detection of hydrogen peroxide. **Ionics**, v. 17, n. 5, p. 443–449, 27 jun. 2011.

PORTO, L. S. et al. Electrochemical Sensor Based on Multi-walled Carbon Nanotubes and Cobalt Phthalocyanine Composite for Pyridoxine Determination. **Electroanalysis**, v. 31, n. 5, p. 820–828, 6 maio 2019.

POWER, A. C. et al. Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: a review. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 1, p. 19–41, 23 fev. 2018.

RASHEED, M. et al. Morphology, Structural, Thermal, and Tensile Properties of Bamboo Microcrystalline Cellulose/Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Composites. **Polymers**, v. 13, n. 3, p. 465, 1 fev. 2021.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Chapter 5 Starch Gelatinization. Em: [s.l: s.n.]. p. 221–268.

ROCHA, D. P. et al. Electrochemically Reduced Graphene Oxide for Forensic Electrochemistry: Detection of Cocaine and its Adulterants Paracetamol, Caffeine and Levamisole. **Electroanalysis**, v. 29, n. 11, p. 2418–2422, 12 nov. 2017.

ROCHA, D. P. et al. Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols. **Electrochemical Science Advances**, v. 2, n. 5, 8 out. 2022.

ROCHA, R. G. et al. Production of 3D-printed disposable electrochemical sensors for glucose detection using a conductive filament modified with nickel microparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 1132, p. 1–9, out. 2020.

ROCHA, R. G. et al. 3D-printing for forensic chemistry: voltammetric determination of cocaine on additively manufactured graphene–polylactic acid electrodes. **Analytical Methods**, v. 13, n. 15, p. 1788–1794, 2021.

RODRIGUES SOUSA, H. et al. Innovative hydrogels made from babassu mesocarp for technological application in agriculture. **Journal of Molecular Liquids**, v. 376, p. 121463, abr. 2023.

ROSCHLI, A. et al. Designing for Big Area Additive Manufacturing. **Additive Manufacturing**, v. 25, p. 275–285, jan. 2019.

ROSSEN, L. M. et al. *Notes from the Field*: Update on Excess Deaths Associated with the COVID-19 Pandemic — United States, January 26, 2020–February 27, 2021. **MMWR. Morbidity and Mortality Weekly Report**, v. 70, n. 15, p. 570–571, 16 abr. 2021.

SAKTHI PRIYA, T. et al. Boosting the Electrochemical Detection Response Toward Hydroxychloroquine via Tungsten Trioxide Nanorods/Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Nanocomposite. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 12, p. 18670–18679, 23 dez. 2022.

SANDIFER, C. J. R. Electroanalytical Techniques. Em: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [s.l.] Wiley, 2015. p. 1–25.

SANTOS, A. C. et al. Organização supramolecular da ftalocianina de cobalto(II) e seu efeito na oxidação do aminoácido cisteína. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 539–546, 2010.

SANTOS-NETO, D. R. et al. Highly sensitive voltammetric determination of hydrochlorothiazide using a glassy carbon electrode modified with Super P carbon black nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 16, n. 36, p. 6271–6278, 2024.

SANTOS-PINTO, C. D. B.; MIRANDA, E. S.; OSORIO-DE-CASTRO, C. G. S. O “kit-covid” e o Programa Farmácia Popular do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, n. 2, 2021.

SARAVANAN, M.; GANESAN, M.; AMBALAVANAN, S. An in situ generated carbon as integrated conductive additive for hierarchical negative plate of lead-acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 251, p. 20–29, abr. 2014.

SCHROEDER, R. L.; GERBER, J. P. Chloroquine and hydroxychloroquine binding to melanin: Some possible consequences for pathologies. **Toxicology Reports**, v. 1, p. 963–968, 2014.

SHERLIN V, A. et al. Construction of ANbO<sub>3</sub> (A= Na, K)/f-carbon nanofiber composite: Rapid and real-time electrochemical detection of hydroxychloroquine in environmental samples. **Environmental Research**, v. 215, p. 114232, 2022.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 74–82, jan. 2009.

SILVA FERREIRA, B.; PEREIRA FAZA, L.; LE HYARIC, M. A Comparison of the Physicochemical Properties and Fatty Acid Composition of Indaiá ( *Attalea dubia* ) and Babassu ( *Orbignya phalerata* ) Oils. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1–4, 2012.

SILVA, J. P. C. et al. A high sensitivity adsorptive-electrochemical method for rapid and portable determination of hydroxychloroquine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 12 ago. 2024.

SILVA, T. A. et al. Electrochemical Biosensors Based on Nanostructured Carbon Black: A Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1–14, 2017a.

SILVA, T. A. et al. Electrochemical Biosensors Based on Nanostructured Carbon Black: A Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 22 nov. 2017b.

SILVERI, F. et al. Carbon Black Functionalized with Naturally Occurring Compounds in Water Phase for Electrochemical Sensing of Antioxidant Compounds. **Antioxidants**, v. 11, n. 10, p. 2008, 11 out. 2022.

SIQUEIRA, G. P. et al. A novel 3D-printed graphite/polylactic acid sensor for the electrochemical determination of 2,4,6-trinitrotoluene residues in environmental waters. **Chemosphere**, v. 340, p. 139796, nov. 2023.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. **Fundamentos de química analítica. Volumen 2**. [s.l.] Reverté, 2020.

SOARES CASTRO, A. et al. Fe(II), Ni(II), Cu(II), and Co(II) salen Schiff base complexes: Proposal for a voltammetric sensor to analyze cocaine hydrochloride and its interferences. **Forensic Chemistry**, v. 25, p. 100347, ago. 2021.

SOUZA, M. DE F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, abr. 1997.

SOUZA, M. H. S. L. et al. Ethnopharmacological use of babassu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133, n. 1, p. 1–5, jan. 2011.

SYBERG, K. et al. Regulation of plastic from a circular economy perspective. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 29, p. 100462, jun. 2021.

TAIB, N.-A. A. B. et al. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 2, p. 1179–1213, 6 fev. 2023.

TAMANINI, F. et al. Starch-based orodispersible film for diclofenac release. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 59, 2023.

TEIXEIRA, M. A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 857–864, set. 2008.

TOMCZYK, D.; SELIGER, P. Modification of Glassy Carbon Electrodes with Complexes of Manganese(II) with Some Phenanthroline Derivatives Immobilized in Nafion Layer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 4, p. 2348, 16 fev. 2024.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Historic day in the campaign to beat plastic pollution: Nations commit to develop a legally binding agreement.**

VELOSO, W. B. et al. 3D-printed sensor decorated with nanomaterials by CO<sub>2</sub> laser ablation and electrochemical treatment for non-enzymatic tyrosine detection. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 2, p. 63, 21 fev. 2023.

VICENTINI, F. C. et al. Nanostructured carbon black for simultaneous sensing in biological fluids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 227, p. 610–618, maio 2016.

VICENTINI, F. C. et al. Starch-Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **Biomedical Materials & Devices**, v. 1, n. 1, p. 319–338, 22 mar. 2023.

VICENTINI, F. C.; SILVA, T. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Carbon black electrodes applied in electroanalysis. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 43, p. 101415, fev. 2024.

VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, mar. 2011.

VOIRY, D. et al. Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. **ACS Nano**, v. 12, n. 10, p. 9635–9638, 23 out. 2018.

WANG, L.-F.; RHIM, J.-W.; HONG, S.-I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 454–461, maio 2016.

WANG, M. et al. Carbon Black. Em: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [s.l.] Wiley, 2003.

WANG, M. et al. CO<sub>2</sub> electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 3602, 9 ago. 2019.

WANG, Y. et al. Electrochemical Sensors for Clinic Analysis. **Sensors**, v. 8, n. 4, p. 2043–2081, 27 mar. 2008.

WIBERG, A.; PERSSON, J.; ÖLVANDER, J. Design for additive manufacturing – a review of available design methods and software. **Rapid Prototyping Journal**, v. 25, n. 6, p. 1080–1094, 8 jul. 2019.



WRING, S. A. et al. Development of screen-printed carbon electrodes, chemically modified with cobalt phthalocyanine, for electrochemical sensor applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 231, p. 203–212, 1990.

WYANTUTI, S. et al. Carbon-Based Electrode Application for Determination and Differentiation of Chromium Ion Species Using Voltammetric Method. Em: **Voltammetry**. [s.l.] IntechOpen, 2019. p. 91.

XIE, F. Natural polymer starch-based materials for flexible electronic sensor development: A review of recent progress. **Carbohydrate Polymers**, v. 337, p. 122116, ago. 2024.

YANG, J.-H. et al. Cobalt Phthalocyanine–Graphene Oxide Nanocomposite: Complicated Mutual Electronic Interaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 8, p. 3785–3788, 28 fev. 2013.

YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 5 jun. 2010.

ZACCA, J. J. et al. Brazilian Federal Police drug chemical profiling — The PeQui Project. **Science & Justice**, v. 54, n. 4, p. 300–306, jul. 2014.

ZANFROGNINI, B.; PIGANI, L.; ZANARDI, C. Recent advances in the direct electrochemical detection of drugs of abuse. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 11–12, p. 2603–2616, 4 nov. 2020.

ZEN, J.; SENTHIL KUMAR, A.; TSAI, D. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry. **Electroanalysis**, v. 15, n. 13, p. 1073–1087, 25 ago. 2003.

ZHU, L. et al. Solid-phase synthesis and catalytic sweetening performance of sulfonated cobalt phthalocyanine from sulfonated phthalic anhydride mixture. **New J. Chem.**, v. 38, n. 2, p. 663–668, 2014.

ZOU, J. et al. A novel electrochemical chiral interface based on the synergistic effect of polysaccharides for the recognition of tyrosine enantiomers. **Talanta**, v. 195, p. 628–637, abr. 2019.

ZOUBIR, J. et al. Electrochemical sensor based on a ZnO-doped graphitized carbon for the electrocatalytic detection of the antibiotic hydroxychloroquine. Application: tap water and human urine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 53, n. 6, p. 1279–1294, 7 jun. 2023.