

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Raylla Santos Oliveira

**Desenvolvimento de dispositivos de baixo custo impressos em 3D para o
monitoramento voltamétrico do herbicida diuron em amostras de bebidas e água**

Juiz de Fora

2025

Raylla Santos Oliveira

Desenvolvimento de dispositivos de baixo custo impressos em 3D para o monitoramento voltamétrico do herbicida diuron em amostras de bebidas e água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Renato Camargo Matos

Coorientador: Prof. Dr. Thalles Pedrosa Lisboa

Juiz de Fora

2025

Raylla Santos Oliveira

Desenvolvimento de dispositivos de baixo custo impressos em 3D para o monitoramento voltamétrico do herbicida diuron em amostras de bebidas e água

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Camargo Matos - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Thalles Pedrosa Lisboa - Coorientador
Universidade Federal de Grande Dourados

Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Pollyana Souza Castro
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Juiz de Fora, 10/02/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Renato Camargo Matos, Professor(a)**, em 26/02/2025, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thalles Pedrosa Lisboa, Usuário Externo**, em 26/02/2025, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pollyana Souza Castro, Usuário Externo**, em 26/02/2025, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Campos Janegitz, Usuário Externo**, em 26/02/2025, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2239089** e o código CRC **FB36826A**.

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos Oliveira, Raylla .

Desenvolvimento de dispositivos de baixo custo impressos em 3D para o monitoramento voltamétrico do herbicida diuron em amostras de bebidas e água / Raylla Santos Oliveira. -- 2025.

108 f.

Orientador: Renato Camargo Matos

Coorientador: Thalles Pedrosa Lisboa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

1. Sustentabilidade. 2. Manufatura aditiva. 3. Diuron. 4. Eletrodo modificado. 5. MOFs. I. Camargo Matos, Renato, orient. II. Pedrosa Lisboa, Thalles, coorient. III. Título.

Dedico este trabalho a minha mãe, avó e tia, que me apoiam e motivam incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe que sempre fez de tudo para que eu chegasse até aqui e é a principal responsável por isso. Nunca vão existir palavras para descrever a gratidão que sinto por ela.

Agradeço a minha avó por ser sempre meu apoio emocional e ter me ensinado a ser uma pessoa empática e resiliente.

Agradeço a minha tia por me inspirar e por ter me mostrado a importância da educação na nossa vida.

Agradeço ao meu namorado José que esteve ao meu lado durante todo esse processo e sempre me apoiou e acreditou em mim.

Agradeço ao meu amigo André que foi um grande motivador ao início de toda essa trajetória e que foi capaz de me fazer enxergar do que sou capaz.

Agradeço ao meu orientador Renato por todo o suporte nesse processo, correções, motivações e conselhos, não só que me ajudaram nesse trabalho, mas conselhos que levarei para vida.

Agradeço ao meu coorientador Thalles por ter me ajudado de muitas maneiras no desenvolvimento desse trabalho, além de desempenhar um grande papel na minha formação como cientista.

Agradeço a todos os meus colegas do grupo NUPIS pela parceria durante todo esse tempo.

Agradeço a todos os meus amigos de Ipatinga e Juiz de Fora que sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço por fim, as agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG por todo o suporte financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de baixo custo, produzidos por impressão 3D a partir de materiais reciclados, com aplicação na determinação do herbicida diuron (DIU) em diferentes matrizes. Os eletrodos foram construídos utilizando material compósito condutivo contendo grafite e polímero reciclado, o acrilonitrila butadieno estireno (ABS), de acordo com os princípios da sustentabilidade, da química verde e da economia circular. A otimização da composição dos eletrodos permitiu obter dispositivos com elevada sensibilidade e seletividade. Além disso, foi realizada uma modificação com a incorporação de estruturas metalo-orgânicas (MOFs) e nanopartículas de ouro, visando aprimorar a resposta eletroanalítica. Os sensores foram aplicados em métodos voltamétricos e amperométricos para a determinação do DIU. O eletrodo 3D-CPE foi empregado na análise de amostras de *garapa* e cachaça por voltametria de onda quadrada (VOQ), com faixas lineares entre 0,25–2,5 e 5–20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção (LD) de 0,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$, além da análise de amostras de cachaça por injeção em fluxo com detecção amperométrica (FIA-AMP), com faixa linear entre 10–50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LD de 1,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor modificado 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP foi aplicado na determinação de DIU por voltametria de pulso diferencial (VPD) em amostras de água de torneira, rio e lago, apresentando faixa linear de 0,99–19,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LD de 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de recuperação obtidos variaram entre 97 e 107%, confirmando a precisão dos métodos desenvolvidos. Adicionalmente, foi desenvolvido um método capaz de quantificar simultaneamente o DIU e o carbendazim (CBZ) por VPD, com faixas lineares de 2-10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para ambos. O LD calculado para o DIU foi de 0,52 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e para o CBZ foi de 1,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Esse método possui potencial para ser aplicado em análises de monitoramento ambiental ou controle de qualidade. Os resultados demonstram que os sensores propostos são eficientes, sustentáveis e acessíveis, representando uma alternativa promissora para o monitoramento de contaminantes emergentes em diferentes matrizes, com potencial contribuição para os objetivos de desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: Sustentabilidade; manufatura aditiva; Diuron; eletrodo modificado; MOFs.

ABSTRACT

This work presents the development of low-cost electrochemical sensors produced by 3D printing using recycled materials, applied to the determination of the herbicide diuron (DIU) in different matrices. The electrodes were constructed using a conductive composite material containing graphite and recycled polymer, acrylonitrile butadiene styrene (ABS), in accordance with the principles of sustainability, green chemistry, and circular economy. The optimization of the electrode composition allowed the fabrication of devices with high sensitivity and selectivity. Additionally, a modification was performed by incorporating metal-organic frameworks (MOFs) and gold nanoparticles, aiming to enhance the electroanalytical response. The sensors were applied in voltammetric and amperometric methods for the determination of DIU. The 3D-CPE electrode was employed for the analysis of sugarcane juice and cachaça samples by square wave voltammetry (SWV), with linear ranges between 0.25–2.5 and 5–20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and a detection limit (LOD) of 0.07 $\mu\text{mol L}^{-1}$. It was also used for the analysis of cachaça samples by flow injection analysis with amperometric detection (FIA-AMP), showing a linear range between 10–50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and an LOD of 1.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The modified sensor, 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP, was applied for the determination of DIU by differential pulse voltammetry (DPV) in tap water, river water, and lake water samples, showing a linear range of 0.99–19.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and an LOD of 0.04 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The recovery values obtained ranged from 97 to 107%, confirming the precision of the methods developed. Additionally, a method was developed capable of simultaneously quantifying DIU and carbendazim (CBZ) by DPV, with linear ranges of 2–10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for both. The calculated LOD was 0.52 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for DIU and 1.07 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for CBZ. This method shows potential for application in environmental monitoring or quality control analyses. The results demonstrate that the proposed sensors are efficient, sustainable, and affordable, representing a promising alternative for monitoring emerging contaminants in different matrices, with potential contribution to sustainable development goals.

Keywords: Sustainability; additive manufacturing; Diuron; modified electrode; MOFs.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico da projeção de produção de resíduos mundial até 2050.	16
Figura 2 – Números de publicações envolvendo dispositivos eletroquímicos impressos em 3D segundo a plataforma <i>Web of Science</i> . Palavras-chave: “electrochemical” e “3D printed sensor”. Consulta realizada em 05/01/25.	20
Figura 3 – Estrutura de alguns tipos de MIL-MOFs.	26
Figura 4 – Fórmula estrutural DIU.	29
Figura 5 – Representação da célula para FIA-AMP feita em laboratório.	34
Figura 6 – Representação esquemática do suporte impresso 3D usado para construção dos eletrodos.	36
Figura 7 – Esquema da construção dos eletrodos: (A) fragmentação do ABS reciclado (B) solubilização do ABS em refluxo (C) homogeneização do grafite no ABS sob refluxo (D) preenchimento do eletrodo com a pasta condutora (E) eletrodo completamente preenchido e (F) secagem da pasta condutora na estufa.	36
Figura 8 – Voltamogramas cíclicos da densidade de corrente da sonda redox ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com diferentes proporções de ABS e grafite na pasta condutora, variando de 70:30 a 50:50 (% m/m). Velocidade de varredura 100 mV s^{-1}	42
Figura 9 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para uma sonda redox eletroquímica de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) usando 3D-CPE (linha vermelha) e ECV (linha preta) e (B) Diagramas Nyquist de 3D-CPE (linha vermelha) e ECV (linha preta) na presença da mesma sonda redox. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1}	43
Figura 10 – Imagem MEV registrada para a superfície do eletrodo 3D-CPE com ampliação de (A) 1000 vezes e (B) 4000 vezes.	44

Figura 11 – Espectro Raman do eletrodo 3D-CPE (linha preta) e ABS (linha vermelha). 45

Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido para uma sonda redox eletroquímica de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) no sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} 46

Figura 13 – Diagramas Nyquist do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP (linha preta) e 3D-CPE (linha vermelha) na presença da sonda redox eletroquímica de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). 47

Figura 14 – Espectro EDS e composição elementar do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP. 48

Figura 15 – Imagem MEV registrada para a superfície do sensor 3D-CPE com ampliação de (A) 30000 vezes e (B) 50000 vezes e para o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP com ampliação de (C) 30000 vezes e (D) 50000 vezes. 49

Figura 16 – (A) Voltamogramas por VPD para o estudo de pH de DIU usando tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e (B) Efeito do pH do eletrólito suporte na resposta analítica (corrente de pico) para o DIU. Condições experimentais VPD: degrau de potencial 5 mV ; amplitude 50 mV ; tempo de modulação 50 ms 50

Figura 17 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do regime de transporte de massa do DIU 1 mmol L^{-1} usando uma velocidade de varredura de (a) 10 a (i) 200 mV s^{-1} e (B) Correlação logarítmica da corrente de pico (I_p) com a velocidade de varredura (v). Eletrólito suporte: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH $2,0$ 51

Figura 18 – Mecanismo eletroquímico para o processo de oxidação do DIU na superfície do 3D-CPE. 52

Figura 19 – Otimização das condições instrumentais da VOQ (A) Voltamogramas da amplitude (variando de 10 a 60 mV), (B) gráfico da amplitude x corrente, (C) voltamogramas

do degrau de potencial (variando de 1 a 10 mV), **(D)** gráfico do degrau de potencial x corrente, **(E)** voltamogramas da frequência (variando de 10 a 60 Hz) e **(F)** gráfico da frequência x corrente. 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU em solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 2,0.53

Figura 20 – (A) Voltamogramas por VOQ para curva analítica de DIU em tampão BR 0,1 mol L^{-1} pH 2,0 usando 3D-CPE como eletrodo de trabalho, sendo (a) branco; (b) 0,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (c) 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (d) 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (e) 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (f) 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (g) 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (h) 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (i) 7,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (j) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (k) 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (l) 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e **(B)** Ajustes lineares das curvas analíticas para DIU. Condições experimentais: amplitude 40 mV; degrau de potencial 8 mV; frequência 50 Hz.....54

Figura 21 – Voltamogramas por VOQ obtidos a partir do estudo de repetibilidade (n = 10) usando o sensor 3D-CPE para medições de uma solução de DIU com concentração de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 2,0. Condições experimentais: amplitude 40 mV; degrau de potencial 8 mV; frequência 50 Hz.55

Figura 22 – Percentagens médias resultantes das análises de interferência para a determinação de DIU, realizadas usando uma proporção de concentração de 1:1 para FRU, GLU, SAC, GLY e 2,4-D. A concentração de DIU usada na célula eletroquímica foi de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 2,0.57

Figura 23 – Resultados da otimização dos parâmetros instrumentais para determinação de DIU por FIA-AMP: **(A)** Potencial aplicado (vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$), **(B)** vazão do fluxo do eletrólito suporte e **(C)** volume da alça de amostragem. Condições: DIU 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR pH 2,0 a 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte.59

Figura 24 – Amperograma **(A)** para curva analítica (crescente e decrescente) de DIU (10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$); Gráfico de correlação entre a corrente de pico e a concentração de DIU para a curva analítica **(B)** crescente e decrescente. Condições experimentais: Solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 2,0 como eletrólito suporte; eletrodo de referência $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$; alça de amostragem de 75 μL ; fluxo de 3 mL min^{-1} ; potencial aplicado de +1,2 V.....60

Figura 25 – Comparação dos eletrodos (—) 3D-CPE e (—) 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP (A) VC para DIU $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) VPD para DIU $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12,0. Condições experimentais: VC velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} ; VPD amplitude: 80 mV ; degrau de potencial 7 mV ; tempo de modulação 50 ms 62

Figura 26 – (A) Voltamogramas por VPD para o estudo de pH de DIU $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e (B) Efeito do valor de pH do meio do eletrólito suporte na resposta analítica (corrente de pico) e (C) Efeito do valor de pH do meio no potencial de pico. Condições experimentais VPD: amplitude: 100 mV ; degrau de potencial 7 mV ; tempo de modulação 50 ms 63

Figura 27 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do regime de transporte de massa do DIU $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de (a) 50 a (i) 250 mV s^{-1} e (B) Correlação logarítmica da corrente de pico (I_p) com a velocidade de varredura (v). Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} 64

Figura 28 – Otimização das condições instrumentais da VPD. (A) Voltamogramas de amplitude (variando de (a) 10 a (j) 100 mV), (B) gráfico da amplitude x corrente, (C) voltamogramas do degrau de potencial (variando de (a) 1 a (h) 8 mV), (D) gráfico do degrau e potencial x corrente. $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12,0. 66

Figura 29 – (A) Voltamogramas por VPD para curva analítica de DIU em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 12,0 usando 3D-CPE-MOF/MIL-53(Al)-TDC/AuNP como eletrodo de trabalho, sendo (a) branco; (b) $0,99 \mu\text{mol L}^{-1}$; (c) $4,95 \mu\text{mol L}^{-1}$; (d) $9,80 \mu\text{mol L}^{-1}$; (e) $14,56 \mu\text{mol L}^{-1}$; (f) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$; e (g) $19,23 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) Ajuste linear da curva analítica para DIU. Condições experimentais VPD: amplitude 80 mV ; degrau de potencial 7 mV ; tempo de modulação 50 ms 67

Figura 30 – Voltamogramas por VPD obtidos a partir do estudo de repetibilidade ($n = 10$) usando o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP para medições de uma solução de DIU com concentração de 5 (—), 10 (—) e 15 (—) $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12,0. Condições experimentais VPD: amplitude 80 mV ; degrau de potencial 7 mV ; tempo de modulação 50 ms 68

Figura 31 – Percentagens médias resultantes das análises de interferência para a determinação de DIU ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$) para 2,4-D ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$), CBZ ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_2^- ($250 \mu\text{mol L}^{-1}$), e NO_3^- (10 mmol L^{-1}). 70

Figura 32 – (A) Voltamogramas por VPD para o estudo de pH de DIU $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e CBZ $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e (B) Efeito do valor de pH do meio do eletrólito suporte na resposta analítica (corrente de pico) para DIU e CBZ. Condições experimentais VPD: degrau de potencial 5 mV ; amplitude 60 mV ; tempo de modulação 50 ms 78

Figura 33 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do regime de transporte de massa do CBZ $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de (a) 10 a (i) 250 mV s^{-1} e (B) Correlação logarítmica da corrente de pico (I_p) com a velocidade de varredura (v). Eletrólito suporte: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH $10,0$ 79

Figura 34 – Otimização das condições instrumentais da VPD (A) amplitude (variando de 10 a 100 mV), (B) gráfico de amplitude x corrente, (C) degrau de potencial (variando de 1 a 10 mV), (D) gráfico de degrau de potencial x corrente, (E) tempo de modulação (variando de 10 a 100 ms) e (F) gráfico de tempo de modulação x corrente. $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU e $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH $10,0$ 80

Figura 35 – (A) Voltamogramas por VPD para curva analítica de DIU e CBZ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH $10,0$ com 3D-CPE como eletrodo de trabalho, sendo (a) branco e (f) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) Ajustes lineares das curvas analíticas para DIU e CBZ. Condições experimentais VPD: amplitude: 80 mV ; degrau de potencial 5 mV ; tempo de modulação 50 ms 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de recuperação (média) obtidos para amostras fortificadas de cachaça (C) e caldo de cana-de-açúcar (G) (n = 3) por VOQ.	56
Tabela 2 – Valores de recuperação (média) de DIU (n = 3) obtidos para amostras fortificadas de cachaça analisadas por FIA-AMP.	61
Tabela 3 – Valores de recuperação (média) de DIU (n = 3) obtidos para amostras fortificadas de água de torneira (AT), água de lago (AL) e água de rio (AR) analisadas por VPD.	69
Tabela 4 – Comparação do desempenho analítico obtido para análise de DIU utilizando diferentes técnicas.	71
Tabela 5 – Comparação do desempenho analítico obtido com o uso do eletrodo 3D-CPE com outros eletrodos documentados na literatura para monitoramento de DIU.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Ácido diclorofenoxiacético
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AMP	Amperometria
AuNPs	Nanopartículas de ouro
BR	Britton-Robinson
CB	Negro de fumo, do inglês <i>carbon black</i>
CBZ	Carbendazim
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DCMU	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia
DIU	Diuron
DMF	Dimetilformamida
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FDM	Deposição fundida, do inglês <i>fusion deposition modeling</i>
FIA-AMP	Injeção em fluxo por amperometria
FRU	Frutose
GLI	Glicose
GLY	Glifosato
GO	Óxido de grafeno
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limites de detecção
LMRs	Limites Residuais Máximos Permitidos
LQ	Limites de quantificação
MET	Ácido metanoico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOFs	Estruturas metalo-orgânicas, do inglês <i>metal-organic frameworks</i>
NTCs	Nanotubos de carbono
NUPIS	Núcleo de Pesquisas em Instrumentação e Separações Analíticas
ODS	Objetivos de desenvolvimento sustentável

ONU	Organização das Nações Unidas
PETG	Polietileno tereftalato glicol
PLA	Ácido polilático
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
Rct	Resistência de transferência de carga
rPETg	Polietileno tereftalato glicol reciclado
RSD	Desvio padrão relativo
SAC	Sacarose
SLA	Estereolitografia, do inglês <i>stereolithography</i>
SLS	Sinterização seletiva a laser, do inglês <i>selective laser sintering</i>
TDC	Tereftalato
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada
VPD	Voltametria de pulso diferencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Reciclagem e química verde como pilares para os objetivos de desenvolvimento sustentável.....	16
1.2	Impressão 3D: uma aliada a sustentabilidade.....	18
1.3	Sensores eletroquímicos impressos 3D	20
1.4	Modificações em sensores eletroquímicos	22
1.5	Estruturas metalo-orgânicas (MOFs).....	23
1.6	MIL-53(Al)-TDC	25
1.7	O uso de pesticidas	26
1.8	Diuron.....	28
1.9	Métodos para análise do Diuron.....	30
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	Objetivos Específicos	32
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1	Instrumentação e células.....	33
3.2	Reagentes e soluções	34
3.3	Preparação da pasta condutora e construção do eletrodo de trabalho	35
3.4	Síntese do MIL-53(Al)-TDC/AuNP	37
3.5	Preparo da pasta condutora modificada com MIL-53(Al)-TDC/AuNP	37
3.6	Otimização da composição da pasta condutora e modificação com MIL-53(Al)-TDC/AuNP	37
3.7	Medidas eletroquímicas.....	38
3.7.1	<i>Caracterização do sensor</i>	<i>38</i>
3.7.2	<i>Comportamento do DIU no 3D-CPE.....</i>	<i>39</i>
3.7.3	<i>Comportamento eletroquímico do DIU no 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP</i>	<i>40</i>

3.7.4	<i>Preparo das amostras</i>	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Caracterização do sensor 3D-CPE.....	41
4.2	Construção e caracterização do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP.....	45
4.3	Comportamento eletroquímico do DIU no 3D-CPE	49
4.3.1	<i>Estudo de pH</i>	49
4.3.2	<i>Estudo do regime de transporte de massa de DIU</i>	50
4.4	Aplicação do 3D-CPE para determinação de DIU por VOQ	52
4.4.1	<i>Otimização dos parâmetros da VOQ para determinação de DIU</i>	52
4.4.2	<i>Construção da curva analítica de DIU por VOQ</i>	53
4.4.3	<i>Determinação de DIU em amostras de cachaça e caldo-de-cana</i>	55
4.4.4	<i>Estudo de interferentes</i>	56
4.5	Aplicação do 3D-CPE para determinação de DIU por FIA-AMP	57
4.5.1	<i>Otimização dos parâmetros do FIA-AMP para determinação de DIU</i>	57
4.5.2	<i>Construção da curva analítica de DIU por FIA-AMP</i>	59
4.5.3	<i>Aplicação em amostras de cachaça</i>	60
4.6	Modificação da pasta condutora com MIL-53(Al)-TDC/AuNP	61
4.7	Comportamento eletroquímico do DIU no 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP	62
4.7.1	<i>Estudo de pH</i>	62
4.7.2	<i>Estudo do regime de transporte de massa</i>	64
4.8	Aplicação do 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP para determinação de DIU por VPD.....	65
4.8.1	<i>Otimização do método</i>	65
4.8.2	<i>Construção da curva analítica do DIU por VPD</i>	66
4.8.3	<i>Determinação de DIU em amostras de água de torneira, de rio e de lago</i>	68
4.8.4	<i>Estudo de interferentes</i>	69
4.9	Comparação dos métodos desenvolvidos para determinação de DIU no 3D-CPE ..	70

4.10	Comparação dos sensores eletroquímicos para monitoramento de DIU	71
5	DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE DIURON E CARBENDAZIM.....	76
5.1	Metodologia experimental.....	76
5.2	Comportamento eletroquímico do DIU e CBZ no 3D-CPE.....	77
5.2.1	<i>Estudo de pH.....</i>	<i>77</i>
5.2.2	<i>Estudo do regime de transporte de massa de CBZ.....</i>	<i>78</i>
5.3	Desenvolvimento do método para determinação simultânea de DIU e CBZ por VPD	79
5.3.1	<i>Otimização dos parâmetros por VPD.....</i>	<i>79</i>
5.3.2	<i>Construção da curva analítica.....</i>	<i>81</i>
6	CONCLUSÃO	82
6.1	Perspectivas	83
7	TRABALHOS PUBLICADOS, SUBMETIDOS E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS NO PERÍODO DO MESTRADO.....	85
7.1	Trabalhos publicados.....	85
7.2	Trabalhos em colaboração	85
7.3	Participação em congressos	86
	REFERÊNCIAS.....	88

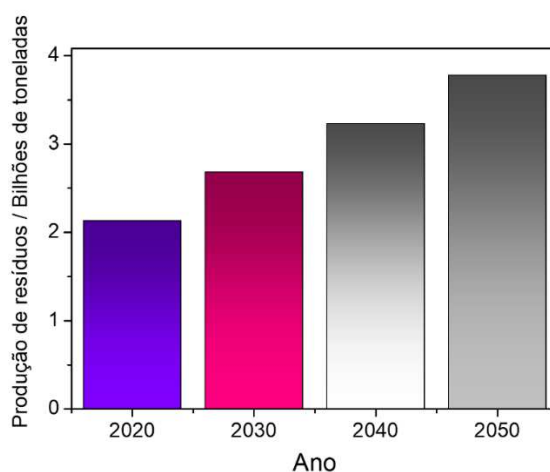
1 INTRODUÇÃO

A eletroquímica é uma área da química que estuda os processos que envolvem a conversão entre energia elétrica e energia química, sendo fundamental no desenvolvimento de sensores, baterias, processos de corrosão, eletrodeposição, entre outros (Crow, 2017). Nesse contexto, este trabalho irá abordar o desenvolvimento de sensores eletroquímicos impressos em 3D utilizando materiais reciclados.

1.1 Reciclagem e química verde como pilares para os objetivos de desenvolvimento sustentável

O mundo enfrenta uma crise ambiental preocupante, que se intensifica a cada novo dia. Diferentemente de problemáticas anteriores, em que a ação antrópica se concentrava principalmente na exploração dos recursos naturais, resultando em diversos problemas ambientais (Brooks; Andrews, 1974), hoje, além disso, o meio ambiente está sendo constantemente ameaçado pela exagerada quantidade de resíduos produzidos pela sociedade. Na maioria dos casos, esses resíduos não são descartados de forma apropriada, o que contribui para o agravamento da poluição (Skenderovic *et al.*, 2015), além do aumento gradativo da quantidade de resíduos gerados anualmente. Na Figura 1 apresenta a quantidade de resíduos gerados em 2020 e uma projeção realizada sobre os anos seguintes, a perspectiva é que em 2050 a produção mundial de resíduos alcance quase 4 bilhões de toneladas (Statista, 2025).

Figura 1 – Gráfico da projeção de produção de resíduos mundial até 2050.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Diante desse problema, a reflexão para construirmos um futuro mais sustentável se tornou uma preocupação mundial e há alguns anos já vem sendo debatida pela comunidade científica. Desde a década de 90, com a realização da conferência da Terra, ficou evidente a necessidade de repensar e agir em relação ao destino dos resíduos gerados pela população. Foi nesse contexto que surgiu a Política dos 3R's. Ela é baseada em três medidas que devem ser adotadas para diminuir o lixo industrial, sendo elas: reduzir, reutilizar e reciclar (Política dos 3R'S, 2016). Em 2015, durante a conferência da Organização das Nações Unidas (ONU) foram estabelecidos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS). Entre esses, faz sentido dois serem destacados: ODS 12: consumo e produção sustentáveis e ODS 13: ação contra a mudança global do clima (Objetivos de desenvolvimento sustentável, 2015?) . Ambos os objetivos ressaltam a importância da promoção de estratégias que visem meios de produção onde seja reduzido o descarte de materiais.

Nesse sentido, a reciclagem de resíduos está sendo uma tática fundamental para a construção de um mundo mais sustentável. Além de reduzir os resíduos gerados, reciclar materiais pode reduzir os custos de produção, amenizar a exploração de recursos naturais e diminuir o volume de resíduos levado para os aterros sanitários, o que contribui para a minimização dos impactos ambientais. Com base nisso, um modelo que está sendo adotado em diversas indústrias e dentro da comunidade científica é a economia circular (Alcalde-Calonge; Sáez-Martínez; Ruiz-Palomino, 2022; Supanut; Maisak; Ratchatakulpat, 2024). Esse modelo de produção visa a reutilização de resíduos para a produção de novos produtos. Ou seja, dar nova funcionalidade a um material que não seria mais utilizado.

Além de refletir sobre a reciclagem e reutilização de resíduos, também é fundamental considerar o processo de produção desses materiais. Para um mundo mais sustentável ser alcançado, toda a cadeia envolvida na concepção e fabricação de um produto precisa ser analisada, desde a escolha das matérias-primas até o descarte final. Isso significa adotar práticas que minimizem o impacto ambiental em todas as etapas. Com isso, a Química Verde surge com princípios que visam a redução do uso de substâncias perigosas, a economia atômica e a criação de produtos biodegradáveis e não tóxicos (Ganesh *et al.*, 2021). Esses processos além de contribuir para a sustentabilidade ambiental, também promovem a inovação tecnológica e o desempenho econômico, criando um modelo de produção mais responsável e adaptado às demandas do século XXI.

No Brasil, existem diversos desafios para alcançar esses objetivos, como a informalidade no setor de coleta seletiva e o baixo índice de reciclagem. Entretanto, já existem iniciativas para tentar mudar essa realidade. Um exemplo é a Lei nº 12305/10, que implementa a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), tendo como objetivo a prevenção e a redução na geração de resíduos. Sua proposta é o desenvolvimento de hábitos para um consumo sustentável e o desenvolvimento de um conjunto de instrumentos que propiciem o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos, além de uma destinação adequada dos rejeitos. Para transformar essa realidade no Brasil e no mundo, é preciso unir esforços entre governo, indústrias e sociedade.

Nesse viés, a comunidade científica está comprometida em contribuir com diferentes soluções para esses desafios. Estão sendo desenvolvidos métodos inovadores para atender diversas demandas, como a reciclagem de polímeros e lixo eletrônico, e a separação mais eficaz de plásticos (polipropileno/polietileno) (Bu; Park; Ulusoy, 2023). Os materiais reciclados podem se transformar em uma ampla gama de novos produtos, e algumas ferramentas tecnológicas são aliadas no processo de fabricação, como a impressão 3D. Essa é uma tecnologia muito versátil, que permite transformar a matéria-prima reciclada em novos objetos, possibilitando uma solução criativa para o reaproveitamento de resíduos. Essa abordagem está alinhada aos princípios da economia circular, uma vez que reduz a dependência de matérias-primas virgens e promove a reutilização de materiais que já estão no ecossistema.

1.2 Impressão 3D: uma aliada a sustentabilidade

A impressão 3D, também conhecida como manufatura aditiva, é uma ferramenta que revolucionou vários setores, permitindo a liberdade para modelagem de objetos complexos com alta precisão e eficiência. Sua atuação abrange diversos campos, desde saúde e produtos farmacêuticos (Alqahtani *et al.*, 2023; Serrano *et al.*, 2023), até a indústria alimentícia e a fabricação automotiva (Jiang, Qiyong; Zhang; Mujumdar, 2022; Pan, Junyu, 2023). Ela pode ser baseada em diferentes técnicas, de acordo com a necessidade específica. Uma técnica amplamente adotada é a modelagem por deposição fundida (FDM), do inglês *fusion deposition modeling*), onde um filamento termoplástico é inserido em um bico aquecido, é derretido e depois extrudado camada por camada de acordo com o design digital. Outras técnicas comumente utilizadas são a estereolitografia (SLA, do inglês *stereolithography*) e a sinterização seletiva a laser (SLS, do inglês *selective laser sintering*) (Kafle *et al.*, 2021).

Essa é uma ferramenta que possui a capacidade de produzir geometrias complexas usando uma ampla gama de materiais, oferecendo um caminho promissor para aumentar o aproveitamento de recursos e minimizar o impacto ambiental. A transformação para uma economia circular é motivada pela preocupação crescente com o esgotamento de recursos, a poluição e as mudanças climáticas. As tecnologias da Indústria 4.0 e as abordagens circulares para melhorar os processos de produção, reduzir o desperdício e as emissões de CO₂ e minimizar a exploração de recursos naturais estão cada vez mais sendo adotadas pelas indústrias e empresas (Nascimento *et al.*, 2022). A FDM é uma tecnologia relativamente simples, possibilita o trabalho com diferentes materiais e tem um bom custo-benefício. Por essas características ela possui um grande potencial para ser conectada com os princípios da economia circular, e por isso desempenha um papel fundamental nessa transformação.

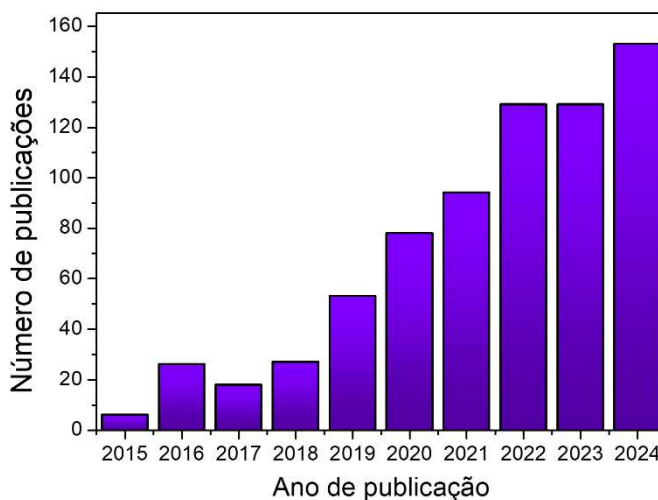
Nesse contexto, diferentes materiais poliméricos são frequentemente utilizados na FDM, portanto está sendo massivamente pesquisado como eles podem ser reciclados. Alguns exemplos desses materiais são: ácido polilático (PLA), acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e polietileno tereftalato glicol (PETG). Esses materiais podem ser de diversas fontes, como embalagens plásticas usadas, materiais que seriam descartados mas são transformados em novos produtos (Little *et al.*, 2020). O uso de materiais que seriam descartados na impressão 3D reduz consideravelmente a demanda por materiais virgens, levando a uma menor pegada ambiental (Olawumi *et al.*, 2023). Diante da possibilidade de utilizar materiais que seriam “lixo” para fabricar novos produtos, os custos desse processo podem ser reduzidos significativamente, sendo uma alternativa não só mais sustentável como também mais viável economicamente.

Diante da popularização e das características da impressão 3D ela também passou a ser uma ferramenta muito usada nas pesquisas relacionadas a diversas aplicações eletroquímicas (Ambrosi; Pumera, 2016). O emprego da manufatura aditiva permite a prototipagem de variados designs e tamanhos personalizados de objetos que possibilita a fabricação de diferentes células e dispositivos eletroquímicos (Ambrosi; Pumera, 2016). Devido ao impacto ambiental causado pelo resíduo gerado na impressão 3D, principalmente dos polímeros à base de petróleo, as pesquisas sobre a reciclagem desses resíduos para sua futura reutilização na fabricação de novos dispositivos eletroquímicos foram acentuadas (Crapnell *et al.*, 2024; Oliveira, Raylla *et al.*, 2024).

1.3 Sensores eletroquímicos impressos 3D

O crescente número de publicações sobre "impressão 3D na eletroquímica" reflete a revolução que essa tecnologia está promovendo na área. A impressão 3D oferece uma maneira inovadora de fabricar dispositivos eletroquímicos com geometria complexa e alta precisão, possibilitando a personalização de eletrodos e células. Isso tem levado a avanços significativos em diversas aplicações dentro da eletroquímica, desde o desenvolvimento de novos eletrodos, até o desenvolvimento de células eletroquímicas totalmente impressas em 3D (Duarte, Lucas C. *et al.*, 2022; Ferreira *et al.*, 2021; Katseli; Economou; Kokkinos, 2020). A capacidade de produzir rapidamente protótipos e peças funcionais de diferentes tamanhos e formatos a um custo reduzido está atraindo a atenção de pesquisadores, o que impulsiona a investigação e desenvolvimento nessa área da tecnologia. Este aumento no volume de estudos publicados indica um reconhecimento crescente do potencial transformador da impressão 3D na fabricação de novos dispositivos eletroquímicos (Figura 2).

Figura 2 – Números de publicações envolvendo dispositivos eletroquímicos impressos em 3D segundo a plataforma *Web of Science*. Palavras-chave: “electrochemical” e “3D printed sensor”. Consulta realizada em 05/01/25.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As primeiras aplicações da impressão 3D em eletroquímica se concentraram principalmente na utilização de filamentos nanocompósitos condutores disponíveis comercialmente. Esses filamentos normalmente consistiam em cargas condutoras, como negro

de fumo (CB, do inglês *carbon black*) ou nanotubos de carbono (NTCs), dispersos dentro de uma matriz polimérica isolante, normalmente o PLA (Palacios-Corella *et al.*, 2023). No entanto, os sensores impressos em 3D fabricados com ambos os filamentos geralmente apresentam um desempenho eletroquímico limitado quando utilizados da forma que foram impressos. Isso ocorre, possivelmente, devido à sua composição, que contém entre 10 e 20 % m/m de material condutor (Velo; Paixão; Meloni, 2023). Diante disso, algumas abordagens envolvendo tratamentos ou ativações de superfície, como polimento mecânico, aquecimento, ativação química ou eletroquímica, imersão em solventes orgânicos e aplicação de enzimas, têm sido exploradas para aprimorar a resposta eletroquímica desses eletrodos impressos em 3D (Browne *et al.*, 2018; Cardoso *et al.*, 2019, 2018; Gusmão *et al.*, 2019; Koterwa *et al.*, 2022; Novotný *et al.*, 2019; Richter *et al.*, 2019).

Além disso, atualmente, o impacto ambiental dos filamentos convencionais de impressão 3D levou a uma investigação significativa sobre o desenvolvimento de alternativas sustentáveis e amigas do ambiente. O PLA, um polímero biodegradável derivado de recursos renováveis, é um polímero comumente usado na impressão 3D. Diversos estudos demonstraram a incorporação bem-sucedida de PLA reciclado em filamentos condutores, resultando em desempenho eletroquímico comparável ou mesmo melhorado em comparação aos filamentos feitos de PLA virgem (Arantes *et al.*, 2023; Cieřlik *et al.*, 2023). Também está sendo explorado o uso polietileno tereftalato glicol reciclado (rPETg), e seu potencial foi demonstrado para a criação de filamentos condutores com propriedades mecânicas e térmicas melhoradas (Crapnell *et al.*, 2024). Praticar a reutilização desses polímeros para a fabricação de novos filamentos condutores, além de reduzir o desperdício, contribui para a economia circular, diminuindo a quantidade de resíduos plásticos que vão para os aterros sanitários.

Realizar a fabricação de novos filamentos a partir da reciclagem de materiais que seriam descartados é uma abordagem promissora para reduzir a necessidade de materiais virgens. Consequentemente, o custo do processo de produção desse filamento é reduzido, resultando em um dispositivo eletroquímico final com um preço abaixo de dispositivos disponíveis comercialmente. Um bom exemplo é o uso de resíduos pós-industriais de PLA de cápsulas de máquinas de café, que foram reciclados e transformados em novos filamentos condutores utilizados para a detecção de cafeína (Sigley *et al.*, 2023). Esse trabalho não apenas aborda o problema dos resíduos plásticos, mas também fornece uma fonte valiosa de material para aplicações eletroquímicas, em que o custo da matéria-prima foi zero. Esse conceito de

transformar os resíduos em novos materiais funcionais está ganhando força significativa no campo da ciência dos materiais sustentáveis (Ruiz; Pinho; Resende, 2022).

Uma questão importante que é necessário se atentar é sobre a padronização de protocolos para o processo de reciclagem. A utilização de materiais reciclados pode ocasionar em uma variabilidade nas propriedades dos filamentos resultantes, impactando potencialmente a reprodutibilidade dos eletrodos produzidos. A qualidade e a consistência dos materiais reciclados podem variar dependendo da fonte e dos métodos de processamento. Portanto, realizar um controle cuidadoso do processo de reciclagem e da composição do material utilizado é fundamental para garantir um desempenho consistente e a reprodutibilidade dos eletrodos impressos em 3D.

É evidente que os sensores eletroquímicos impressos em 3D produzidos a partir de material reciclado apresentam uma performance satisfatória para análises eletroquímicas. No entanto, recentemente, estão sendo utilizadas estratégias que podem ser utilizadas a fim de melhorar a resposta eletroanalítica do sensor para um determinado analito. Nesse sentido, podem ser realizadas modificações no material condutor do eletrodo de diferentes formas. Há a possibilidade de adicionar o modificador por meio de *drop-casting* na superfície do eletrodo, introduzir no material da síntese do filamento condutor ou no material compósito, além da eletrodeposição (Nascimento *et al.*, 2024; Lisboa *et al.*, 2023; Oliveira, Raylla *et al.*, 2023). Produzir um eletrodo modificado pode ser benéfico para sensibilidade analítica e/ou seletividade.

1.4 Modificações em sensores eletroquímicos

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos abriu caminho para amplas possibilidades da utilização de diferentes materiais e criação de diversos designs e tamanhos de sensores. Isso facilitou a utilização de modificadores, porque de forma simples e rápida é possível realizar a produção de materiais condutores introduzindo o uso de algum modificador que seja capaz de alterar as propriedades da interface do sensor (PAN, Youheng *et al.*, 2024). Como a sensibilidade, seletividade e capacidade analítica do sensor é muito dependente da interface do sensor, otimizar uma modificação que melhore a interface de detecção é enriquecedor para o desenvolvimento de um método eletroquímico com melhor desempenho (Ong *et al.*, 2025).

Diante da ampla gama de materiais disponíveis que possuem diferentes propriedades, é preciso saber qual característica o método em desenvolvimento precisa melhorar, para estudar modificadores que sejam mais adequados. Por exemplo, se o analito não for oxidado ou reduzido na janela de potencial do eletrodo, um modificador pode catalisar a reação, diminuindo o sobrepotencial necessário e permitindo a análise. Além disso, a transferência de elétrons entre a interface do eletrodo e o analito também desempenha um papel essencial. Uma transferência de elétrons lenta pode levar a correntes baixas, afetando a sensibilidade do método. O uso de modificadores pode melhorar a cinética de transferência de elétrons, levando a correntes mais robustas. Os nanomateriais são exemplos de materiais que são usados frequentemente com esses objetivos. Devido às suas propriedades físico-químicas, incluindo alta área superficial, excelente condutividade elétrica e química de superfície ajustável, os fazem candidatos ideais para melhorar o desempenho de um sensor (Laghlimi *et al.*, 2023; Shi; Xia; Li, 2023). Eles também podem ser combinados com outros materiais para obter respostas eletroanalíticas ainda melhores, como as estruturas metalo-orgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*) (Meng; Zahran; Li, 2024).

1.5 Estruturas metalo-orgânicas (MOFs)

As estruturas metalo-orgânicas, conhecidas como MOFs, são materiais altamente porosos formados pela junção de íons ou clusters metálicos com ligantes orgânicos, criando estruturas cristalinas abertas com elevada área superficial (Furukawa *et al.*, 2013). Essas estruturas vêm sendo utilizadas desde a década de 90 (Yaghi, Omar; Li; Li, 1995; Yaghi, Omar *et al.*, 1998), e desde então têm despertado grande interesse na área científica devido à sua alta porosidade, modularidade química e propriedades físico-químicas ajustáveis. Essas características tornam os MOFs versáteis para uma ampla gama de aplicações, como armazenamento de gás (Farha *et al.*, 2010; Murray; Dincă; Long, 2009), separação de compostos (Dietzel; Besikiotis; Blom, 2009; Li, Jian-Rong; Sculley; Zhou, 2012; Voorde *et al.*, 2014), catálise (Corma; García; Xamena, 2010; Ma; Abney; Lin, 2009) e desenvolvimento de sensores eletroquímicos (Liu, Chun-Sen; Li; Pang, 2020; Lu *et al.*, 2019; Yi *et al.*, 2016).

No contexto dos sensores eletroquímicos, as MOFs oferecem vantagens significativas devido à combinação de propriedades únicas. Sua alta porosidade inerente, resulta em áreas de superfície excepcionalmente grandes, o que proporciona muitos sítios ativos para interações químicas (Liu, Lantao *et al.*, 2018). As MOFs também podem ser produzidas para melhorar a

seletividade química, permitindo que sejam funcionais para a detecção de diferentes compostos (Jiang, Min *et al.*, 2023). A aplicação de MOFs em sensores eletroquímicos pode ser implementada de várias maneiras. Um dos métodos mais comuns é o uso de MOFs como filmes ou revestimentos na superfície de eletrodos (Kim *et al.*, 2023; Liu, Lantao *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2023).

Um desafio na utilização de MOFs para sensores eletroquímicos é sua baixa condutividade elétrica natural, que pode dificultar a transferência de elétrons entre o analito e a interface do eletrodo. Para enfrentar esse desafio, várias estratégias de modificação foram desenvolvidas para aumentar a condutividade da MOF e a atividade eletrocatalítica. Uma possibilidade é realizar a dopagem das MOFs com materiais condutores, como nanopartículas metálicas (Wannassi *et al.*, 2024) ou nanomateriais de carbono (Gu *et al.*, 2024).

A utilização de nanopartículas de ouro (AuNPs) (Guo *et al.*, 2024), por exemplo, pode criar partes condutoras dentro da estrutura da MOF que facilita a transferência de elétrons. Da mesma forma, a utilização de nanopartículas de prata (AgNPs) (Wannassi *et al.*, 2024) ou óxido de grafeno (GO) (Jalal *et al.*, 2020) demonstraram aumentar significativamente a condutividade e a atividade eletrocatalítica da MOF. A funcionalização da superfície é outra técnica usada, ela envolve a modificação da superfície da MOF com grupos funcionais ou moléculas que interagem especificamente com o analito, melhorando a sensibilidade e a seletividade do sensor (Wu *et al.*, 2024). Outro caminho é a criação de compósitos MOF, combinando MOFs com outros materiais, como polímeros ou enzimas. As camadas poliméricas podem aumentar a condutividade da MOF, enquanto a utilização de enzimas pode criar biossensores altamente seletivos (Arivazhagan *et al.*, 2024; Rafi; Daniel; Neppolian, 2024).

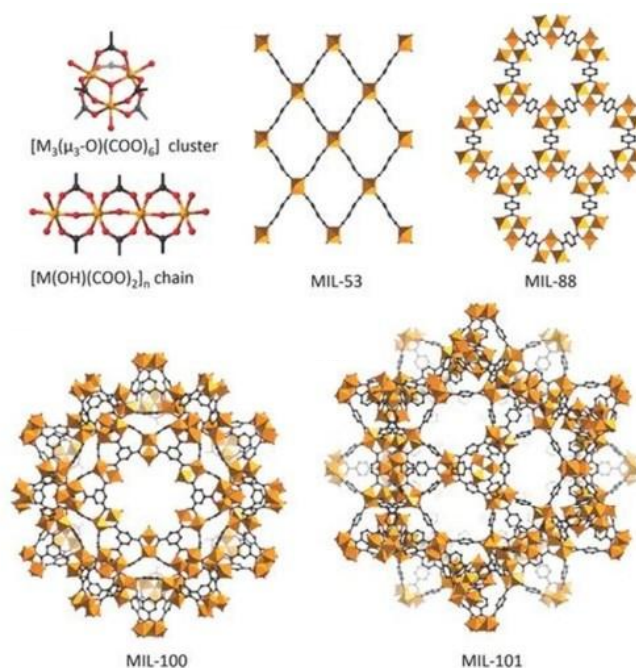
A produção de dispositivos eletroquímicos em laboratório, como a produção de filamentos e pastas de carbono (Zhang *et al.*, 2023), também é uma alternativa que pode ser utilizada para sanar esse problema da condutividade da MOF. Por exemplo, uma pasta condutora fabricada de ABS reciclado e grafite, já possui o material condutor na sua composição, sendo possível adicionar a MOF em uma pequena proporção na mistura para introduzir na pasta condutora as características da MOF, como sua elevada área superficial. Essa estratégia também pode ser adaptada para a fabricação de filamentos com materiais reciclados, inserindo a MOF antes do processo de extrusão, resultando em um filamento reciclado modificado com a MOF. Além de ser um procedimento simples e rápido, a superfície do sensor será renovável mantendo suas características, diferente de uma técnica de *drop-casting*, por exemplo.

Uma área de destaque no uso de MOFs é o desenvolvimento de sensores voltados para o monitoramento ambiental e a análise de alimentos. Por exemplo, sensores baseados em MOFs têm sido empregados para a detecção de pesticidas em amostras de água e alimentos, devido à capacidade desses materiais de interagir seletivamente com compostos orgânicos através de interações π - π ou ligações de hidrogênio (Wu *et al.*, 2024; Yang, Yuzhen, 2024; Zhou *et al.*, 2023). Em aplicações biomédicas, sensores eletroquímicos com MOFs têm sido explorados para a detecção de biomarcadores e moléculas biológicas, devido à alta seletividade e baixa interferência proporcionada por esses materiais (Arivazhagan *et al.*, 2024; Felix *et al.*, 2024; Shubhangi *et al.*, 2024). Além disso, as MOFs têm se mostrado promissoras na detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs), que são frequentemente associados à poluição do ar e representam riscos à saúde (Kumar *et al.*, 2019).

1.6 MIL-53(Al)-TDC

O MIL-53(Al)-TDC é uma MOF caracterizada por uma estrutura de canal unidimensional (1D) construída a partir de cadeias octaédricas de $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ligadas por ligantes tereftalato (TDC) (Pham *et al.*, 2022). Existem outras MOFs à base de alumínio (Figura 3), entretanto a MIL-53 apresenta características vantajosas, como sua matéria-prima ser de fácil acesso e barata (Abdel-gawad; Abdelhameed, 2023). Além disso, sua estrutura possui uma natureza flexível, sofrendo um efeito de "respiração" onde o tamanho dos poros muda conforme à adsorção de outras moléculas ou mudanças na pressão ou temperatura. Esse comportamento dinâmico influencia a capacidade de adsorção e a cinética de difusão dentro dos poros. A distribuição do tamanho dos poros da MIL-53(Al) pode ser ajustada variando as condições de síntese, levando a diferentes propriedades de adsorção. No entanto, essa MOF sofre inerentemente de baixa condutividade elétrica, limitando seu uso direto em aplicações eletroquímicas. Embora a alta área superficial e a porosidade ajustável sejam benéficas para a adsorção do analito, a baixa condutividade dificulta a transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo, reduzindo a sensibilidade do sensor.

Figura 3 – Estrutura de alguns tipos de MIL-MOFs.



Fonte: Abdel-Gawad, *et al.* (2023).

Para contornar a questão da baixa condutividade, várias estratégias de modificação foram desenvolvidas para melhorar seu desempenho eletroquímico. Uma estratégia comum envolve dopar a MOF com outros metais para introduzir sítios eletrocatalíticos ou melhorar a condutividade (Pham *et al.*, 2022). Outra estratégia envolve a introdução de polímeros condutores na estrutura da MOF (Jayaramulu *et al.*, 2022), como polipirrol ou polianilina, eles podem melhorar a condutividade eletrônica e facilitar a transferência de carga na interface do eletrodo. Outra estratégia utilizada é usar a MOF para a produção do material do sensor, como já foi realizado para produzir eletrodo de pasta de carbono (Yang, *et al.*, 2014). A MOF foi adicionada junto ao grafite e o silicone, assim foi possível ter vantagens com as características da MOF e garantir a condutividade advinda do grafite. Esse é um método que também pode ser expandido para a produção de outros sensores, como os impressos em 3D e os fabricados com serigrafia.

1.7 O uso de pesticidas

Substâncias ou misturas de substâncias utilizadas na produção, colheita ou armazenamento de alimentos são definidas como pesticidas de acordo com a União

Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Holland, 1996). Popularmente conhecidas como agrotóxicos e mais recentemente como defensivos agrícolas, essas substâncias têm como função prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que afetam a cadeia de produção agrícola. A crescente utilização de pesticidas para aumentar a produtividade agrícola teve impactos profundos na saúde humana e no meio ambiente (Garud *et al.*, 2024; Tudi *et al.*, 2021). O uso generalizado de pesticidas, ao mesmo tempo em que aumenta significativamente o rendimento das colheitas e contribui para a segurança alimentar, também resultou em uma complexa teia de consequências ambientais e de saúde.

Os primeiros métodos de controle de pragas antes da utilização de produtos sintéticos eram produzidos a partir de substâncias naturais. Como inseticidas botânicos derivados de plantas (Stejskal *et al.*, 2021) e também alguns minerais foram usados, em grande parte compostos de arsênio. O uso de pesticidas à base de arsênio se inicia na década de 1860, sendo usado para controle de insetos em plantações de batata (Anderson, 2009), foi um passo significativo no controle de pragas. Embora inicialmente houvesse uma resistência dos agricultores para utilizarem esses produtos, foram convencidos a isso pelo medo de perderem suas plantações. A partir disso, houve um aumento no uso de produtos químicos para o controle de pragas, seguido do desenvolvimento de produtos sintéticos impulsionado pelos avanços em síntese química pós-Segunda Guerra Mundial. Os produtos naturais eram denominados de “primeira geração”, e os produtos sintéticos como “segunda geração”. Nesse grupo estão inclusos os organoclorados, que são amplamente utilizados devido ao baixo custo, aplicação simples e alta eficácia, além de outros como os organofosforados e os fenoxiácidos (Handford; Elliott; Campbell, 2015).

Os pesticidas são divididos em grupos de acordo com sua espécie-alvo, como inseticidas para insetos, herbicidas para ervas daninhas e fungicidas para fungos (Garud *et al.*, 2024). Dentre esses, o foco desse trabalho será em herbicidas, usados para eliminar ervas daninhas, sendo aplicados diretamente nos vegetais (Syafudin *et al.*, 2021). De modo geral, os herbicidas inibem a atividade de locais alvo específicos no interior das vias bioquímicas vegetais e/ou processos fisiológicos. Quando ocorre a inibição desses locais, como consequência, desencadeiam uma série de eventos que matam ou inibem o desenvolvimento celular das plantas (Dayan; Duke; Grossmann, 2010).

Além disso, o uso combinado de vários pesticidas, conhecido como mistura de tanque ou pulverização em mistura, é uma prática comum na agricultura moderna para maximizar a eficácia no controle de pragas, doenças e ervas daninhas (Burin *et al.*, 2022; Gandini *et al.*,

2020). Essa abordagem permite aos agricultores atacarem diferentes tipos de organismos nocivos simultaneamente, reduzindo a necessidade de múltiplas aplicações e, potencialmente, minimizando os custos operacionais e o impacto ambiental. No entanto, a utilização concomitante de múltiplos pesticidas requer uma compreensão cuidadosa das interações químicas entre os produtos, pois algumas combinações podem resultar em antagonismo, onde a eficácia de um ou mais componentes é reduzida, ou sinergismo, onde a toxicidade combinada é significativamente aumentada (Fishel, 2020; Li, Bei-xing *et al.*, 2019; Niedobová *et al.*, 2019).

Embora a utilização desses produtos seja benéfica para a melhora da qualidade e para o aumento da produtividade dos alimentos, seu uso exagerado e sem supervisão profissional adequada fez com que eles sejam considerados poluentes emergentes, afetando negativamente o meio ambiente e à saúde humana (Tang *et al.*, 2021). Os resíduos de pesticidas podem persistir no solo e nos corpos d'água, levando à contaminação das fontes de água potável e prejudicando os ecossistemas aquáticos (Gunstone *et al.*, 2021; Tudi *et al.*, 2021). A contaminação do solo pode afetar os organismos do solo, interrompendo o ciclo de nutrientes e afetando o crescimento das plantas. A contaminação da água representa riscos para a vida aquática, afetando a biodiversidade e potencialmente entrando na cadeia alimentar humana. O escoamento dos campos agrícolas é a principal via de contaminação por pesticidas em corpos d'água, enquanto a lixiviação pode contaminar as águas subterrâneas.

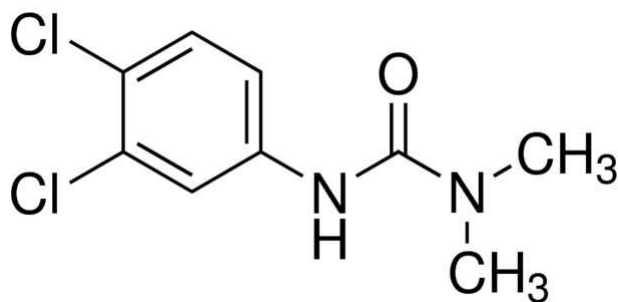
1.8 Diuron

Dentre os herbicidas usados em larga escala mundial, destaca-se o 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia (DCMU) (Asgari; Abdipour; Shadjou, 2023), pertencente ao grupo dos herbicidas da classe das feniluréias. Comercialmente conhecido por Diuron (DIU) (Figura 4), é utilizado desde os anos 1950, quando uma série de derivados da feniluréia foram patenteados como herbicidas, dentre os quais abrangiam o monuron (4-clorofenil), clortoluron (3-cloro-4-metilfenil) e o DIU (Liu, Jing, 2010). Atualmente, o DIU é amplamente empregado no controle de ervas daninhas, principalmente, em plantações de cana-de-açúcar, porém tem aplicações nas culturas de café, banana, algodão, frutas cítricas, etc (Wong; Sotomayor, 2014).

A atividade herbicida do DIU está ligada à sua capacidade de interromper o processo fotossintético nas plantas (Pfister; Schreiber, 1984; Teixeira *et al.*, 2024). Seu principal mecanismo de ação envolve na inibição da fotossíntese das ervas daninhas através do bloqueio da produção de oxigênio (Junior; Rodrigues, 2022), ele bloqueia o sítio de ligação da

plastoquinona do fotossistema II, impedindo o fluxo de elétrons do fotossistema II para pastoquinona (Metz *et al.*, 1986). Isto interrompe a cadeia fotossintética de transporte de elétrons na fotossíntese e, assim, reduz a capacidade da planta de transformar energia luminosa em energia química (Pfister; Schreiber, 1984).

Figura 4 – Fórmula estrutural DIU.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Sua ampla utilização reflete sua eficácia no extermínio de vegetação indesejada, aumentando assim o rendimento das colheitas. No entanto, a intensidade de seu uso varia geograficamente, sendo correlacionado com a intensidade agrícola e as condições climáticas. Regiões caracterizadas por práticas agrícolas intensivas geralmente exibem taxas de aplicação de DIU mais altas (Panis *et al.*, 2022). O Brasil, como uma potência agrícola global e um consumidor significativo de pesticidas, apresentam 40% de seu mercado ocupado por herbicidas, com grande destaque para o DIU (Almeida, Mariana *et al.*, 2019; Brovini *et al.*, 2023; Rocha *et al.*, 2013). O cultivo extensivo de cana-de-açúcar depende fortemente do DIU para o controle de ervas daninhas, tornando-o um componente fundamental do sistema agrícola brasileiro (Moura; Jonsson, 2016; Sales *et al.*, 2024).

No entanto, as aplicações do diuron vão além da agricultura. Sua incorporação em tintas anti-incrustantes, projetadas para evitar a fixação e o crescimento de organismos marinhos em cascos de navios e outras estruturas submersas, representa uma fonte não agrícola significativa (Almeida, Júlia *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2023). Esse uso duplo, na agricultura e como agente anti-incrustante, contribui para sua ampla presença nos ecossistemas aquáticos e ressalta a necessidade de uma avaliação abrangente de seu impacto ambiental. A escala de uso do DIU no Brasil, tanto na agricultura quanto em aplicações anti-incrustantes, requer um exame detalhado de sua pegada ambiental, necessitando de formas para detectá-lo e analisar os riscos associados à saúde humana e ao meio ambiente.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o DIU apresenta potencial carcinogênico para seres humanos (Mani *et al.*, 2015). O estabelecimento de Limites Residuais Máximos Permitidos (LMRs) para DIU em vários corpos d'água, como lagos, rios e água potável, e em alimentos para consumo humano é fundamental para proteger a saúde humana e ambiental. Assim, a portaria do Ministério da Saúde (GM/MS) Nº 888, de 4 de maio de 2021, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, determina $20 \mu\text{g L}^{-1}$ como valor máximo permitido de DIU em amostras de água. Em amostras de alimentos, de acordo com a resolução Nº 347, de 16 de dezembro de 2002, o limite máximo de resíduo de DIU permitido oficialmente aceito está na faixa de 0,1 a $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Estudos mostram que foram encontrados DIU em amostras de água doce no Brasil (Almeida, Mariana *et al.*, 2019), até mesmo acima do LMR (BrovinI *et al.*, 2023). Isso pode estar relacionado a sua alta persistência, de acordo sua taxa de degradação (DT_{50} em água = 1290 dias). Portanto, atualmente é de grande importância o desenvolvimento de métodos simples, sensíveis e de baixo custo para o monitoramento de DIU em amostras ambientais e alimentícias.

1.9 Métodos para análise do Diuron

São descritos na literatura diversos métodos para a determinação de DIU em amostras de água e alimentos. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é a técnica de separação que se destaca para análise de DIU (Field *et al.*, 1997; Konda *et al.*, 1999; Scheel; Tarley, 2017; Tarley *et al.*, 2017). Sua versatilidade, alta resolução e capacidade de separar o diuron de matrizes complexas a tornam altamente adequada para esta aplicação. Outros métodos também são descritos na literatura, como: eletroforese capilar (Hu, 2015; Islam *et al.*, 2015), cromatografia gasosa (Berrada; Font; Moltó, 2001; Chen; Wang, 2019), espectroscopia de infravermelho (Armenta *et al.*, 2005; Moros *et al.*, 2005), espectrometria de massa (Pereira *et al.*, 2018; TEKIN *et al.*, 2020) e técnicas eletroquímicas (Devadas *et al.*, 2015; Wong; Sotomayor, 2014).

Entretanto, os métodos baseados em técnicas eletroquímicas se destacam frente as outras técnicas devido ao baixo custo de análise, a sensibilidade, além da facilidade para operar e realizar medições *in situ* (Huang *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2022; Xia *et al.*, 2023). Nesse sentido, há diversos métodos eletroquímicos para a determinação do DIU reportados na literatura, que utilizam eletrodos de carbono vítreo e eletrodos de pasta de

carbono com diferentes modificadores na superfície desses dispositivos (Deffo *et al.*, 2022; Maraldi; Carmo, 2023; Ouedraogo *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2023). Porém, até o desenvolvimento desse trabalho, não havia sido reportado o desenvolvimento de um sensor de baixo custo produzido com material reciclado para a determinação de DIU (Oliveira, Raylla *et al.*, 2024). Mas ainda é pouco estudada a determinação de DIU simultaneamente com outros pesticidas, o que é necessário uma vez que ele pode ser utilizado em uma cultura juntamente com outros pesticidas (Acayaba *et al.*, 2021).

Sendo assim, dentro do ramo da eletroquímica existe uma crescente nos estudos acerca do desenvolvimento de sensores descartáveis de baixo custo e produzidos de forma mais sustentável. Dessa forma, os dispositivos impressos em 3D têm se tornado uma excelente opção para colocar em prática atitudes que visem um futuro mais sustentável (Oliveira, Wallace *et al.*, 2024; Filopoulou *et al.*, 2023; Koukouviti; Economou; Kokkinos, 2024; Matias *et al.*, 2023).

2 OBJETIVOS

Construir eletrodos de baixo custo utilizando a técnica de impressão 3D a partir da síntese de materiais compósitos condutivos contendo material polimérico à base de carbono e aplicar o dispositivo proposto para o monitoramento eletroquímico do herbicida diuron em amostras de bebidas e água.

2.1 Objetivos Específicos

- Construir suportes impressos em 3D para eletrodos;
- Avaliar diferentes composições para a síntese do material compósito condutivo, alternando as proporções entre material polimérico e o condutivo;
- Realizar a caracterização da superfície do eletrodo através da espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica;
- Estudar possíveis modificações do sensor desenvolvido;
- Avaliar a reprodutibilidade na construção do sensor;
- Realizar estudos do transporte de massa e influência do pH, a fim de determinar o comportamento eletroquímico do DIU;
- Desenvolver e otimizar métodos voltamétricos para uso do sensor na determinação do DIU;
- Aplicar o sensor desenvolvido na determinação do DIU em amostras de água, cachaça e garapa.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção, são apresentados os procedimentos adotados para a condução da metodologia experimental, abrangendo todas as etapas realizadas no desenvolvimento e aplicação do trabalho.

3.1 Instrumentação e células

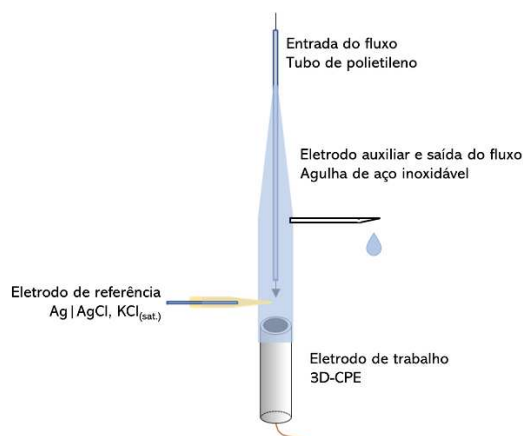
Um potenciostato/galvanostato PGSTAT-128 N (Metrohm, Herisau, Suíça) interfaceado a um computador equipado com o software NOVA, versão 2.1.4, foi usado para realizar as medições eletroquímicas por voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD), voltametria de onda quadrada (VOQ), amperometria (AMP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O suporte do eletrodo de trabalho foi fabricado usando uma impressora 3D GTMax3D CORE modelo A2V2 (Americana, Brasil), empregando um filamento de polímero de ABS de 1,75 mm de diâmetro da 3D Tech Brasil Ltda. (Joinville, Brasil). A superfície eletroativa do eletrodo de trabalho foi composta por uma pasta condutora fabricada a partir dos resíduos da impressão do suporte, com a adição de grafite e solvente. Esse processo está detalhado no item 3.3.

O método, em sistema estacionário, foi realizado com uma célula eletroquímica composta por três eletrodos dispostos em um béquer de 5 mL. O eletrodo de trabalho, feito de um suporte de ABS impresso em 3D preenchido com material compósito de grafite e ABS reciclado (3D-CPE), foi usado junto com um eletrodo auxiliar (fio de platina) e um eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{saturado})}$.

O método por injeção em fluxo (FIA-AMP) foi realizado em uma célula eletroquímica desenvolvida no laboratório, que consiste em uma ponteira de 1 mL adaptada, com volume interno de aproximadamente 450 μL . Nessa ponteira o eletrodo de trabalho 3D-CPE foi inserido em uma extremidade, enquanto na lateral havia uma agulha de seringa de aço inoxidável como eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência desse sistema foi inserido em uma cavidade na outra lateral da ponteira e foi produzido em laboratório, com um fio de Ag com AgCl depositado em sua superfície e imerso em uma solução de KCl saturada no interior de uma ponteira de 100 μL , como está representado no sistema na Figura 5 (Pedrotti; Angnes; Gutz, 1996). O sistema foi composto por uma bomba peristáltica (ISMATEC, Alemanha), tubos de polietileno, válvula injetora manual e seringas para a injeção e preenchimento da alça de amostragem.

Os espectros Raman foram adquiridos usando um espectrômetro Bruker SENTERRA (Massachusetts, EUA) equipado com um detector CCD. Um microscópio Hitachi (Tóquio, Japão), modelo TM 3000, foi usado para obter imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando uma tensão de aceleração de 15 kV.

Figura 5 – Representação da célula para FIA-AMP feita em laboratório.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

3.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada purificada com o sistema Milli-Q (Millipore, Burlington, EUA) cuja condutividade máxima foi de $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os padrões analíticos de diuron (DIU), carbendazim (CBZ), frutose (FRU), glicose (GLI), sacarose (SAC), glifosato (GLY) e ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada a partir de uma mistura de ácidos bórico, acético e fosfórico obtida da Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil). A acetona e o clorofórmio usados para preparar a pasta condutora foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil). A solução estoque do padrão de DIU foi preparada em etanol e a solução estoque de CBZ foi preparada em uma solução de ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) adquirido da Dinâmica (São Paulo, Brasil). Todos os reagentes usados neste estudo têm pureza de pelo menos 99,0 % m/m com exceção do ácido sulfúrico que possui pureza 98,0 % m/m.

O MIL-53(Al)-TDC/AuNP foi sintetizado a partir dos seguintes reagentes: ácido tetracloáurico (HAuCl_4), ácido tiofeno-2,5-dicarboxílico (TDC), dimetilformamida (DMF),

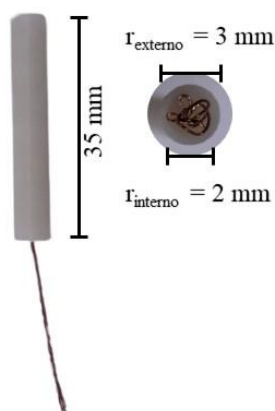
ácido metanoico (MET) adquiridos na Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA) e cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adquirido na Êxodo Científica (São Paulo, Brasil).

3.3 Preparação da pasta condutora e construção do eletrodo de trabalho

A pasta condutora foi preparada reciclando os resíduos de ABS gerados durante o processo de impressão dos suportes usados para construir os eletrodos de trabalho. Inicialmente, os resíduos foram cortados para aumentar a superfície de contato, facilitando sua dissolução. Em seguida, 1 g desses fragmentos foi pesado e misturado com 3 mL de solvente, acetona e clorofórmio (3:1). Essa mistura foi aquecida a 70 °C e agitada constantemente por 20 minutos em um sistema de refluxo. Após a dissolução completa, diferentes frações de grafite foram adicionadas para estudar as proporções de ABS e grafite que variam de 70:30 a 50:50 (%m/m), respectivamente, para avaliar a composição da pasta condutora que apresentou o melhor desempenho. O material compósito foi então agitado até que uma pasta completamente homogênea fosse obtida.

O suporte do eletrodo de trabalho foi projetado usando o software AUTOCAD® para criar um modelo 3D. Com o auxílio do software Simplify3D®, esse modelo foi convertido em um arquivo adequado para uso na impressora 3D. Usando filamento ABS, o suporte foi impresso por meio de manufatura aditiva, com dimensões de 3 mm de raio 35 mm de altura. Além disso, foi adicionada uma abertura cilíndrica concêntrica com um diâmetro de 1 mm, onde foi feita a inserção do fio de cobre para estabelecer contato elétrico entre o potenciostato e a pasta condutora depositada em uma das extremidades, em uma cavidade de 4 mm de diâmetro por 3 mm de profundidade, como mostrado na Figura 6.

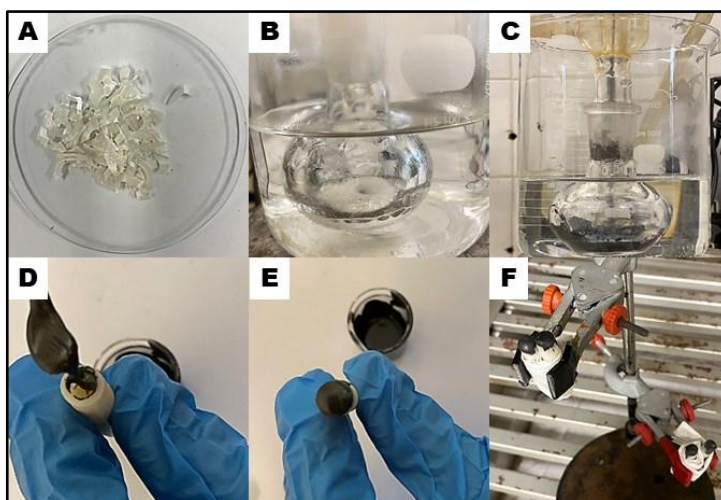
Figura 6 – Representação esquemática do suporte impresso 3D usado para construção dos eletrodos.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Após a pasta condutora ser aplicada na cavidade em uma das extremidades a fim de preencher o suporte impresso em 3D, o eletrodo foi seco em estufa a 50 °C por 2 horas para permitir a evaporação completa do solvente. Por fim, a superfície do eletrodo foi polida com lixas d'água de diferentes granulometrias (400, 1200 e 2000) até a obtenção de uma superfície homogênea. O processo de produção do eletrodo está representado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema da construção dos eletrodos: (A) fragmentação do ABS reciclado (B) solubilização do ABS em refluxo (C) homogeneização do grafite no ABS sob refluxo (D) preenchimento do eletrodo com a pasta condutora (E) eletrodo completamente preenchido e (F) secagem da pasta condutora na estufa.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

3.4 Síntese do MIL-53(Al)-TDC/AuNP

A síntese da MOF foi realizada em parceria com o Laboratório de Estruturas Plasmônicas – LabNano, também localizado nas dependências da UFJF. Em um recipiente de Teflon foi adicionado uma mistura de 57,9 mg de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 31,0 mg de TDC em 1,0 mL de uma mistura de água e DMF (4:1) e a reação foi realizada sob refluxo a 135 °C por 24 horas. Em seguida, o composto sintetizado foi lavado com um excesso de DMF durante 1 h sob aquecimento por micro-ondas em 150 °C para remover os resíduos que não reagiram. Por fim, foi obtido um pó microcristalino (Tschense *et al.*, 2017). Após a síntese da MOF, as nanopartículas de ouro foram sintetizadas de acordo com Frens (1973) e em seguida elas foram incorporadas na MOF.

3.5 Preparo da pasta condutora modificada com MIL-53(Al)-TDC/AuNP

Para a construção do sensor modificado foi preparado um material compósito utilizando uma porcentagem de 1 % da MOF em relação a massa de grafite utilizada. Para garantir a homogeneidade do material, foi realizado uma dispersão da MOF em 1,0 mL de acetona, em seguida ela foi adicionada a mistura de grafite e resíduos de ABS, sob refluxo e agitação, até a completa homogeneização. Da mesma forma que no item 4.2, a cavidade do suporte impresso em 3D foi preenchido com essa pasta, levado a estufa até a completa secagem e finalizado com o polimento da superfície em lixas d'água de diferentes gramaturas.

3.6 Otimização da composição da pasta condutora e modificação com MIL-53(Al)-TDC/AuNP

Para determinar a proporção ideal entre o material condutor e a matriz polimérica na composição da pasta condutora, foram avaliadas várias proporções de ABS e grafite, sendo elas 70:30, 65:35, 60:40, 55:45 e 50:50 (% m/m). A sonda eletroquímica redox de ferricianeto de potássio (5 mmol L⁻¹ em meio KCl 0,5 mol L⁻¹) foi utilizada para identificar a proporção mais favorável que produziu uma resposta analítica ideal por meio da VC. A resposta analítica foi avaliada em termos de densidade de corrente.

Além disso, a caracterização da superfície do eletrodo 3D-CPE foi feita por meio de espectros Raman. Eles foram conduzidos com a excitação do laser em um comprimento de onda de 633 nm, uma potência de 10 mW e um tempo de acúmulo de 100 s. Também foi feita uma caracterização da superfície do eletrodo utilizando MEV.

Foi realizado o estudo do comportamento dessa pasta condutora com o modificador MOF. A resposta eletroanalítica do sensor modificado foi avaliado utilizando a VC e a VPD por meio do perfil voltamétrico do DIU. Foram avaliados tanto o potencial quanto a corrente de pico obtidos. Além disso, foi realizado a caracterização da superfície do eletrodo e da MOF utilizando a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), MEV e espectroscopia Raman.

3.7 Medidas eletroquímicas

Nas seções seguintes, são descritos os procedimentos adotados para a realização das medidas eletroquímicas, detalhando as condições experimentais, como foram conduzidos os procedimentos para otimização dos parâmetros utilizados nas análises, e como foi realizado o preparo das amostras.

3.7.1 Caracterização do sensor

Uma sonda eletroquímica redox de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), foi utilizada para as medições de EIE, aplicando um potencial de $+0,2 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{saturado})}$), com frequências variando de 10 kHz a $0,1 \text{ Hz}$, amplitude de sinal de 10 mV e 10 pontos de dados por frequência. Da mesma forma, a sonda redox, foi empregada para avaliar a reversibilidade da reação redox do DIU e a área eletroativa do sensor proposto por meio de medições de VC que abrangem de $-0,6$ a $+0,9 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{saturado})}$). A área eletroativa do sensor foi calculada a partir da equação de Cottrell (eq. 1).

$$I = nFACD^{\frac{1}{2}}(\pi t)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde, I é a corrente (A), n é o número de elétrons envolvidos no processo redox, F é a constante de Faraday (96480 C mol^{-1}), A é a área eletroativa do sensor (cm^2), t é o tempo (s), C é a concentração (mol L^{-1}) e D é a constante de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) do ferricianeto de potássio na solução de cloreto de potássio.

3.7.2 Comportamento do DIU no 3D-CPE

O valor do pH do eletrólito suporte foi investigado para avaliar o comportamento do processo redox de uma solução de DIU ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$). As medições foram realizadas em uma faixa de pH de 2,0 a 8,0 por VPD. Além disso, o regime de transporte de massa de DIU (1 mmol L^{-1}) na superfície do eletrodo 3D-CPE foi avaliado por VC, variando a taxa de varredura de 10 a 200 mV s^{-1} em pH 2,0, conforme definido anteriormente.

A VPD foi utilizada para a realização do estudo da influência do pH do eletrólito suporte, entretanto, devido a maior sensibilidade e frequência analítica da VOQ, ela foi escolhida para a determinação de DIU. Dessa forma, foram otimizados seus parâmetros instrumentais, como amplitude (10 - 60 mV), degrau de potencial (1 - 10 mV) e frequência (10 - 60 Hz). Essa otimização foi realizada com uma solução padrão de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU. Sob condições ideais, uma curva analítica foi construída na faixa de 0,25 a $20 \mu\text{mol L}^{-1}$. Uma solução tampão BR (pH = 2,0, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi empregada como eletrólito suporte em uma célula eletroquímica de 5 mL para todas as medições de VOQ.

Já em relação a determinação de DIU por FIA-AMP os parâmetros instrumentais otimizados foram: potencial aplicado (1,0 – 1,25 V), volume de injeção determinado pela alça de amostragem (25 – 150 μL) e vazão do fluxo (1,4 – 3,9 mL min^{-1}). Foi utilizada uma concentração de DIU de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ para essa otimização. A partir disso, uma curva analítica foi construída na faixa de 10 – $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando uma solução tampão BR (pH = 2,0, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte.

A VPD foi escolhida para realizar as análises da determinação simultânea de DIU e CBZ por ter apresentado uma melhor resolução dos picos que a VOQ. Assim seus parâmetros instrumentais também foram otimizados, sendo eles, amplitude (10 - 100 mV), degrau de potencial (1 - 10 mV) e tempo de modulação (10 - 100 ms). Esses estudos foram realizados utilizando uma concentração de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU. Após otimização das condições instrumentais, foi construída uma curva analítica em uma faixa de concentração de 1 a $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ da mistura de ambos os analitos. O eletrólito suporte utilizado para as medições em VPD foi uma solução tampão BR (pH = 10,0, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em uma célula eletroquímica de 5 mL contendo 10% de etanol. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e nas dependências do Núcleo de Pesquisas em Instrumentação e Separações Analíticas (NUPIS – UFJF).

3.7.3 Comportamento eletroquímico do DIU no 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP

O comportamento eletroquímico do DIU foi novamente avaliado no sensor modificado. Utilizando a VPD foi realizado o estudo do efeito do pH do eletrólito suporte, utilizando uma solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ na faixa de pH de 2,0 a 12,0. A VC foi utilizada para verificar o regime do transporte de massa do DIU 100 µmol L⁻¹ na superfície do eletrodo, variando a velocidade de varredura de 50 a 250 mV s⁻¹ em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12,0.

Em seguida, os parâmetros instrumentais da técnica de VPD foram otimizados para a determinação de DIU. Os parâmetros avaliados foram amplitude (10 – 100 mV) e degrau de potencial (1 – 8 mV). Em sequência foi construída uma curva analítica na faixa de 0,99 a 19,2 µmol L⁻¹. Para os experimentos de VPD foi utilizado uma solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12,0 como eletrólito suporte em uma célula eletroquímica de 5 mL.

3.7.4 Preparo das amostras

Para a determinação de DIU utilizando o eletrodo 3D-CPE, no método desenvolvido por VOQ as amostras de cachaça e *garapa* foram adquiridas em um mercado local na cidade de Juiz de Fora. As amostras foram diluídas 50 vezes com solução tampão BR em um balão volumétrico de 5,00 mL, e nenhum procedimento de filtração foi necessário. Além disso, foram preparadas amostras fortificadas em três níveis de concentração: 5,0, 7,0 e 8,0 µmol L⁻¹, usando a solução estoque do padrão de DIU. A determinação de DIU no método desenvolvido por FIA-AMP foi realizada nas amostras de cachaça que já haviam sido obtidas anteriormente e a diluição realizada nas amostras também foi a mesma que no método por VOQ, também sem etapa de filtração. Porém, as amostras foram fortificadas com níveis de concentração de 20,0, 30,0, e 40,0 µmol L⁻¹, também com a solução estoque do padrão de DIU.

A determinação de DIU com o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP por VPD foi realizada em amostras de água da torneira, lago e rio. As amostras de água de torneira foram coletadas nas dependências do laboratório, enquanto as de água de lago e rio foram obtidas na cidade de Juiz de Fora. Todas as amostras foram diluídas 10 vezes com solução tampão BR em balões volumétricos de 5,00 mL; as amostras de lago e rio foram previamente filtradas em papel de filtro para remoção de material particulado. Por fim, elas foram fortificadas em três níveis de concentração: 5,0, 10,0 e 15,0 µmol L⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos, visando avaliar o desempenho dos sensores desenvolvidos e sua aplicação na determinação de DIU nas amostras estudadas.

4.1 Caracterização do sensor 3D-CPE

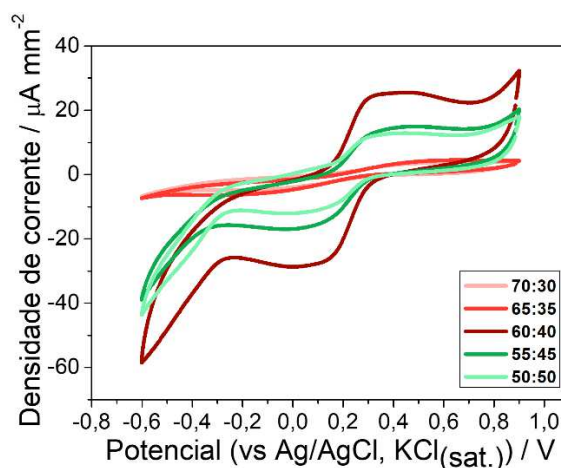
A fim de obter uma composição mais adequada para a pasta condutora, em termos de proporção de matriz polimérica e material condutor, foi realizado um estudo para verificar qual composição teria uma resposta eletroquímica mais satisfatória. Para isso, inicialmente, foram realizadas medições da área eletroativa de todos os sensores, para que desta forma as comparações entre as diferentes composições fossem mais reais. Assim, a densidade de corrente foi calculada utilizando os valores de área eletroativa obtidos para cada sensor, que foram calculados a partir da equação de Cotrell.

Nos estudos preliminares, os voltamogramas obtidos para a sonda redox não apresentaram um perfil voltamétrico satisfatório (Figura 8), uma vez que os picos de oxidação e redução não estavam bem resolvidos. A resposta eletroanalítica está diretamente relacionada à homogeneidade da superfície do eletrodo, sendo ideal que ela apresente o menor número possível de imperfeições. No entanto, considerando que a produção dos sensores é realizada manualmente, variações no processo impactam diretamente na qualidade da superfície e, conseqüentemente, na resposta obtida. Com o aprimoramento das etapas de fabricação por meio da prática contínua, foi possível padronizar tanto o preenchimento dos suportes com a pasta condutora quanto o polimento da superfície eletroativa. Como resultado, as figuras apresentadas nas seções subsequentes deste trabalho exibem voltamogramas mais definidos e adequados para a sonda redox ferricianeto de potássio.

A Figura 8 mostra os voltamogramas de densidade de corrente para todas as proporções estudadas, indicando que os sensores com proporções menores de grafite apresentaram menores respostas eletroquímicas. À medida que a proporção de grafite aumentou, ocorreu uma melhora na resposta eletroquímica para a sonda redox. Entretanto, além da proporção de 55:45 (% m/m) de ABS e grafite, respectivamente, a densidade de corrente diminuiu e a pasta apresentou maior fragilidade, se tornando quebradiça e com maior dificuldade de manipulação, dificultando o processo de preenchimento do suporte do eletrodo e do polimento. Portanto, o material com

uma proporção de 60:40 (% m/m) ABS:grafite foi considerado o mais adequado, demonstrando uma melhor resposta analítica.

Figura 8 – Voltamogramas cíclicos da densidade de corrente da sonda redox ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com diferentes proporções de ABS e grafite na pasta condutora, variando de 70:30 a 50:50 (% m/m). Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

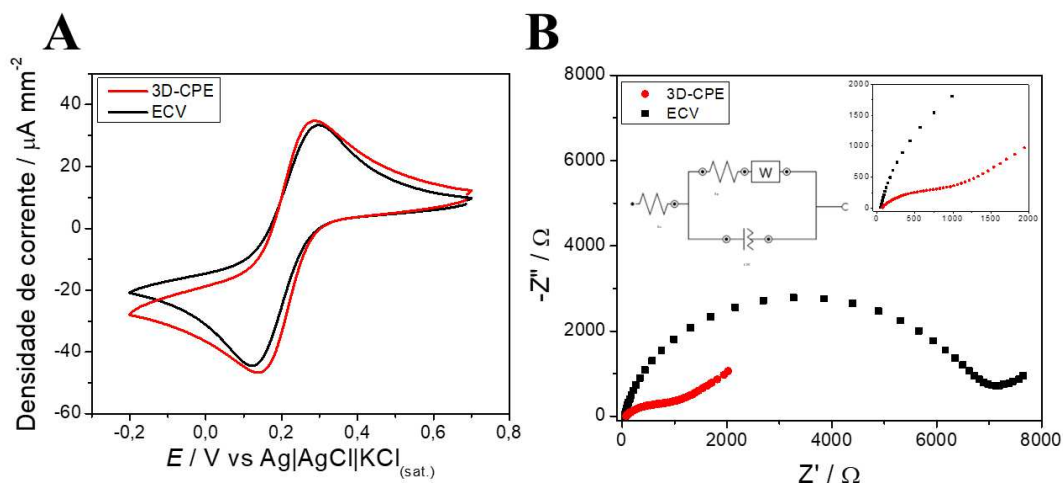


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Com a composição da pasta condutora definida, a sonda de ferricianeto de potássio foi empregada para realizar parte da caracterização da superfície do eletrodo 3D-CPE por meio de medições de EIE. Foi feita uma comparação entre o eletrodo 3D-CPE e o eletrodo de carbono vítreo (ECV) comercial com relação à área eletroativa ($n = 5$) e à resistência de transferência de carga (R_{ct}). A área geométrica dos sensores foi calculada usando o raio da superfície dos sensores, resultando em valores de $7,1$ e $12,6 \text{ mm}^2$ para o 3D-CPE e o ECV, respectivamente. Entretanto, empregando a equação de Cottrell, os valores da área eletroativa para ambos os sensores foram calculados como $(0,98 \pm 0,03) \text{ mm}^2$ e $(1,51 \pm 0,13) \text{ mm}^2$ para o 3D-CPE e o ECV, respectivamente. Notavelmente, foi observado um desempenho eletroquímico similar em termos de densidade de corrente entre os dois sensores, como é mostrado na Figura 9A

A proporção entre a área geométrica dos eletrodos fabricados com a pasta condutora e o ECV foi de $0,56$, enquanto a área eletroativa foi de $0,65$. Além disso, o valor de R_{ct} obtido para o 3D-CPE foi de $1274,8 \Omega$ em comparação com o ECV $7150,2 \Omega$, implicando que os processos redox que ocorrem na superfície eletroativa do eletrodo proposto são mais facilitados em comparação com o ECV (Figura 9B).

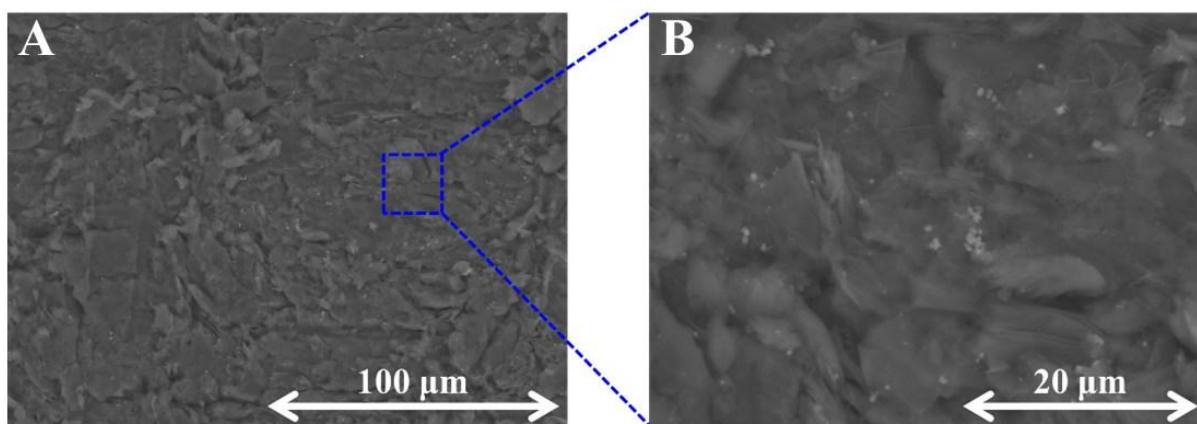
Figura 9 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para uma sonda redox eletroquímica de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) usando 3D-CPE (linha vermelha) e ECV (linha preta) e **(B)** Diagramas Nyquist de 3D-CPE (linha vermelha) e ECV (linha preta) na presença da mesma sonda redox. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Conforme evidenciado pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 10A e 10B, a estrutura rugosa da superfície do sensor 3D-CPE contribui significativamente para o aumento da área eletroativa, uma vez que superfícies rugosas oferecem um maior número de sítios disponíveis para reação eletroquímica. Além disso, essa característica também é fundamental para explicar a diferença observada nos valores de R_{ct} do 3D-CPE em relação ao ECV. O aumento da área eletroativa em eletrodos com maior rugosidade proporciona mais locais para a transferência de elétrons, favorecendo uma cinética eletroquímica mais eficiente e resultando em menores valores de R_{ct} (Miller *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2016).

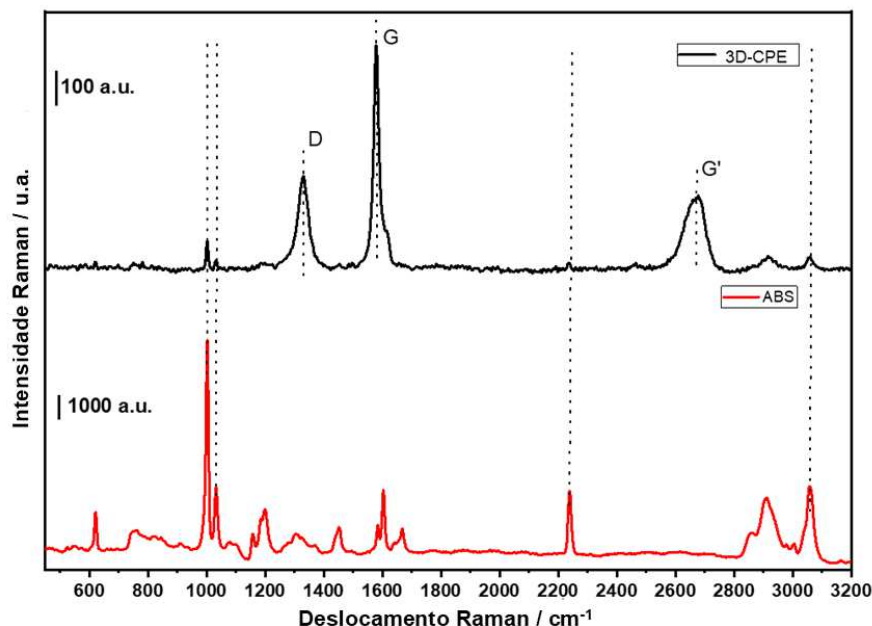
Figura 10 – Imagem MEV registrada para a superfície do eletrodo 3D-CPE com ampliação de (A) 1000 vezes e (B) 4000 vezes.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A Figura 11 mostra o espectro Raman em preto para o eletrodo 3D-CPE e em vermelho para o polímero à base de ABS. No espectro do eletrodo, as bandas D, G e G' características do grafite foram identificadas em 1335, 1580 e 2675 cm^{-1} , respectivamente. A banda D está associada à presença de defeitos estruturais no grafite, e a banda G é característica do carbono com hibridização sp^2 , indicando a presença de grafite altamente cristalino. A banda 2D, um sobretom da banda D, está relacionada à ordem de empilhamento das folhas de grafite (Inam; Brydson; edmonds, 2020; Li, Kuo *et al.*, 2021). Algumas bandas características do polímero ABS também são discerníveis no espectro do eletrodo 3D-CPE. Elas incluem bandas em 1003 e 1033 cm^{-1} , correspondentes ao modo de respiração do anel aromático e à deformação angular C-H, respectivamente. Além disso, a banda em 2240 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação C-N. Por fim, a banda em 3055 cm^{-1} identificada no espectro do eletrodo corresponde ao alongamento C-H do polímero ABS (Tympa *et al.*, 2021).

Figura 11 – Espectro Raman do eletrodo 3D-CPE (linha preta) e ABS (linha vermelha).

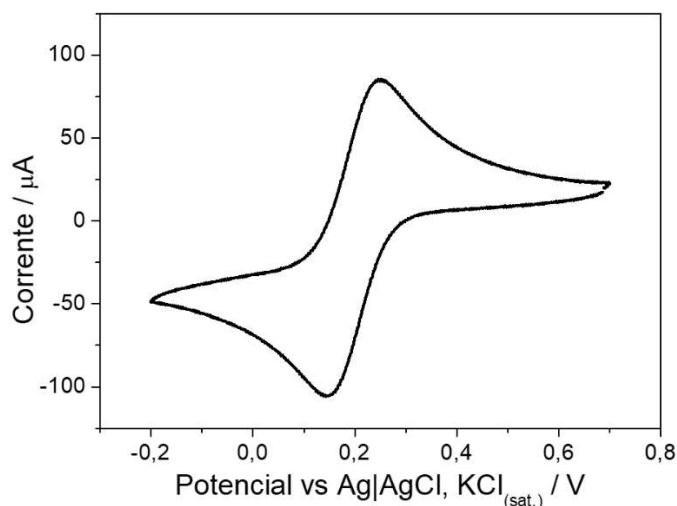


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.2 Construção e caracterização do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP

Com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico do sensor modificado e verificar se sua resposta estava adequada, foi utilizada como sonda redox o ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1}) dissolvido em solução suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A análise foi realizada por meio da VC. O voltamograma obtido apresentou um perfil redox bem definido, caracterizado por picos de oxidação e redução reversíveis, compatíveis com o comportamento esperado da sonda eletroquímica (Figura 12). Esse resultado indica que o sensor modificado apresenta uma superfície eletroativa funcional, capaz de promover a transferência de carga com eficiência, validando sua aplicabilidade para o desenvolvimento de métodos eletroquímicos.

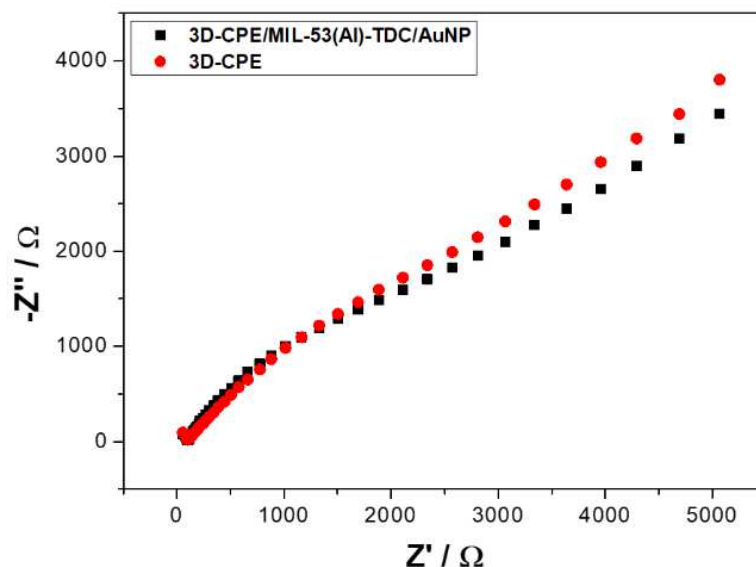
Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido para uma sonda redox eletroquímica de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) no sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Além disso, essa mesma sonda foi empregada na caracterização da superfície do eletrodo por EIE. Para isso, foi realizada uma comparação entre o eletrodo 3D-CPE e o eletrodo 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP, com foco nos valores de R_{ct} . Vale ressaltar que os eletrodos 3D-CPE utilizados nesta comparação pertencem a uma remessa distinta daquela empregada na seção anterior, por esse motivo uma nova medição de R_{ct} foi realizada. O eletrodo 3D-CPE apresentou um valor de $5948,4 \, \Omega$, enquanto o 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP apresentou um valor inferior, de $5466,4 \, \Omega$ (Figura 13).

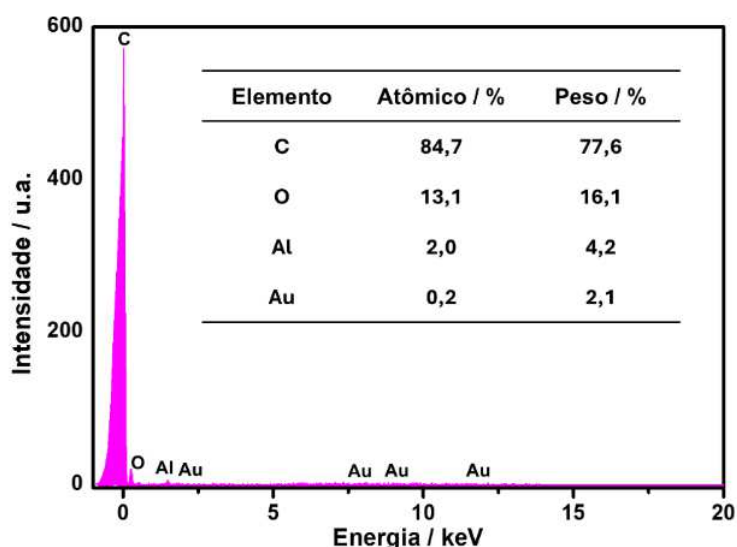
Figura 13 – Diagramas Nyquist do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP (linha preta) e 3D-CPE (linha vermelha) na presença da sonda redox eletroquímica de ferricianeto de potássio (5 mmol L^{-1} em meio KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Utilizando a equação de Cottrell, foram calculadas as áreas eletroativas ($n = 5$) dos sensores limpo e modificado, e foi obtido um valor de $(1,35 \pm 0,1) \text{ mm}^2$ e $(3,4 \pm 0,3) \text{ mm}^2$, respectivamente. A reprodutibilidade do sensor foi avaliada por meio da determinação da área eletroativa de cinco diferentes eletrodos, resultando em RSD de 9%. Essa variação é considerada satisfatória, demonstrando boa reprodutibilidade na construção dos sensores. Em seguida, a caracterização da superfície do eletrodo foi realizada por espectroscopia de dispersão de energia, conforme apresentado na Figura 14. No espectro, observou-se a presença de alumínio e ouro na superfície do eletrodo, confirmando a incorporação da MOF ao material compósito de ABS e grafite.

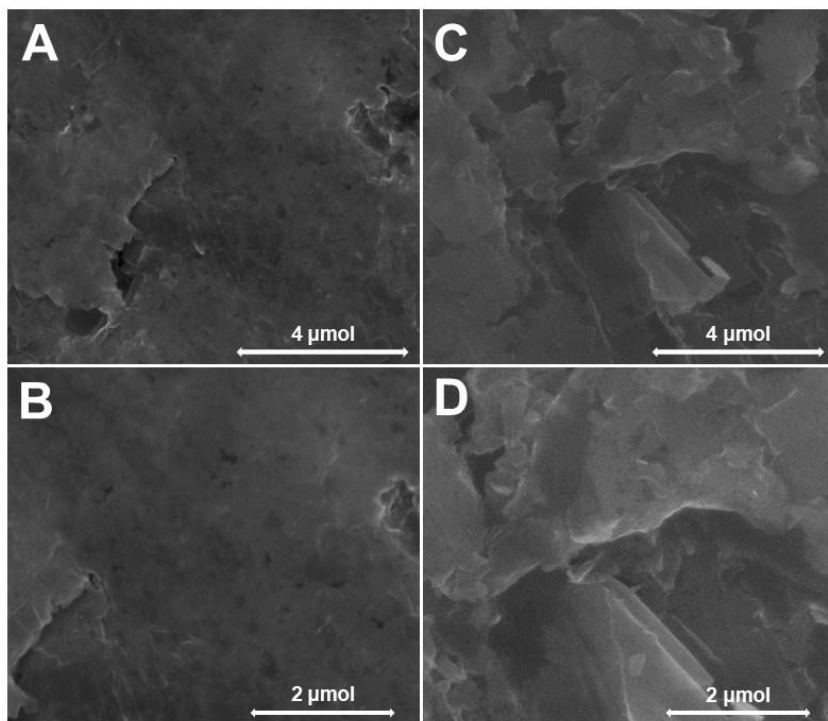
Figura 14 – Espectro EDS e composição elemental do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A caracterização morfológica da superfície do sensor também foi realizada por MEV, além de também ter sido feita do sensor limpo, com ampliações de 30000x e 50000x. As imagens obtidas para o sensor 3D-CPE (Figuras 15A e 15B) revelam uma morfologia relativamente homogênea, com uma superfície composta por camadas finas, característico da incorporação do grafite na matriz polimérica de ABS. Também é possível observar uma certa rugosidade na superfície do sensor, entretanto, quando comparado com o sensor modificado 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP (Figuras 15C e 15D) é visível que há um aumento na rugosidade da superfície do sensor após a modificação. Além disso, na superfície do 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP é notável uma textura mais irregular e com alguns aglomerados de partículas com aspecto cristalino, formando espaços entre esses aglomerados. Essa textura mais irregular e porosa está de acordo com a morfologia típica das MOFs, já que sua principal característica estrutural é justamente a porosidade. Como foi discutido na seção 4.1, o aumento da rugosidade contribui para o aumento da área eletroativa e para o processo de transferência de carga. Diante disso, as imagens MEV das superfícies dos sensores reforçam os dados obtidos experimentalmente para os valores de área eletroativa e R_{ct} .

Figura 15 – Imagem MEV registrada para a superfície do sensor 3D-CPE com ampliação de (A) 30000 vezes e (B) 50000 vezes e para o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP com ampliação de (C) 30000 vezes e (D) 50000 vezes.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.3 Comportamento eletroquímico do DIU no 3D-CPE

Nessa seção, foi descrito os resultados obtidos do comportamento eletroquímico do DIU no sensor 3D-CPE.

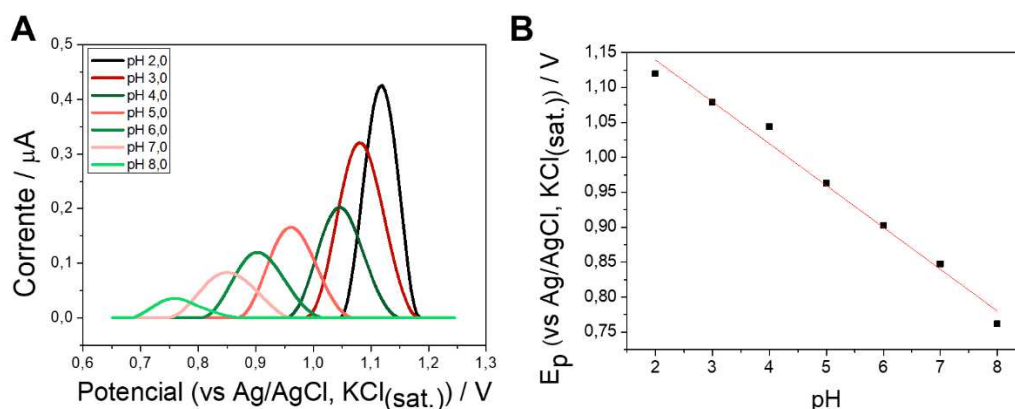
4.3.1 Estudo de pH

O efeito do pH do eletrólito suporte sobre o processo redox do DIU ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi investigado usando VPD e soluções tampões BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com valores de pH variando entre 2,0 e 8,0, conforme ilustrado na Figura 16A. O processo de oxidação do DIU foi facilitado com o aumento do pH do meio, conforme evidenciado por uma leve mudança do potencial de oxidação para regiões mais catódicas. Entretanto, há uma redução notável na sensibilidade à medida que o valor do pH do eletrólito de suporte aumenta, como a sensibilidade foi

determinado como um fator crucial na seleção do pH mais adequado para a quantificação de DIU, o pH 2,0 foi identificado como o valor de pH ideal para o eletrólito de suporte.

Além disso, o processo redox do DIU na superfície do eletrodo 3D-CPE exibiu um comportamento linear ($R^2 = 0,99$) com o pH do meio representado pela equação $E_p = (-0,060 \pm 0,003) \text{ pH} + (1,26 \pm 0,02)$, conforme ilustrado na Figura 16B. A inclinação dessa correlação (60 mV pH^{-1}) se aproxima do valor teórico para sistemas Nernstianos (59 mV pH^{-1}), indicando que a reação redox que ocorre na superfície do eletrodo 3D-CPE envolve números equivalentes de elétrons e prótons.

Figura 16 – (A) Voltamogramas por VPD para o estudo de pH de DIU usando tampão BR 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte e (B) Efeito do pH do eletrólito suporte na resposta analítica (corrente de pico) para o DIU. Condições experimentais VPD: degrau de potencial 5 mV; amplitude 50 mV; tempo de modulação 50 ms.



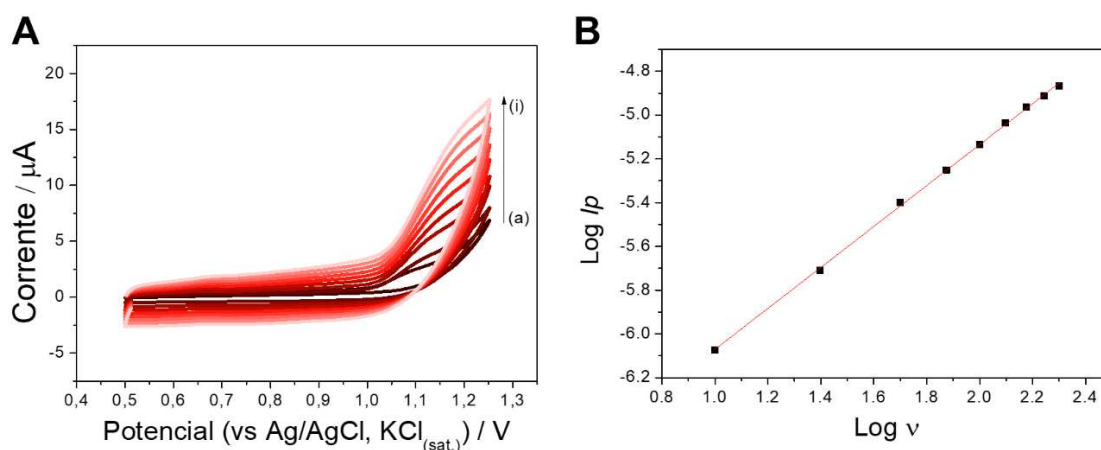
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.3.2 Estudo do regime de transporte de massa de DIU

O regime de transporte de massa do DIU foi realizado por meio da VC, com uma velocidade de varredura variando de 10 a 200 mV s^{-1} , em solução tampão BR (pH = 2,0, 0,1 mol L⁻¹), conforme mostrado na Figura 17A. A correlação logarítmica entre a corrente de pico (I_p) e a velocidade de varredura (v) exibiu uma relação linear ($R^2 = 0,999$), representada pela equação $\log I_p = (-7,01 \pm 0,02) + (0,936 \pm 0,008) \log v$, conforme ilustrado na Figura 17B. O valor do coeficiente angular dessa curva indica um processo eletroquímico controlado por adsorção do DIU na superfície do eletrodo 3D-CPE (Junior, David, 1993). Além disso, o DIU

exibiu um processo de oxidação irreversível com um potencial máximo de oxidação de +1,15 V (vs Ag|AgCl_(s), KCl_(saturado)).

Figura 17 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do regime de transporte de massa do DIU 1 mmol L⁻¹ usando uma velocidade de varredura de (a) 10 a (i) 200 mV s⁻¹ e **(B)** Correlação logarítmica da corrente de pico (*I_p*) com a velocidade de varredura (*v*).
Eletrólito suporte: solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 2,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Para avaliar o mecanismo de oxidação do DIU na superfície do eletrodo, foi utilizada a relação entre o potencial de pico (*E_p*) e o logaritmo neperiano da velocidade de varredura (Ln *v*), com o objetivo de determinar o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação eletroquímica do DIU. Para isso, empregou-se a equação de Laviron (Eq. 2) para um sistema irreversível.

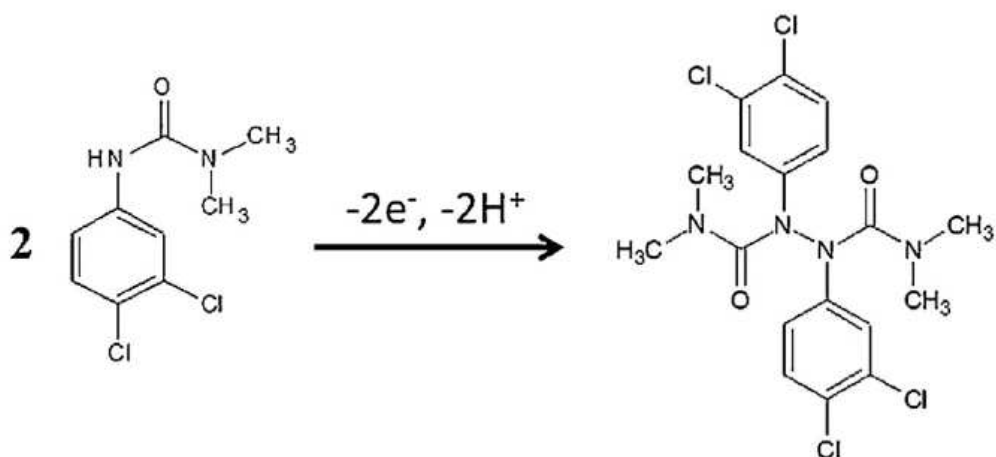
$$E_p(V) = E^0 + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF}\right) \log\left(\frac{RTK_0}{\alpha nF}\right) + \log v \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde *E_p* é o valor do potencial de pico, *E₀* é o potencial redox padrão da espécie, *α* é o coeficiente de transferência de elétrons, *k₀* é a constante de reação heterogênea padrão, *n* é o número de elétrons transferidos, *v* é a velocidade de varredura, *T* é a temperatura, considerada 298 K, *R* é a constante universal dos gases ideais, igual a 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ e *F* é a constante de Faraday, igual a 96480 C mol⁻¹. Para processos irreversíveis, o valor de *α* pode ser atribuído como sendo 0,5 (Bard; Faulkner, 2000).

Com base nessa informação, o valor de *n* foi calculado, assim o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação do DIU é de *n* = 1,70. Dessa forma, pode-se concluir que o mecanismo de oxidação de DIU no eletrodo 3D-CPE envolve a transferência de 2 elétrons.

Como já foi obtido que a proporção nessa reação é igual de prótons e elétrons, é possível presumir o mecanismo de oxidação do DIU (Wong *et al.*, 2015) (Figura 18).

Figura 18 – Mecanismo eletroquímico para o processo de oxidação do DIU na superfície do 3D-CPE.



Fonte: WONG *et al.* (2015).

4.4 Aplicação do 3D-CPE para determinação de DIU por VOQ

Nessa seção, foi apresentado os resultados obtidos para a determinação de DIU por VOQ com o sensor 3D-CPE em amostras de cachaça e *garapa*, além do estudo de possíveis interferentes das matrizes estudadas.

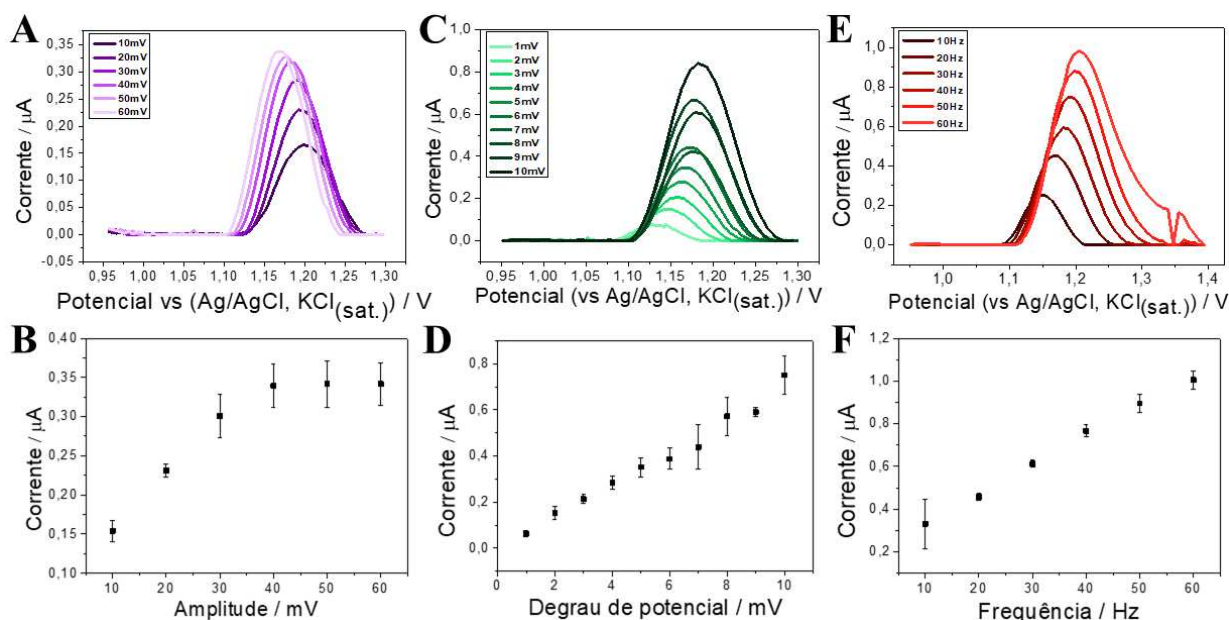
4.4.1 Otimização dos parâmetros da VOQ para determinação de DIU

A técnica selecionada para a determinação de DIU inicialmente foi a VOQ, particularmente adequada para o perfil adsorptivo do DIU na superfície eletródica. Consequentemente, os parâmetros instrumentais para a análise VOQ foram otimizados para obter a mais alta sensibilidade e resolução de pico. As condições ideais obtidas foram uma amplitude de 40 mV, um degrau de potencial de 8 mV e uma frequência de 50 Hz.

Conforme ilustrado nas Figuras 19A e 19B, há um aumento no valor da corrente de pico com o aumento do valor da amplitude, ocorrendo uma estabilização após atingir 40 mV. Além desse valor de amplitude, há um alargamento da base do pico de oxidação. Da mesma forma, o aumento do degrau de potencial (19C e 19D) resulta no aumento da corrente de pico, mas às

custas da piora na resolução, evidenciada pelo alargamento da base do pico. Portanto, um degrau de potencial de 8 mV forneceu o equilíbrio mais satisfatório de resolução e sensibilidade. Além disso, frequências mais altas geram correntes de pico mais altas, mas, além de 60 Hz, ocorre um alargamento significativo do pico. Portanto, 50 Hz foi considerado mais adequado para o método, conforme mostrado nas 19E e 19F.

Figura 19 – Otimização das condições instrumentais da VOQ (A) Voltamogramas da amplitude (variando de 10 a 60 mV), (B) gráfico da amplitude x corrente, (C) voltamogramas do degrau de potencial (variando de 1 a 10 mV), (D) gráfico do degrau de potencial x corrente, (E) voltamogramas da frequência (variando de 10 a 60 Hz) e (F) gráfico da frequência x corrente. 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 2,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.4.2 Construção da curva analítica de DIU por VOQ

A partir de todas as condições instrumentais otimizadas, foi construída uma curva analítica para o DIU (Figura 20A). A curva analítica exibiu duas faixas lineares. A faixa de concentração menor variando de 0,25 a 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, expressa pela equação I_p (μA) = $(0,449 \pm 0,009)$ [DIU] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) + $(0,586 \pm 0,009)$, com um excelente ajuste linear ($R^2 = 0,999$). A faixa de concentração maior variou entre 5,0 e 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, expressa pela equação I_p (μA) =

$(0,290 \pm 0,013)$ [DIU] ($\mu\text{mol L}^{-1}$) + $(1,370 \pm 0,097)$, mostrando também um bom ajuste linear ($R^2 = 0,992$), conforme mostrado na Figura 20B.

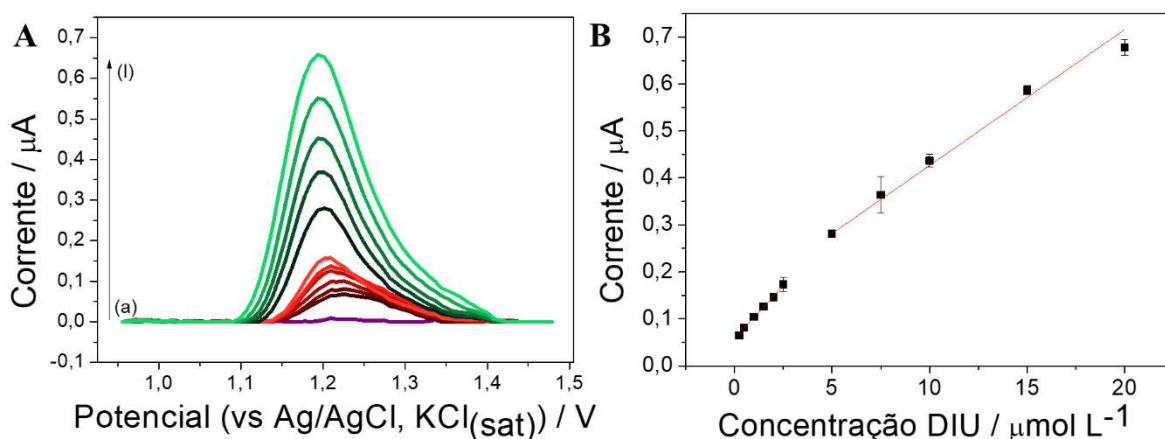
Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo as equações 3 e 4:

$$\text{LD} = 3,3 S_B/A \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{LQ} = 10 S_B/A \quad (\text{Eq. 4})$$

seguindo as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), onde S_B é o erro do coeficiente linear e A é o coeficiente angular da curva analítica. Os valores obtidos foram $0,069 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,208 \mu\text{mol L}^{-1}$ e para LD e LQ, respectivamente. A sensibilidade analítica do sensor 3D-CPE para esse método foi estimada em $0,46 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$.

Figura 20 – (A) Voltamogramas por VOQ para curva analítica de DIU em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 2,0 usando 3D-CPE como eletrodo de trabalho, sendo (a) branco; (b) 0,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (c) 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (d) 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (e) 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (f) 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (g) 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (h) 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (i) 7,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (j) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (k) 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (l) 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e **(B)** Ajustes lineares das curvas analíticas para DIU. Condições experimentais: amplitude 40 mV; degrau de potencial 8 mV; frequência 50 Hz.

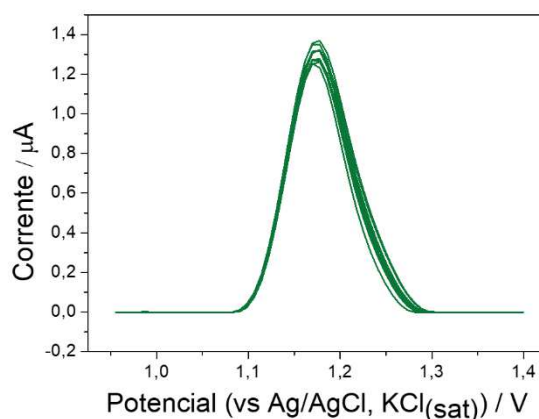


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Foi realizado um estudo de repetibilidade a fim de avaliar a precisão dos sensores. Foram realizadas 10 medidas por VOQ com uma solução de concentração de DIU de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica. O desvio padrão relativo (RSD) obtido para essas medições foi de

3,1% (Figura 21). Esse resultado indica que o sensor desenvolvido apresentou excelente precisão ao aplicar o método otimizado por VOQ para determinação de DIU.

Figura 21 – Voltamogramas por VOQ obtidos a partir do estudo de repetibilidade ($n = 10$) usando o sensor 3D-CPE para medições de uma solução de DIU com concentração de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0. Condições experimentais: amplitude 40 mV; degrau de potencial 8 mV; frequência 50 Hz.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.4.3 Determinação de DIU em amostras de cachaça e caldo-de-cana

O uso do sensor 3D-CPE na quantificação de DIU por VOQ em amostras reais foi comprovada para amostras de garapa e cachaça. Ambas as amostras foram diluídas em eletrólito de suporte (50 vezes), sendo também fortificadas em três níveis de concentração: 5, 7 e $8 \mu\text{mol L}^{-1}$ a fim de avaliar a exatidão do método. Devido às matrizes complexas das amostras, o método de adição padrão foi empregado para mitigar as interferências decorrentes do efeito de matriz nas análises. Os valores de concentração obtidos para cada amostra são apresentados na Tabela 1, juntamente com as taxas de recuperação (variando entre 101% e 111%), demonstrando que o método proposto apresenta exatidão e que a utilização do método de adição de padrão foi eficaz para minimizar a interferência da matriz nas análises.

Tabela 1 – Valores de recuperação (média) obtidos para amostras fortificadas de cachaça (C) e garapa (G) (n = 3) por VOQ.

Amostras	Adicionado / μmolL^{-1}	Encontrado / μmolL^{-1}	Recuperação / %
C0	0,0	< LD	-
C1	5,0	$5,5 \pm 0,3$	109
C2	7,0	$7,4 \pm 0,5$	111
C3	8,0	$8,6 \pm 1,6$	103
G0	0,0	< LD	-
G1	5,0	$5,2 \pm 0,8$	105
G2	7,0	$6,7 \pm 0,2$	101
G3	8,0	$8,5 \pm 1,9$	102

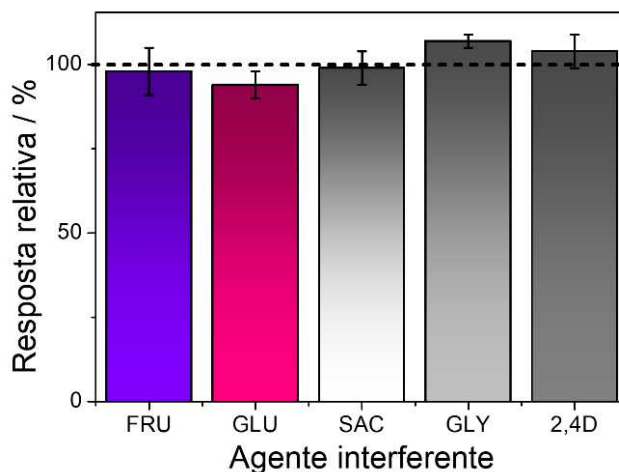
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.4.4 Estudo de interferentes

Foram realizados testes de interferência para a determinação voltamétrica de DIU por VOQ, avaliando a influência da frutose (FRU), glicose (GLI), sacarose (SAC), glifosato (GLY) e ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), usando uma proporção de concentração de 1:1. Esses testes de interferência foram realizados com essas espécies devido à possibilidade de sua presença na matriz estudada. Em todos os testes, a concentração de DIU na célula eletroquímica foi mantida em $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ com tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0).

Em geral, a resposta obtida para o DIU apresentou variações de até 7,3 %, conforme mostrado na Figura 22. Esses resultados ressaltam que o sensor 3D-CPE demonstrou seletividade adequada para a determinação de DIU na presença de outros compostos como pesticidas comumente usados no cultivo e componentes da matriz da amostra.

Figura 22 – Percentagens médias resultantes das análises de interferência para a determinação de DIU, realizadas usando uma proporção de concentração de 1:1 para FRU, GLU, SAC, GLY e 2,4-D. A concentração de DIU usada na célula eletroquímica foi de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.5 Aplicação do 3D-CPE para determinação de DIU por FIA-AMP

Nessa seção, está apresentado os resultados obtidos para a determinação de DIU por FIA-AMP com o sensor 3D-CPE em amostras de cachaça.

4.5.1 Otimização dos parâmetros do FIA-AMP para determinação de DIU

Tendo em vista o caráter adsorptivo do DIU e a eficiência do sistema em fluxo em limpar a superfície do eletrodo entre uma injeção e outra, minimizando o envenenamento do eletrodo, foi desenvolvido um método para determinação de DIU usando o sistema FIA-AMP. Um benefício de minimizar o envenenamento da superfície do eletrodo é aumentar o seu tempo de vida útil, diminuindo o descarte de sensores e, conseqüentemente, a geração de resíduos. Diante disso, os parâmetros instrumentais dessa técnica foram otimizados para obter melhor sensibilidade e resolução de pico. Assim, alguns parâmetros inerentes à técnica foram otimizados, incluindo o potencial aplicado, a vazão e o volume da alça de amostragem, as faixas selecionadas foram de +1,0 a +1,25 V (vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$), 1,4 a $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ e 25 a $150 \mu\text{L}$, respectivamente. A otimização foi realizada com uma solução padrão de DIU $25 \mu\text{mol L}^{-1}$.

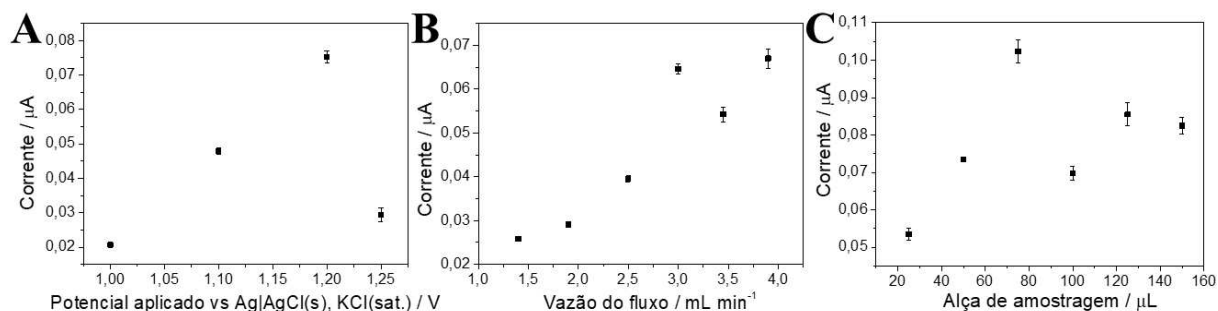
diluída em solução tampão BR ($\text{pH} = 2,0$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com 10 % de etanol, utilizando a mesma solução tampão como solução carreadora.

O primeiro parâmetro estudado foi o potencial de oxidação, avaliado na faixa de $+1,0$ a $+1,25 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$). Conforme a Figura 23A, foi observado um ganho de sinal analítico até $+1,2 \text{ V}$. Após esse valor, houve perda de precisão entre as medições e, possíveis espécies interferentes nas amostras são mais propensas a serem oxidadas. Há uma queda brusca de sinal entre o potencial $+1,2 \text{ V}$ e $+1,25 \text{ V}$, um desvio do comportamento esperado, que se repetiu mesmo realizado outras medições. Uma possível explicação é o envenenamento da superfície eletroativa, causado pela sequência de injeções da solução estoque de DIU. Assim, o potencial de $+1,2 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$) foi selecionado como ideal.

Para a otimização da vazão do fluxo, foram avaliadas taxas entre $1,4$ e $3,9 \text{ mL min}^{-1}$, conforme apresentado na Figura 23B. Foi observado um aumento progressivo do sinal eletroanalítico com o incremento da vazão, entretanto, a partir de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, o sinal tende à estabilização. Além disso, em vazões mais elevadas, foi verificado um aumento na variação entre as medições. Dessa forma, a taxa de fluxo de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada como condição ideal. Considerando os princípios da Química Verde, é recomendado, sempre que possível, a minimização do volume de resíduos gerados. Portanto, operar em vazões menores que mantenham um sinal eletroanalítico adequado é uma estratégia satisfatória e alinhada à sustentabilidade.

Por fim, a alça de amostragem foi avaliada com volumes variando de 25 a $150 \mu\text{L}$. Foi verificado um aumento do sinal analítico até $75 \mu\text{L}$, volume a partir do qual foi observado um decaimento na resposta. Esse comportamento pode ser atribuído ao caráter adsorptivo do DIU, que possivelmente leva à saturação dos sítios eletroativos da superfície do eletrodo, resultando na diminuição do sinal. Dessa forma, a alça de amostragem de $75 \mu\text{L}$ foi selecionada como a condição ideal (Figura 23C).

Figura 23 – Resultados da otimização dos parâmetros instrumentais para determinação de DIU por FIA-AMP: **(A)** Potencial aplicado (vs Ag|AgCl_(s), KCl_(sat.)), **(B)** vazão do fluxo do eletrólito suporte e **(C)** volume da alça de amostragem. Condições: DIU 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR pH 2,0 a 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte.

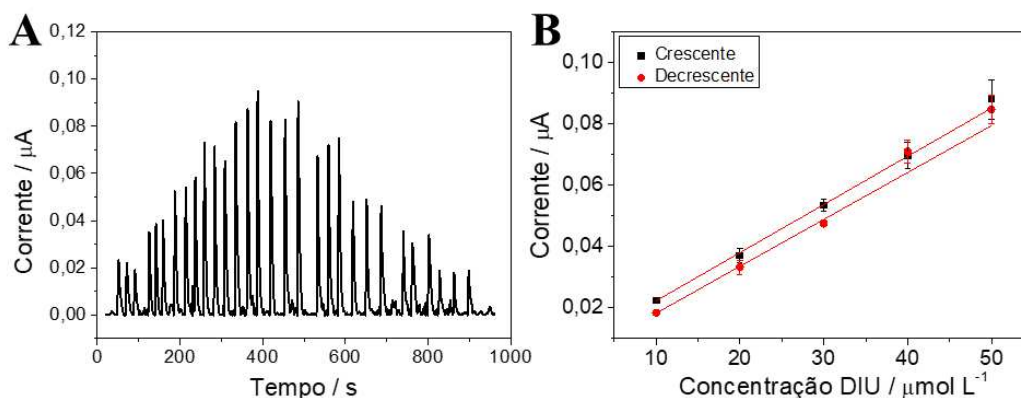


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.5.2 Construção da curva analítica de DIU por FIA-AMP

A partir dos parâmetros instrumentais otimizados, foi construída uma curva analítica na faixa de 10 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, a partir de uma solução padrão de DIU diluída em solução tampão BR (0,1 mol L^{-1} , pH 2,0). A construção da curva analítica foi feita tanto no modo crescente quanto no decrescente, para avaliar se havia comprometimento dos sinais obtidos devido a algum efeito de memória (Figura 24A). Foram obtidas faixas lineares crescentes e decrescentes, com ajustes satisfatórios, com $R^2 = 0,999$ e 0,991, respectivamente, expressas pelas seguintes equações: $I_p (\mu\text{A}) = (0,0157 \pm 0,0002) [\text{DIU}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (0,065 \pm 0,005)$ para a curva crescente (Figura 24B) e $I_p (\mu\text{A}) = (0,0153 \pm 0,0007) [\text{DIU}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (0,03 \pm 0,01)$ para a curva decrescente (Figura 24B). Observando o coeficiente angular das duas curvas, 0,0157 e 0,0153 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$, eles não apresentam uma diferença significativa. Isso sugere que nas condições empregadas na análise, não foi observado efeito de adsorção de DIU ou de algum produto de oxidação sobre a superfície do eletrodo.

Figura 24 – Amperograma (A) para curva analítica (crescente e decrescente) de DIU (10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$); Gráfico de correlação entre a corrente de pico e a concentração de DIU para a curva analítica (B) crescente e decrescente. Condições experimentais: Solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 2,0 como eletrólito suporte; eletrodo de referência Ag|AgCl(s), KCl_(sat.); alça de amostragem de 75 μL ; fluxo de 3 mL min^{-1} ; potencial aplicado de +1,2 V.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os valores de LD e LQ foram estimados usando as equações 3 e 4 do item 4.3, descritas anteriormente. A partir dos dados obtidos para a curva crescente os valores de LD e LQ foram estimados como 1,05 e 3,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto para a curva decrescente foram estimados como 2,15 e 6,54 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A sensibilidade analítica do 3D-CPE para esse método para a curva crescente e decrescente foram estimadas, sendo obtido os valores 0,0160 e 0,0156 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$, respectivamente.

4.5.3 Aplicação em amostras de cachaça

A aplicabilidade do método desenvolvido para quantificação de DIU por FIA-AMP em amostras reais foi comprovada para amostras de cachaça. Após otimização das condições instrumentais, o método foi aplicado para quantificação do DIU em amostras reais. A diluição das amostras foi feita em eletrólito suporte (50 vezes), e as mesmas foram fortificadas em três níveis de concentração: 20, 30 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de concentração obtidos para cada amostra estão apresentados na Tabela 2, assim como as taxas de recuperação (variando entre 99% e 109%), demonstrando que o método proposto apresenta exatidão, além de não apresentar evidências de interferência da matriz nas análises.

Tabela 2 – Valores de recuperação (média) de DIU (n = 3) obtidos para amostras fortificadas de cachaça analisadas por FIA-AMP.

Amostras	Adicionado / μmolL^{-1}	Encontrado / μmolL^{-1}	Recuperação / %
C0	0,0	< LD	-
C1	20,0	$21,7 \pm 0,5$	109 ± 2
C2	30,0	$30,4 \pm 2,5$	101 ± 8
C3	40,0	$39,5 \pm 0,6$	99 ± 2

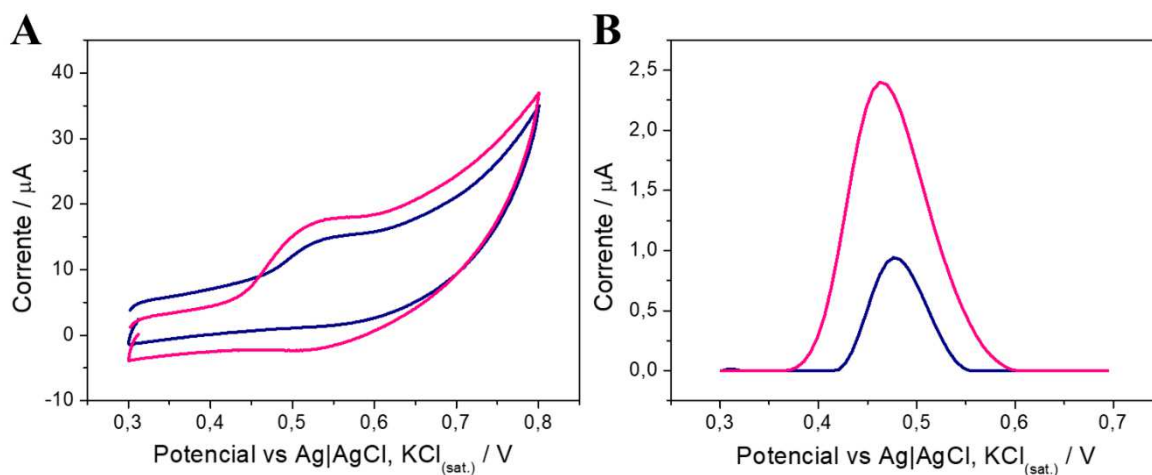
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.6 Modificação da pasta condutora com MIL-53(Al)-TDC/AuNP

A modificação na pasta condutora foi estudada para verificar se ocorreria uma melhora na sensibilidade do método analítico, possibilitando trabalhar com menores concentrações de DIU na célula eletroquímica com a VPD. A motivação de desenvolver um método para determinação de DIU com a VPD surgiu ao realizar os estudos para a detecção simultânea de DIU e CBZ. O que foi observado nos estudos para a análise simultânea desses compostos foi: 1) utilizando a VOQ os picos dos analitos se sobrepunham, enquanto a VPD proporcionava picos com melhor resolução e 2) o aumento da concentração dos analitos na célula eletroquímica compromete a resolução dos picos de oxidação dos compostos. Diante disso, a conclusão adequada é utilizar a VPD no desenvolvimento do método e trabalhar nas menores concentrações possíveis para obter picos bem resolvidos, que possibilitem a quantificação dos analitos de forma eficiente, visto que a concentração esperada desses analitos nas amostras deve ser baixa. Portanto, a estratégia adotada foi realizar uma modificação no sensor. Inicialmente os estudos com o sensor modificado foi realizado apenas para o DIU devido a maior simplicidade para avaliar os resultados derivados de somente um analito.

Também havia interesse em verificar se o potencial de pico seria antecipado, facilitando o processo de oxirredução. Considerando isso, a performance do eletrodo com a pasta modificada foi avaliada inicialmente pelo aumento da corrente de pico do DIU por meio da VC (Figura 25A) e da VPD (Figura 25B). Em ambas as técnicas houve um incremento na corrente de pico do DIU em torno de 2,5 vezes. No entanto, não houve deslocamento significativo no potencial de pico do DIU, ocorrendo uma variação de aproximadamente 14 mV.

Figura 25 – Comparação dos eletrodos (—) 3D-CPE e (—) 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP (A) VC para DIU $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) VPD para DIU $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12,0. Condições experimentais: VC velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} ; VPD amplitude: 80 mV ; degrau de potencial 7 mV ; tempo de modulação 50 ms .



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.7 Comportamento eletroquímico do DIU no 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP

O estudo do comportamento eletroquímico do DIU foi avaliado novamente na superfície do eletrodo após a modificação da pasta condutora. Dessa forma, foram realizados estudos da influência do pH do eletrólito suporte e do regime de transporte de massa.

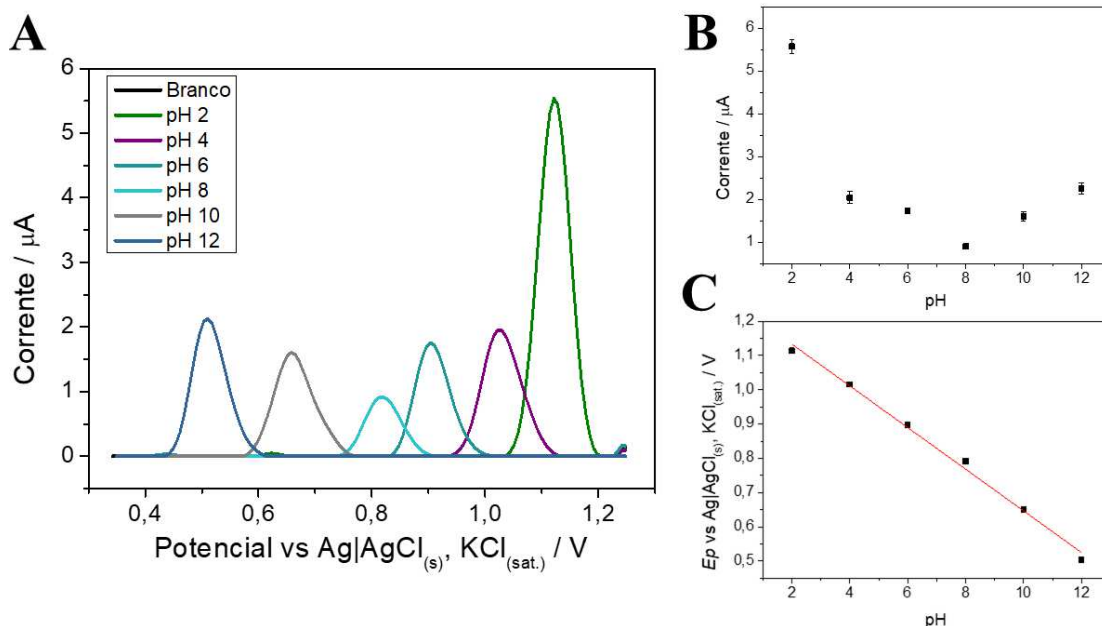
4.7.1 Estudo de pH

Da mesma forma que anteriormente, conforme item 4.2.1, o efeito do pH do eletrólito suporte sobre o processo redox do DIU ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi investigado, por meio da VPD e usando soluções tampões BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com valores de pH variando entre 2,0 e 12,0. Assim como na superfície do 3D-CPE, aqui também foi observado uma melhora no processo de oxidação do DIU com o aumento do valor de pH do meio, evidenciado pela antecipação do potencial de oxidação para regiões mais catódicas, conforme mostrado na Figura 26A. Em relação a corrente de pico, em meio mais ácido houve uma maior corrente, sendo a corrente no pH 2,0 quase 3x maior que a do pH 12,0 (Figura 26B). No entanto, mesmo sendo menor, a corrente de pico no pH 12,0 foi satisfatória, e o potencial de oxidação apresentou uma antecipação de aproximadamente 600 mV , o que é interessante considerando que quanto mais

próximo de 0 V for esse potencial, menor será a chance de interferência na análise. Considerando esses pontos citados, o pH 12,0 foi escolhido como valor ideal para o eletrólito suporte.

O processo redox do DIU na superfície do eletrodo modificado também exibiu um comportamento linear ($R^2 = 0,99$) representado com a equação $Ep = (-0,061 \pm 0,002) \text{ pH} + (1,25 \pm 0,02)$ com o valor do pH do eletrólito suporte, conforme ilustrado na Figura 26C. A inclinação dessa correlação (61 mV pH^{-1}) se aproxima do valor teórico para sistemas Nernstianos (59 mV pH^{-1}), sendo indicativo de que a reação redox que ocorre na superfície do eletrodo 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP envolve números equivalentes de elétrons e prótons, da mesma forma que ocorre na superfície do 3D-CPE.

Figura 26 – (A) Voltamogramas por VPD para o estudo de pH de DIU $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e (B) Efeito do valor de pH do meio do eletrólito suporte na resposta analítica (corrente de pico) e (C) Efeito do valor de pH do meio no potencial de pico. Condições experimentais VPD: amplitude: 100 mV ; degrau de potencial 7 mV ; tempo de modulação 50 ms .



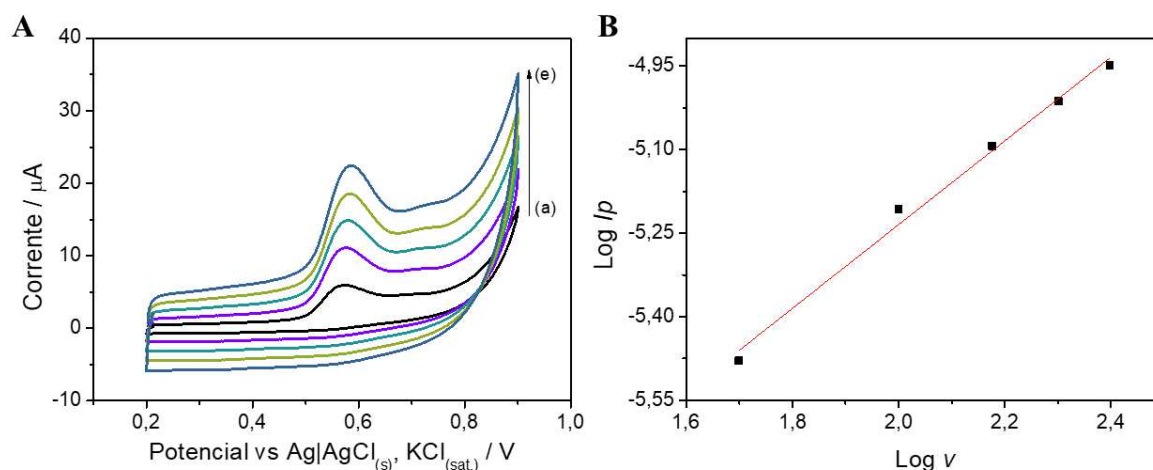
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.7.2 Estudo do regime de transporte de massa

O regime de transporte de massa do DIU para esse sensor também foi realizado por meio da VC. Variando a velocidade de varredura de 50 a 250 mV s^{-1} , em solução tampão BR ($\text{pH} = 12,0$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), conforme mostrado na Figura 27A. A correlação logarítmica entre a corrente de pico (I_p) e a velocidade de varredura (v) exibiu uma relação linear ($R^2 = 0,99$), representada pela equação $\log I_p = (-6,74 \pm 0,08) + (0,75 \pm 0,04) \log v$, conforme ilustrado na Figura 27B. O valor do coeficiente angular dessa curva indica um processo eletroquímico controlado tanto por difusão quanto por adsorção do DIU na superfície do eletrodo 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP (Junior, David, 1993). Nessa superfície o DIU também apresentou um processo redox irreversível, com um potencial máximo de oxidação em aproximadamente $+0,56 \text{ V}$ (vs $\text{Ag|AgCl}_{(\text{s})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$).

Figura 27 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do regime de transporte de massa do DIU $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de (a) 50 a (i) 250 mV s^{-1} e **(B)** Correlação logarítmica da corrente de pico (I_p) com a velocidade de varredura (v).

Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.8 Aplicação do 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP para determinação de DIU por VPD

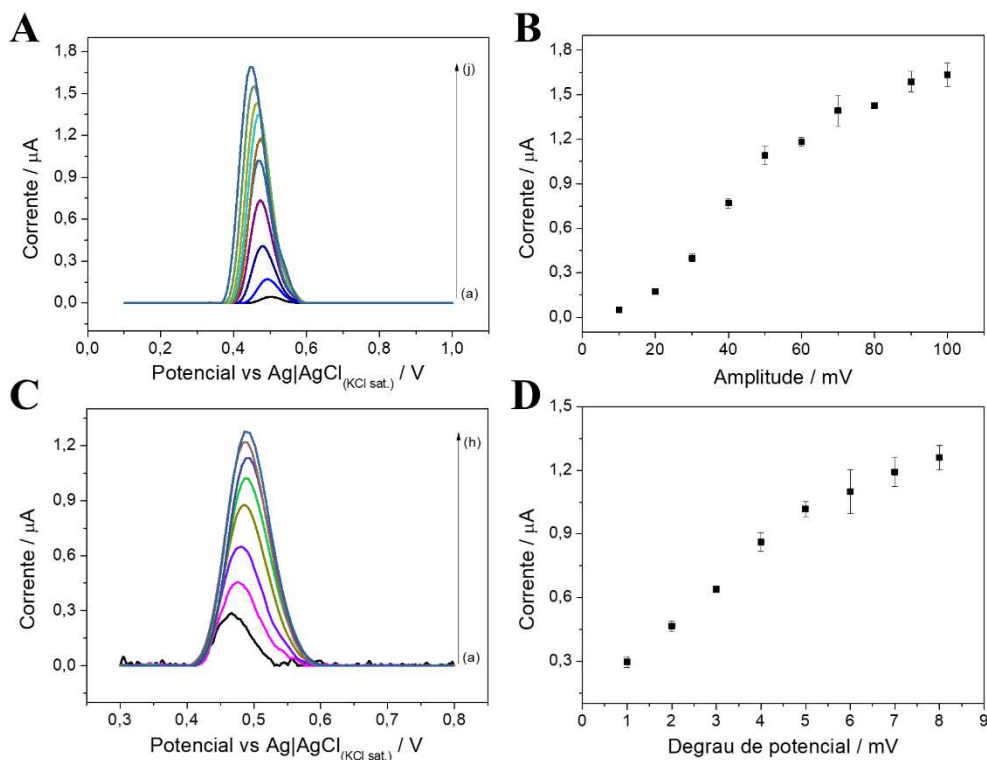
Nessa seção, foi apresentado os resultados obtidos para a determinação de DIU em amostras de água de torneira, água de rio e água de lago utilizando o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP por VPD.

4.8.1 Otimização do método

As condições instrumentais para análise de DIU ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 12,0) por VPD foram otimizadas. Foram estudados valores de amplitude variando de 10 a 100 mV (Figura 28A e 28B). Com o aumento do valor de amplitude, ocorreu um ganho em termos de corrente de pico, assim como um leve alargamento na base de pico, ocorrendo praticamente uma estabilização nesse ganho de corrente a partir de 80 mV. Sendo assim, o valor de 80 mV foi considerado como adequado para as medidas posteriores.

Em seguida, foram estudados o valor do degrau de potencial de 1 a 8 mV (Figura 28C e 28D). Similar ao estudo da amplitude, com o aumento do valor do degrau de potencial houve um ganho no valor da corrente de pico e um alargamento da base do pico. A partir de 6 mV o ganho de corrente começa a não ser tão significativo, e em 8 mV o voltamograma começa a perder resolução. Diante disso, o degrau de potencial de 7 mV foi considerado o mais adequado, nesse valor ainda não ocorreu perda na resolução do voltamograma e há um ganho em termos de frequência analítica quando comparado ao degrau de potencial de 6 mV.

Figura 28 – Otimização das condições instrumentais da VPD. **(A)** Voltamogramas de amplitude (variando de (a) 10 a (j) 100 mV), **(B)** gráfico da amplitude x corrente, **(C)** voltamogramas do degrau de potencial (variando de (a) 1 a (h) 8 mV), **(D)** gráfico do degrau e potencial x corrente. $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12,0.

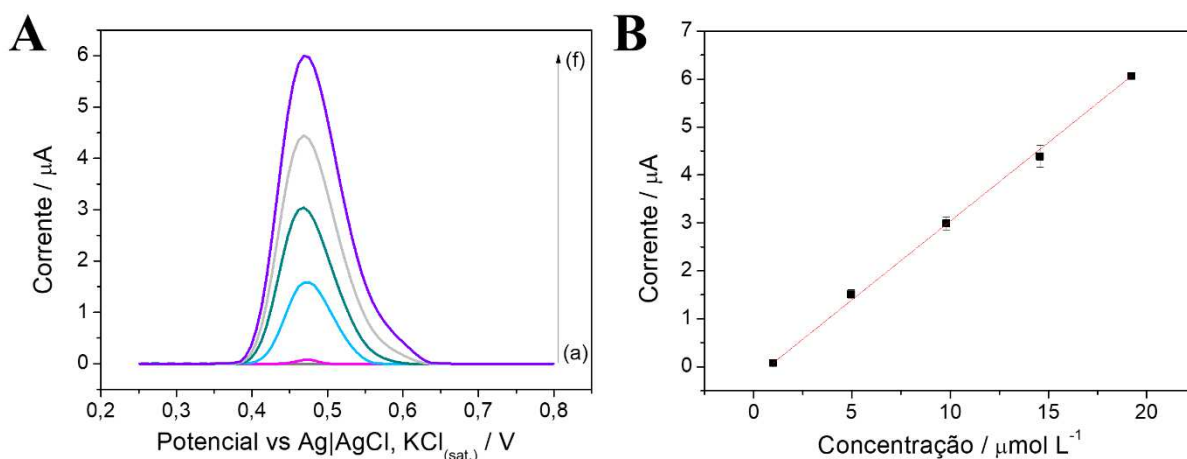


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.8.2 Construção da curva analítica do DIU por VPD

A partir de todas as condições instrumentais otimizadas, foi construída uma curva analítica para o DIU (Figura 29A e 29B) por VPD. A faixa de concentração da curva variou de $0,99$ a $19,23 \mu\text{mol L}^{-1}$, expressa pela equação $I_p (\mu\text{A}) = (0,328 \pm 0,002) [\text{DIU}] (\mu\text{mol L}^{-1}) - (0,247 \pm 0,004)$, com um excelente ajuste linear ($R^2 = 0,999$). O LD e LQ também foram calculados de acordo as equações 3 e 4, seguindo as recomendações da IUPAC. Os valores obtidos foram $0,040 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,122 \mu\text{mol L}^{-1}$, para LD e LQ, respectivamente. Esse resultado quando comparado com o sensor 3D-CPE é cerca de 42% menor para o LD, uma diminuição expressiva no limite de detecção.

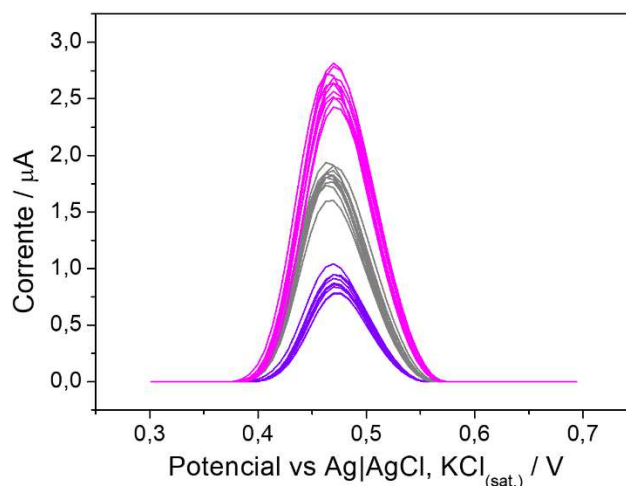
Figura 29 – (A) Voltamogramas por VPD para curva analítica de DIU em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 12,0 usando 3D-CPE-MOF/MIL-53(Al)-TDC/AuNP como eletrodo de trabalho, sendo (a) branco; (b) 0,99 µmol L⁻¹; (c) 4,95 µmol L⁻¹; (d) 9,80 µmol L⁻¹; (e) 14,56 µmol L⁻¹; (f) 2 µmol L⁻¹; e (g) 19,23 µmol L⁻¹ e **(B)** Ajuste linear da curva analítica para DIU. Condições experimentais VPD: amplitude 80 mV; degrau de potencial 7 mV; tempo de modulação 50 ms.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Foi realizado um estudo de repetibilidade a fim de avaliar a precisão dos sensores. Foram realizadas 10 medidas por VPD em 3 níveis diferentes de concentração de DIU na célula eletroquímica, 5 µmol L⁻¹, 10 µmol L⁻¹ e 15 µmol L⁻¹. As medições foram realizadas de forma sequencial, com apenas uma agitação da solução na célula eletroquímica por 5 segundos entre cada análise. Não foi realizado nenhum procedimento de polimento ou qualquer outro tipo de limpeza da superfície do eletrodo entre as medições. O RSD obtido para essas medidas nas diferentes concentrações de DIU foi de 10,0 %, 8,4 % e 7,1 %, respectivamente (Figura 30). Esses resultados indicam que o sensor desenvolvido apresenta excelente precisão ao aplicar o método otimizado por VPD para determinação de DIU.

Figura 30 – Voltamogramas por VPD obtidos a partir do estudo de repetibilidade ($n = 10$) usando o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP para medições de uma solução de DIU com concentração de 5 (—), 10 (—) e 15 (—) $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12,0. Condições experimentais VPD: amplitude 80 mV; degrau de potencial 7 mV; tempo de modulação 50 ms.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.8.3 Determinação de DIU em amostras de água de torneira, de rio e de lago

Foi realizado a comprovação da eficácia do sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP na determinação de DIU por VPD em amostras reais de água de torneira, água de rio e água de lago. Com as condições instrumentais do método otimizadas, ele foi aplicado para quantificação do DIU nas amostras. Dessa forma, foram realizados ensaios de adição e recuperação para verificar a exatidão do método. Assim, as amostras foram fortificadas em três níveis de concentração: 5,0, 10,0 e 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os valores de concentração obtidos para cada amostra são apresentados na Tabela 3, juntamente com as taxas de recuperação (variando entre 97 % e 105 %). Esses valores demonstram que o método proposto com o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP apresenta boa exatidão para o monitoramento de DIU em amostras de água. O preparo das amostras foi simples e rápido, se tratou de duas etapas: a filtragem em papel de filtro, seguida da diluição em eletrólito suporte (10 vezes).

Tabela 3 – Valores de recuperação (média) de DIU ($n = 3$) obtidos para amostras fortificadas de água de torneira (AT), água de lago (AL) e água de rio (AR) analisadas por VPD.

Amostras	Adicionado / μmolL^{-1}	Encontrado / μmolL^{-1}	Recuperação / %
AT0	0,0	< LD	-
AT1	5,0	$4,9 \pm 0,3$	99 ± 6
AT2	10,0	$9,9 \pm 0,5$	99 ± 5
AT3	15,0	$15,7 \pm 0,6$	105 ± 4
AL0	0,0	< LD	-
AL1	5,0	$5,1 \pm 0,3$	102 ± 5
AL2	10,0	$9,7 \pm 0,7$	97 ± 7
AL3	15,0	$15,6 \pm 1,2$	104 ± 8
AR0	0,0	< LD	-
AR1	5,0	$4,9 \pm 0,4$	98 ± 7
AR2	10,0	$10,4 \pm 0,5$	104 ± 5
AR3	15,0	$15,6 \pm 0,9$	104 ± 6

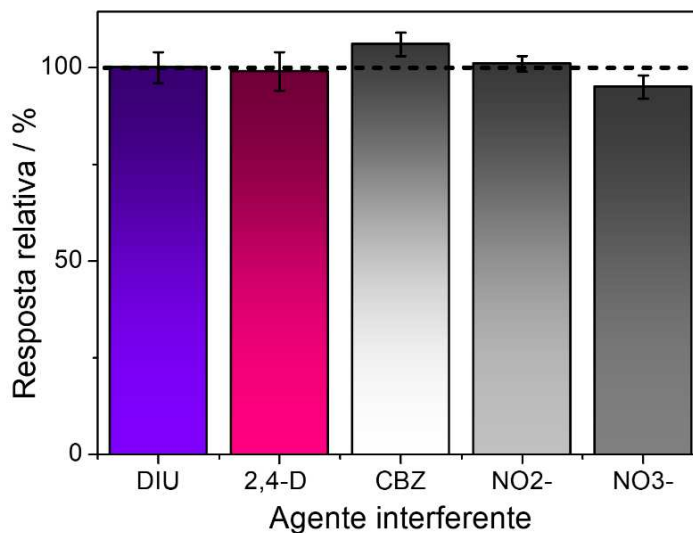
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.8.4 Estudo de interferentes

Foram realizados testes de interferência para a determinação voltamétrica de DIU por VPD, avaliando a influência do 2,4-D ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$), CBZ ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_2^- ($250 \mu\text{mol L}^{-1}$), e NO_3^- (10 mmol L^{-1}) utilizando proporções específicas para cada agente, de acordo com os valores de LMR em amostras de água de cada um em relação ao DIU. Esses testes de interferência foram realizados com essas espécies devido à possibilidade da presença nas matrizes estudadas. Em todos os testes, a concentração de DIU na célula eletroquímica foi mantida em $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ com solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12,0.

Em geral, a resposta obtida para o DIU apresentou variações de até 6,2 %, conforme mostrado na Figura 31. Esses resultados ressaltam que o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP demonstrou seletividade apropriada para a determinação de DIU na presença de determinados compostos como pesticidas comumente usados no cultivo e componentes da matriz das amostras de água de torneira, lago e rio.

Figura 31 – Percentagens médias resultantes das análises de interferência para a determinação de DIU ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$) para 2,4-D ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$), CBZ ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_2^- ($250 \mu\text{mol L}^{-1}$), e NO_3^- (10 mmol L^{-1}).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.9 Comparação dos métodos desenvolvidos para determinação de DIU no 3D-CPE

Foi feita uma análise comparativa dos métodos desenvolvidos utilizando o mesmo sensor, o 3D-CPE, visando avaliar as diferenças que cada técnica utilizada. Essa análise revelou diferenças significativas na determinação de DIU utilizando a VOQ e o FIA-AMP. Os aspectos avaliados foram a faixa linear, LD, sensibilidade, recuperação e frequência analítica, e são apresentados na Tabela 4. A técnica VOQ apresenta duas faixas lineares distintas, $0,25 - 2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5 - 20 \mu\text{mol L}^{-1}$, oferecendo uma ampla gama de detecção que pode ser útil para amostras com diferentes concentrações de analitos. Já em relação ao método por FIA-AMP, ela apresentou uma faixa linear de $10 - 50 \mu\text{mol L}^{-1}$, adequada para amostras que possuam concentrações mais elevadas de DIU, mas pouco viável para análise em amostras de água, por exemplo.

Em relação ao LD, a VOQ apresentou um menor limite de detecção, $16 \mu\text{g L}^{-1}$, indicando alta sensibilidade para detectar baixos níveis do DIU, e sendo a única que está de acordo com os valores de concentração de LMR do DIU. O LD para o DIU pelo método de FIA-AMP foi significativamente maior que o anterior, sendo $24,5 \mu\text{g L}^{-1}$. O mesmo ocorre quando se avalia a sensibilidade dos métodos, o método por VOQ se mostrou mais sensível

(0,458 $\mu\text{A L mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$). Devido à alta velocidade de varredura da VOQ, ela proporcionou um aumento na sensibilidade na determinação de DIU em comparação a outra técnica.

Em termos de exatidão analítica, a VOQ apresentou desempenho satisfatório, conforme demonstrado pelas taxas de recuperação obtidas durante os testes com amostras reais. Esses resultados indicam que a VOQ é eficaz na quantificação precisa do analito, garantindo confiabilidade e robustez nos dados gerados, especialmente em condições controladas de análise. Por outro lado, ao se avaliar a frequência analítica, o sistema FIA-AMP demonstrou desempenho superior em relação à VOQ. Devido ao fluxo contínuo de reagentes e amostras, o sistema FIA-AMP permite uma maior taxa de frequência analítica, tornando-se uma alternativa mais apropriada para aplicações que exigem alta produtividade, como análises em larga escala.

Tabela 4 – Comparação do desempenho analítico obtido para análise de DIU utilizando diferentes técnicas.

Técnicas	VOQ	FIA-AMP
Analitos	DIU	DIU
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,25 – 2,5 e 5 – 20	10 – 50
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,069	1,05
Sensibilidade		
($\mu\text{A L mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$)	0,4581	0,0160
Recuperação (%)	101 – 111	99 – 109
Frequência analítica	100 v h ⁻¹	115 i h ⁻¹

v h⁻¹ – varreduras por hora; i h⁻¹ – injeções por hora.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.10 Comparação dos sensores eletroquímicos para monitoramento de DIU

A partir dos resultados obtidos para o monitoramento do DIU com os sensores desenvolvidos neste trabalho, foi feito um levantamento de outros sensores documentados na literatura para a determinação do DIU, conforme descrito na Tabela 5, a fim de realizar uma análise comparativa entre eles. O eletrodo 3D-CPE e o eletrodo 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP se destacam por oferecerem uma faixa de trabalho linear consideravelmente ampla, semelhante à dos outros sensores apresentados na literatura, e mantiveram sua capacidade de

detecção (LD) em uma ordem de magnitude semelhante. Em geral, a maioria dos sensores relatados foi aplicada ao monitoramento de DIU em amostras de água, uma matriz consideravelmente mais simples. Dois dos estudos aplicam os sensores para monitorar o herbicida em amostras de suco, enquanto outro foi aplicado para monitorar frutas e vegetais. O sensor rGO/GCE foi utilizado na análise de água de torneira e suco de uva e laranja, e apresentou um LD significativamente maior do que os obtidos em nosso trabalho com um eletrodo descartável (Alves *et al.*, 2022). Já o sensor CuO/WON/GCE, utilizado em análise de amostras de água e suco, apresentou um LD melhor do que os obtidos pelos sensores propostos neste trabalho (Velmurugan *et al.*, 2023), no entanto, é importante ressaltar que foi utilizado um sensor comercial com modificações na sua superfície. Além disso, em termos práticos, um LD que está na mesma ordem de magnitude que o valor de LMR, sendo assim satisfatório para aplicação em análises de rotina.

Outro exemplo é o sensor $\text{SiO}_2@\text{AuNPs}/\text{GCE}$, aplicado em análise de amostras de frutas e vegetais, ele também apresentou um LD próximo ao obtido em nosso trabalho (Sun *et al.*, 2018). Entretanto, como outros sensores mencionados na literatura, esse sensor utilizou dispositivos comerciais com modificações complexas em sua superfície. Isso tem como consequência o aumento do custo analítico, e também afeta a frequência analítica, já que precisa ser contabilizado todas as etapas envolvidas da modificação do sensor. O eletrodo modificado nesse trabalho também utiliza outras etapas, entretanto ainda utiliza da abordagem da economia circular. Além do ponto que como a modificação está inserida no próprio material compósito, a superfície do sensor é renovável sem perder a modificação, não sendo necessário realizar a modificação após o polimento do sensor, como ocorre em modificações realizadas por *drop-casting*. Nesse sentido, a maioria dos sensores eletroquímicos relatados para o monitoramento de DIU usa o ECV como plataforma eletroquímica, enquanto poucos estudos relatam alternativas de baixo custo. Quando se trata de métodos que estejam de acordo com a abordagem da economia circular, de acordo com a revisão feita na literatura, não é relatado nenhum trabalho com essa proposta que não seja esse.

Sensores como CPE, SPE e PGE são alguns exemplos dos relatos como sensores de baixo custo. Entre esses dispositivos relatados e apresentados na Tabela 5 apenas o sensor MWCNT-COOH-MIP/CPE apresentou detectabilidade (LD) mais alta que a obtida com o sensor proposto neste trabalho (Wong *et al.*, 2015), mas destacamos seu alto custo devido a modificação, a complexidade de construção e a aplicação apenas em amostras de água. Nesse contexto, o eletrodo 3D-CPE se destaca por suas características analíticas adequadas para a

determinação de DIU em amostras de bebidas alimentícias, combinando desempenho robusto, baixo custo de produção e a capacidade de reciclar resíduos. Essas vantagens tornam o eletrodo 3D-CPE uma opção viável para aplicação em procedimentos de rotina e controle de qualidade. Além disso, essa análise comparativa de diferentes sensores torna evidente que, atualmente, é possível desenvolver métodos que sejam acessíveis e contribuam com inovações para o desenvolvimento de um futuro mais sustentável, e ainda assim sejam tão eficientes ou até melhores do que os métodos desenvolvidos tradicionalmente.

Tabela 5 – Comparação do desempenho analítico obtido com o uso do eletrodo 3D-CPE com outros eletrodos documentados na literatura para monitoramento de DIU.

Eletrodo	Técnica	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Amostras	Referências
MWCNTs-CS@NGQDs/GCE	VPD	0,3 – 51,5	0,2	Água de rio e solo	(Zhu <i>et al.</i> , 2023)
MWCNT-COOH-MIP/CPE	VOQ	0,05 – 1,25	0,009	Água de rio	(Wong <i>et al.</i> , 2015)
rGO/GCE	BIA-AMP	5,0 – 50,0	0,4	Água de torneira, suco integral de uva e laranja	(Alves <i>et al.</i> , 2022)
CuO/WON/GCE	VPD	0,01 – 764,4	0,006	Suco de uva, suco de laranja, água da torneira e água do rio	(Velmurugan <i>et al.</i> , 2023)
CMO NPs/f-BN/GCE	VPD	0,01 – 419 e 569 – 1770	0,01	Água de rios e lagos	(Jeyaraman <i>et al.</i> , 2023)
rGO-AuNPs/SPE	LSV	2,15 – 128,7	0,54	Água de lago e de mar	(Shams <i>et al.</i> , 2016)
SiO ₂ @AuNPs/GCE	VPD	0,2 – 55	0,052	Tomate, espinafre e pepino	(Sun <i>et al.</i> , 2018)
BDD	VPD	1 – 9	0,035	Água de lago e de poço	(Duarte, Henrique <i>et al.</i> , 2018)
PtNPs/CS/GCE	DPVAdSV	0,17 – 4,29	0,09	Água de rio	(Morawski <i>et al.</i> , 2020)

NC/CPE	VOQ	4,2 – 47	0,35	Solo	(Serge <i>et al.</i> , 2021)
(p-Phe)-PGE	VPD	10 – 500	43,4	Água	(Öndeş; Soysal, 2019)
3D-CPE	VOQ	0,25 – 20,0	0,07	Garapa e cachaça	Esse trabalho
3D-CPE	FIA-AMP	10 – 50	1,05	Cachaça	Este trabalho
3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP	VPD	0,99 – 19,2	0,04	Água de rio, de lago e de torneira	Este trabalho

MWCNTs-CS@NGQDs/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas encapsulados em quitosana combinados com pontos quânticos de grafeno dopados com nitrogênio; **MWCNT-COOH-MIP/CPE:** eletrodo de pasta de carbono modificado com um polímero de impressão molecular e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com carboxila; **rGO/GCE:** Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido; **CuO/WON/GCE:** Eletrodo de carbono vítreo modificado com oxinitreto de tungstênio e óxido de cobre; **CMO NPs/f-BN/GCE:** Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de óxido de metal espinélio misto [óxidos de Co, Mn] e nitreto de boro funcionalizado; **BIA-AMP:** análise por injeção em lote com detecção amperométrica; **rGO-AuNPs/SPE:** eletrodo impresso em tela modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro; **SiO₂@AuNPs/GCE:** Esferas de SiO₂ funcionalizadas com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Au de 6 nm; **BDD:** eletrodo de diamante dopado com boro; **PtNPs/CS/GCE:** eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de platina e quitosana; **NC/CPE:** eletrodo de pasta de carbono modificado com celulose nanocristalina; **(p-Phe)-PGE:** eletrodo de grafite lápis modificado por eletropolimerização de p-fenilenodiamina; **LSV:** voltametria linear; **VPD:** voltametria de pulso diferencial; **DPVAdSW:** voltametria de decação adsorbtiva de pulso diferencial.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE DIURON E CARBENDAZIM

A determinação simultânea de diferentes compostos oferece uma vantagem significativa em termos de maior eficiência e rendimento em comparação com um método capaz de determinar apenas um. Desenvolver um método que faz determinações simultâneas não apenas economiza tempo, mas também reduz o consumo de reagentes e solventes, reduzindo o custo das análises e da pegada ambiental. Além disso, o aumento da produtividade permite um monitoramento mais frequente e tempos de resposta mais rápidos em situações emergenciais.

O DIU pode ser aplicado em conjunto com outros pesticidas na mesma cultura, além de haver a possibilidade de que outros produtos tenham sido utilizados antes ou após sua aplicação. Nesse contexto, é grande a probabilidade de ocorrência simultânea de diferentes pesticidas em uma mesma amostra, o que reforça a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos capazes de quantificá-los de forma simultânea. Um exemplo relevante é o carbendazim (CBZ), um fungicida frequentemente empregado nas mesmas culturas agrícolas que o DIU (Acayaba *et al.*, 2021). Diante disso, foi otimizado um método eficiente para realizar a quantificação do DIU e do CBZ simultaneamente.

5.1 Metodologia experimental

O valor do pH do eletrólito suporte foi investigado para avaliar o comportamento do processo redox de uma solução de CBZ ($2 \mu\text{mol L}^{-1}$). As medições foram feitas por meio da VPD utilizando uma faixa de pH entre 2,0 a 10,0. O regime do transporte de massa do CBZ ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$) na superfície do eletrodo 3D-CPE foi avaliado por VC, variando a taxa de varredura de 10 a 200 mV s^{-1} em pH 10,0, conforme determinado anteriormente. Além disso, também foi investigado o valor do pH do eletrólito suporte no processo redox da mistura de DIU e CBZ ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente), observando qual seria o pH com melhor resolução entre os picos. Todos esses estudos foram feitos utilizando uma solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com 10% de etanol, como eletrólito suporte. O etanol foi adicionado na célula eletroquímica na proporção de 10% devido à baixa solubilidade do DIU e CBZ em meio aquoso.

A VPD foi a técnica escolhida para realizar as análises da determinação simultânea de DIU e CBZ por ter apresentado uma melhor resolução dos picos que a VOQ. Assim seus parâmetros instrumentais também foram otimizados, sendo eles, amplitude (10 - 100 mV), degrau de potencial (1 - 10 mV) e tempo de modulação (10 - 100 ms). Esses estudos foram

realizados utilizando uma concentração de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU. Após otimização das condições instrumentais, foi construída uma curva analítica em uma faixa de concentração de 1 a $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ da mistura de ambos os analitos. O eletrólito suporte utilizado para as medições em VPD foi uma solução tampão BR ($\text{pH} = 10,0$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em uma célula eletroquímica de 5 mL contendo 10% de etanol.

5.2 Comportamento eletroquímico do DIU e CBZ no 3D-CPE

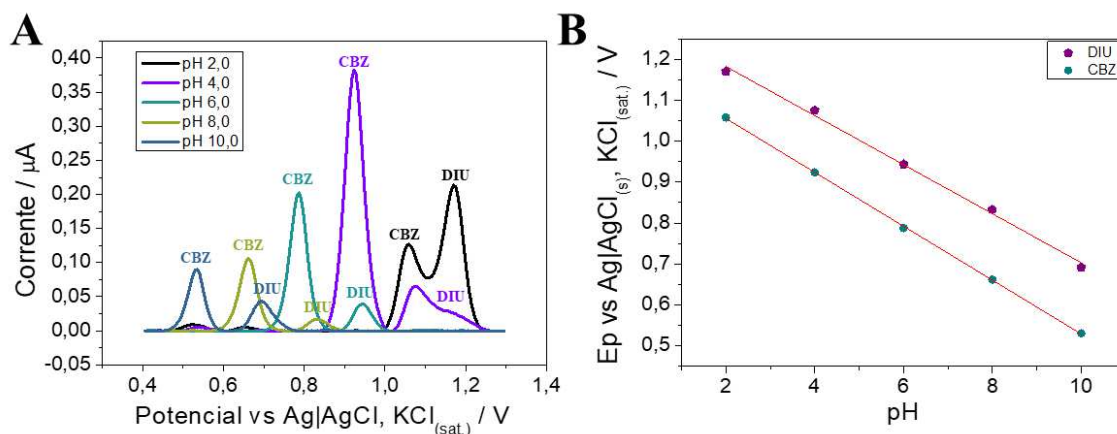
O estudo do comportamento eletroquímico do DIU e do CBZ foi avaliado na superfície do sensor 3D-CPE. Dessa forma, foram realizados estudos da influência do pH do eletrólito suporte e do regime de transporte de massa.

5.2.1 Estudo de pH

O efeito do pH do eletrólito suporte foi avaliado para os processos redox da mistura de DIU e CBZ ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente) com valores de pH variando de 2,0 a 10,0. Ambos os processos de oxidação foram facilitados e ocorre uma redução na sensibilidade com o aumento do valor de pH, similar ao estudo realizado para o DIU sem a presença de CBZ. Além disso, existe uma melhor resolução entre os picos de oxidação do DIU e CBZ em meio mais alcalino (Figura 32A). Esse foi o critério determinante para a escolha do pH do eletrólito suporte, sendo escolhido o pH 10,0 como o mais apropriado.

O processo redox do CBZ na superfície do eletrodo 3D-CPE exibiu um comportamento linear ($R^2 = 0,99$) com o pH do meio, representando pela equação $E_p = (-0,0658 \pm 0,0005) \text{ pH} + (1,187 \pm 0,003)$, conforme ilustrado na Figura 32B. A inclinação dessa correlação (66 mV pH^{-1}), assim como no processo redox do DIU, se aproxima do valor teórico para sistemas Nernstianos (59 mV pH^{-1}), o que sugere que a reação redox que ocorre na superfície do eletrodo 3D-CPE envolve números equivalentes de elétrons e prótons.

Figura 32 – (A) Voltamogramas por VPD para o estudo de pH de DIU $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e CBZ $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e (B) Efeito do valor de pH do meio do eletrólito suporte na resposta analítica (corrente de pico) para DIU e CBZ. Condições experimentais VPD: degrau de potencial 5 mV; amplitude 60 mV; tempo de modulação 50 ms.



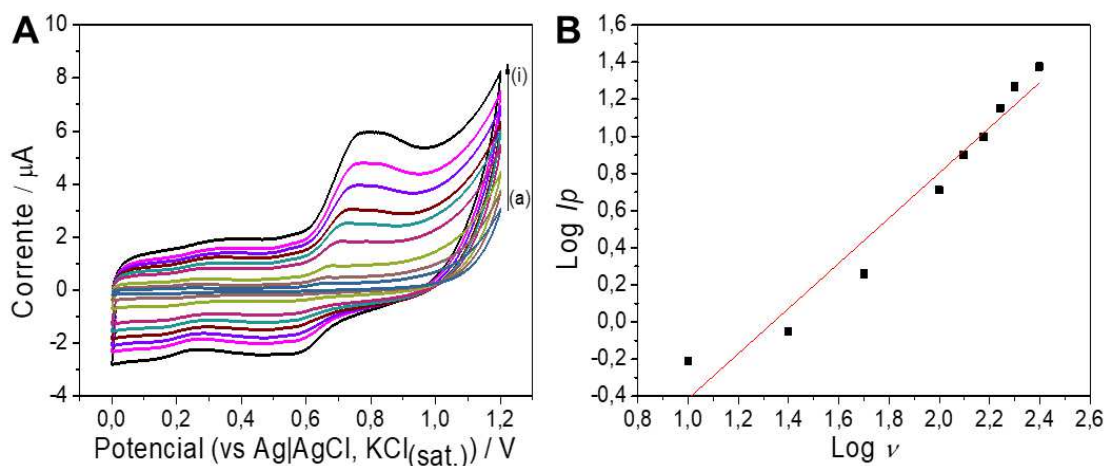
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5.2.2 Estudo do regime de transporte de massa de CBZ

O regime de transporte de massa do CBZ também foi realizado por meio da VC, com uma velocidade de varredura variando de 10 a 250 mV s^{-1} , em solução tampão BR (pH = 10,0, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), conforme mostrado na Figura 33A. A correlação logarítmica entre a corrente de pico (I_p) e a velocidade de varredura (v) exibiu uma relação linear ($R^2 = 0,951$), representada pela equação $\log I_p = (-1,6 \pm 0,2) + (1,21 \pm 0,09) \log v$, conforme ilustrado na Figura 33B. O valor do coeficiente angular dessa curva indica um processo eletroquímico controlado por adsorção do CBZ na superfície do eletrodo 3D-CPE. Além disso, o CBZ exibiu um processo de oxidação irreversível com um potencial máximo de oxidação de $+0,75 \text{ V}$ (vs Ag|AgCl_(s), KCl_(saturado)).

Figura 33 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do regime de transporte de massa do CBZ $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de (a) 10 a (i) 250 mV s^{-1} e **(B)** Correlação logarítmica da corrente de pico (I_p) com a velocidade de varredura (ν).

Eletrólito suporte: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5.3 Desenvolvimento do método para determinação simultânea de DIU e CBZ por VPD

Nessa seção, é apresentado a otimização de um método desenvolvido para determinação simultânea de DIU e CBZ, que pode ser utilizado em futuras aplicações em amostras com diferentes matrizes.

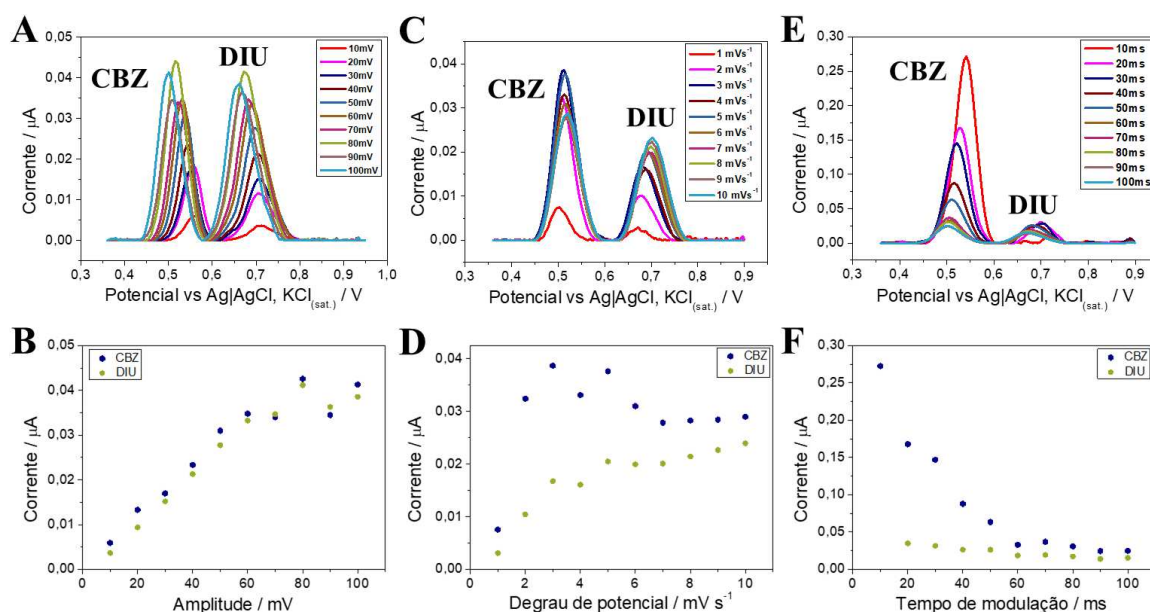
5.3.1 Otimização dos parâmetros por VPD

Inicialmente, foram realizados estudos com a VOQ para o desenvolvimento desse método, entretanto, devido à alta velocidade de varredura dessa técnica não foi obtido uma boa separação dos picos de oxidação dos analitos. Portanto, a VPD foi adotada para esse trabalho. Foram otimizados os parâmetros instrumentais para a análise por VPD a fim de obter a melhor resolução dos picos. As condições ideais obtidas foram uma amplitude de 80 mV, um degrau potencial de 5 mV e um tempo de modulação de 50 ms.

Nessa etapa de otimização ocorreu um aumento no valor da corrente de pico com o aumento da amplitude (estudada de 10 a 100 mV), ocorrendo uma estabilização após atingir 80 mV, além de ocorrer um alargamento da base dos picos (Figura 34A e 34B). Da mesma forma, o aumento do degrau de potencial, avaliado de 1 a 10 mV (Figura 34C e 34D), acarretou um

aumento da corrente de pico. Entretanto, há perda na resolução dos picos, um fator crucial para realizar a determinação de dois ou mais analitos simultaneamente. Assim, o degrau de potencial de 5 mV proporcionou boa resolução entre os picos, além de um valor de corrente satisfatório para a análise simultânea do DIU e CBZ. Por fim, o tempo de modulação não apresentou mudanças significativas na corrente de pico do DIU. Já em relação ao CBZ, com o aumento do tempo de modulação sua corrente de pico apresentou um comportamento decrescente, havendo uma estabilização a partir de 50 ms. Com maiores valores de tempo de modulação também há melhor resolução entre os dois picos, assim 50 ms foi o tempo mais adequado avaliando os parâmetros de corrente de pico e resolução entre os picos (Figura 34E e 34F).

Figura 34 – Otimização das condições instrumentais da VPD (A) amplitude (variando de 10 a 100 mV), (B) gráfico de amplitude x corrente, (C) degrau de potencial (variando de 1 a 10 mV), (D) gráfico de degrau de potencial x corrente, (E) tempo de modulação (variando de 10 a 100 ms) e (F) gráfico de tempo de modulação x corrente. 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DIU e 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 10,0.



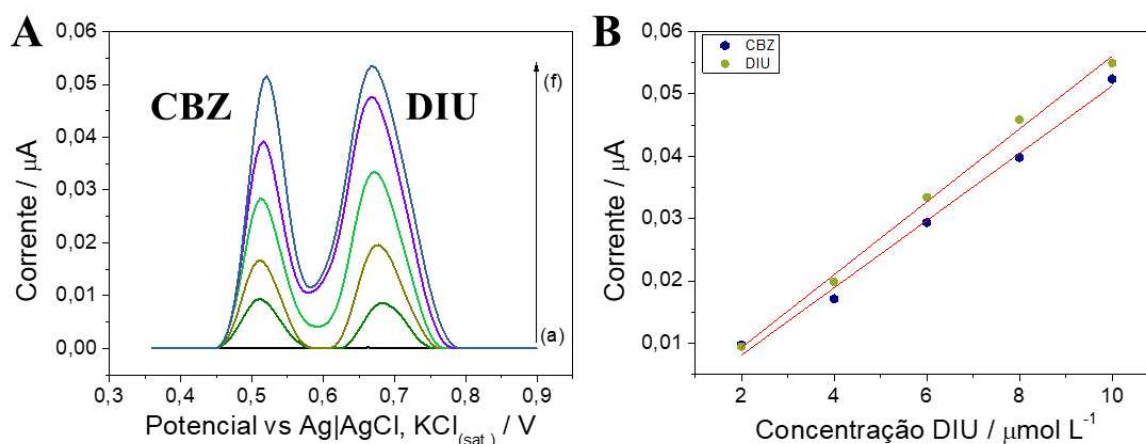
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5.3.2 Construção da curva analítica

A partir dos parâmetros instrumentais otimizados, focando na preservação da resolução entre os picos de oxidação do DIU e do CBZ, sem interferência significativa ou sobreposição de picos, foi escolhido trabalhar em baixas concentrações. Assim, foram construídas duas curvas analíticas na faixa de 2 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, a partir de uma solução padrão mista de DIU e CBZ diluída em solução tampão BR (0,1 mol L^{-1} , pH 10,0) por meio da VPD, conforme é mostrado na Figura 35A. As curvas analíticas obtiveram bons ajustes lineares para o DIU e o CBZ ($R^2 = 0,995$ e $R^2 = 0,991$, respectivamente), conforme mostrado na Figura 35B. A curva do DIU é expressa pela equação $I_p (\mu\text{A}) = (0,057 \pm 0,002) [\text{DIU}] (\mu\text{mol L}^{-1}) - (0,02 \pm 0,01)$ e a curva do CBZ é expressa pela equação $I_p (\mu\text{A}) = (0,056 \pm 0,003) [\text{CBZ}] (\mu\text{mol L}^{-1}) - (0,03 \pm 0,02)$.

De acordo com a IUPAC, a partir das equações 3 e 4, foram calculados os valores de LD e LQ. Os valores obtidos para o DIU foram 0,52 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 1,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para o LD e LQ, respectivamente. Já os valores obtidos para o CBZ foram 1,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 3,57 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para o LD e LQ, respectivamente. Foi feito a estimativa da sensibilidade do método e os valores obtidos foram de 0,058 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ para o DIU e 0,057 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ para o CBZ.

Figura 35 – (A) Voltamogramas por VPD para curva analítica de DIU e CBZ em tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 10,0 com 3D-CPE como eletrodo de trabalho, sendo (a) branco e (f) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) Ajustes lineares das curvas analíticas para DIU e CBZ. Condições experimentais VPD: amplitude: 80 mV; degrau de potencial 5 mV; tempo de modulação 50 ms.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

6 CONCLUSÃO

O trabalho realizado demonstrou o desenvolvimento bem-sucedido de um sensor descartável utilizando um suporte impresso em 3D com filamento de ABS e um material compósito fabricado a partir dos resíduos reciclados de ABS e grafite. Também foi demonstrado a facilidade de realizar uma modificação no sensor, para melhorar sua resposta eletroquímica. Diante da literatura consultada, é a primeira vez em que foi realizado a determinação de DIU utilizando um sensor feito a partir de material reciclável, algo que precisa ser difundido para contribuir com a construção de um futuro mais sustentável. Utilizando o sensor 3D-CPE foram desenvolvidos três métodos para a determinação de DIU em diferentes amostras, sendo que um deles foi desenvolvido para a determinação conjunta de DIU e CBZ. Já com o sensor 3D-CPE/MIL-53(Al)-TDC/AuNP foi otimizado um método por VPD para determinação de DIU em diferentes amostras de água.

Utilizando o 3D-CPE, o método otimizado por VOQ para o monitoramento de DIU em amostras de bebidas apresentou excelente detectabilidade, uma ampla faixa de trabalho linear além de exatidão e precisão adequadas. Também não houve interferência nas análises de DIU com outros herbicidas comumente usados e de alguns compostos que podem estar presentes na matriz de cachaça. A determinação de DIU com esse mesmo sensor para o procedimento otimizado por FIA-AMP demonstrou uma excelente frequência analítica, sendo possível realizar muitas análises em um curto período, e apresentou bons resultados para a determinação de DIU em amostras reais. Diante da possibilidade da presença de outros defensivos agrícolas em uma mesma amostra, o método por VPD foi otimizado para determinação simultânea de DIU e CBZ e apresentou potencial para a aplicação em análises de amostras ambientais e/ou alimentícias.

O sensor 3D-CPE modificado com MIL-53(Al)-TDC/AuNP também apresentou excelente performance eletroanalítica nos estudos realizados. O método otimizado em VPD para monitoramento de DIU foi eficaz nas análises das amostras de água de torneira, de rio e de lago, apresentando boa exatidão. Assim, esse método é interessante para investigações ambientais, visto que é possível detectar o DIU presente em uma concentração de até $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de águas, um valor abaixo do LMR permitido em água potável. Um detalhe relevante do uso desse modificador, foi o ganho de sinal de corrente de pico do DIU na técnica de VPD. Esse detalhe pode trazer resultados promissores para os estudos de detecção simultânea de DIU e CBZ. Isso porque se o CBZ também apresentar um aumento no sinal de

corrente, será possível trabalhar com menores concentrações na célula eletroquímica, contribuindo para uma melhor resolução dos picos.

De forma geral, o compósito obtido a partir de material reciclado desenvolvido neste trabalho possui características enriquecedoras para o setor de desenvolvimento de sensores eletroquímicos. De forma mais trivial, ele pode ser utilizado como uma pasta condutora em suportes impressos em 3D para fabricar sensores, o mesmo procedimento usado nesse trabalho. Isso é uma vantagem significativa, pois além de ser um processo de simples execução, também diminui o custo de produção do sensor, eliminando a necessidade de alguns equipamentos. No entanto, para facilitar a fabricação em larga escala, esse material tem alto potencial para realizar a síntese de filamentos, permitindo a criação de sensores com diferentes designs e tamanhos. Por fim, a utilização de resíduos de polímeros como matéria-prima para a fabricação de novos materiais, além de colaborar para um futuro mais sustentável, também é economicamente viável.

6.1 Perspectivas

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos produzidos de formas mais sustentáveis e com um baixo custo de produção é um amplo campo de possibilidades para futuras inovações, como por exemplo em relação às aplicações analíticas. Alternativas relevantes para a aplicação desses sensores é utilizá-los para o monitoramento de contaminantes emergentes, como microplásticos, fármacos e pesticidas, em diversas matrizes ambientais e biológicas. A aplicação desses sensores pode ser expandida para setores como segurança alimentar, monitoramento da qualidade da água e análises biomédicas, proporcionando soluções acessíveis e sustentáveis para problemas globais. Em relação ao processo de produção mais sustentável, é importante intensificar a pesquisa de novos materiais recicláveis que podem ser usados como matéria-prima, como outros tipos de polímeros plásticos ou subprodutos industriais, que podem ser combinados com materiais condutores e nanomateriais.

Como foi ressaltado nesse trabalho, a utilização de modificações para aprimorar as características do sensor é uma estratégia que deve ser aproveitada. É preciso estudar massivamente sobre modificadores que vão de acordo com os princípios da sustentabilidade, além de avaliar o custo financeiro desses materiais. A exploração de modificadores pode resultar em um aumento significativo na sensibilidade e seletividade desses dispositivos. Diante disso, é evidente que os sensores eletroquímicos de baixo custo e sustentáveis têm um grande

potencial para revolucionar as práticas analíticas, oferecendo soluções inovadoras e acessíveis para os desafios ambientais e sociais atuais e futuros.

7 TRABALHOS PUBLICADOS, SUBMETIDOS E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS NO PERÍODO DO MESTRADO

Essa seção se refere aos trabalhos que publiquei durante o período do mestrado, além dos que colaborei. Aqui também está citado os congressos em que tive a oportunidade de apresentar os trabalhos que desenvolvemos no NUPIS.

7.1 Trabalhos publicados

OLIVEIRA, R. S. et al. Development of an electrochemical sensor utilizing recycled ABS filaments for 3D printing in the determination of diuron. *Microchemical Journal*, v. 00, p. 110454, 2024.

OLIVEIRA, R. S. et al. Sustainable device based on reduced graphene oxide and carbon black 3D printed for sensitive monitoring of paracetamol. *Electroanalysis*, p. 1, 2023.

OLIVEIRA, R. S. et al. Composite Material from Waste ABS 3D Filaments and Graphite: A Cost-Effective and Sustainable Alternative for Electrochemical Sensor Manufacturing and Voltammetric Analysis of Acebutolol. *ChemistrySelect*. v. 9, i. 39, e202402782, 2024.

7.2 Trabalhos em colaboração

OLIVEIRA, W. B. V. et al. Silver nanoparticles electrodeposited on electrochemically treated 3D sensor for nimesulide monitoring by amperometric detection with flow injection analysis. *Journal of applied electrochemistry*, v. 00, p. 1, 2024.

OLIVEIRA, W. B. V. et al. A cost-effective method for the sensitive detection of levofloxacin using a 3D composite electrode composed of nail polish, graphite and aluminium oxide. *Analytical Methods*, v. 35, 2024.

DA SILVA, G. C. et al. Stencil-printed electrode using conductive graphite-based ink: a cost-effective approach for electrochemical determination of dipyrone. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024.

DE SOUZA, C. C. et al. Flexible electrodes based on laser-induced graphene as an analytical platform to monitor amoxicillin. *Electrochimica Acta*, v. 508, 145221, 2024.

- OLIVEIRA, W. B. et al. Chemometric tools applied to silver nanoparticles electrodeposition in 3D-printed disposable device for the determination of sulfamethoxazole in different samples by voltammetry. *Microchemical Journal*, v. 193, p. 109091, 2023.
- LISBOA, T. P. et al. A 3D carbon black disposable electrochemical sensor modified with reduced graphene oxide used for the sensitive determination of levofloxacin. *New Journal of Chemistry*, v. 47, n. 5, p. 2240–2247, 2023.
- LISBOA, T. P. et al. Development of a 3D disposable device for the electrochemical determination of diclofenac in different matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 415, n. 2, p. 357–366, 8 jan. 2023.
- LISBOA, T.P. et al. Electrochemical monitoring of levofloxacin using silver nanoparticle-modified disposable device based on lab-made conductive ink. *Analytical Methods*, p. 01, 2023.
- LISBOA, T. P. et al. Simultaneous monitoring of amoxicillin and paracetamol in synthetic biological fluids using a 3D printed disposable electrode with a lab-made conductive filament. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 00, p. 1, 2023.
- LISBOA, T. P. et al. Cost-effective protocol to produce 3D-printed electrochemical devices using a 3D pen and lab-made filaments to ciprofloxacin sensing. *Microchimica Acta*, v. 190, 310, 2023.
- OLIVEIRA, W. B. et al. Cost-Effective Electrodes for Dopamine Monitoring Based On 3D-Printed Support Combined with Composite Material. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 170, 027508, 2023.

7.3 Participação em congressos

XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Lisboa, T. P.; De Faria, L. V.; Oliveira, W. B. V.; Oliveira, R. S.; Matos, M. A. C.; Dornellas, R. M.; Matos, R. C. Cost-effective protocol to produce 3D-printed electrochemical devices using a 3D pen and lab-made filaments to ciprofloxacin sensing, 2023.

Oliveira, W. B. V.; Lisboa, T. P.; Oliveira, R. S.; Silva, G. C.; Souza, C. C.; Duarte, E. J.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C. Construction of composite material electrodes immobilized on 3D printed support electrochemically treated and modified with silver nano particles for the determination of nimesulide in samples of pharmaceutical and clinical interest, 2023.

Silva, G. C.; Oliveira, W. B. V.; Souza, C. C.; Lisboa, T. P.; Duarte, E. J.; Oliveira, R. S.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C. Conductive graphite-based ink and varnish screen printed electrode: a cost-effective approach for electrochemical determination of dipyrone, 2023.

46ª Reunião anual da sociedade Brasileira de química

Apresentação oral: OLIVEIRA, R. S.; Lisboa, T. P.; Oliveira, W. B. V.; Souza, C. C.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C. Sustainable device based on reduced graphene oxide and carbon black 3D printed for monitoring of paracetamol, 2023.

OLIVEIRA, W. B. V.; Lisboa, T. P.; De Souza, C. C.; Alves, G. F.; Oliveira, R. S.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C. Composite Material Immobilized in 3D-printed Support, an Economical Approach for Electrochemical Sensing of Nimesulide, 2023.

Lisboa, Thalles; Oliveira, Raylla; Oliveira, Wallace; Souza, Cassiano; Alves, Guilherme; Matos, Maria A. C.; Matos, Renato C. A 3D carbon black disposable electroanalytical sensor modified with reduced graphene oxide used to the sensitive determination of levofloxacin, 2023.

20º Encontro Nacional de Química Analítica, 8ª Congresso Ibero-Americano de Química Analítica

OLIVEIRA, W. B. V.; Lisboa, T. P.; De Souza, C. C.; Alves, G. F.; Oliveira, R. S.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C. 3D-Printed support combined with composite material for electrochemical determination of dopamine, 2022.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GAWAD, Hassan; ABDELHAMEED, Reda. Removal Methods of Pesticides and Their Improvement Using Metal-Organic Frameworks. **Egyptian Journal of Chemistry**, , p. 0–0, 12 set. 2023. DOI 10.21608/ejchem.2023.233038.8537. Available at: https://ejchem.journals.ekb.eg/article_317072.html.
- ACAYABA, Raphael D'Anna *et al.*. Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 8, p. 9824–9835, 6 fev. 2021. DOI 10.1007/s11356-020-11428-1. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-020-11428-1>.
- ALCALDE-CALONGE, Alberto; SÁEZ-MARTÍNEZ, Francisco José; RUIZ-PALOMINO, Pablo. Evolution of research on circular economy and related trends and topics. A thirteen-year review. **Ecological Informatics**, v. 70, p. 101716, set. 2022. DOI 10.1016/j.ecoinf.2022.101716. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1574954122001662>.
- ALMEIDA, Júlia Cintra *et al.*. Antifouling booster biocides in Latin America and the Caribbean: A 20-year review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 189, p. 114718, abr. 2023. DOI 10.1016/j.marpolbul.2023.114718. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X23001492>.
- ALMEIDA, Mariana *et al.*. Pesticide Determination in Water Samples from a Rural Area by Multi-Target Method Applying Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. DOI 10.21577/0103-5053.20190066. Available at: http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5570&nomeArquivo=2018-0563AR.pdf.
- ALQAHTANI, Abdulsalam *et al.*. 3D Printed Pharmaceutical Systems for Personalized Treatment in Metabolic Syndrome. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 4, p. 1152, 5 abr. 2023. DOI 10.3390/pharmaceutics15041152. Available at: <https://www.mdpi.com/1999-4923/15/4/1152>.
- ALVES, Guilherme Figueira *et al.*. Simple and fast batch injection analysis method for monitoring diuron herbicide residues in juice and tap water samples using reduced graphene oxide sensor. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 106, p. 104284, mar. 2022. DOI 10.1016/j.jfca.2021.104284. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157521004841>.
- AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 10, p. 2740–2755, 2016. DOI 10.1039/C5CS00714C. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00714C>.
- ANDERSON, Byron P. Review: The War on Bugs. **Electronic Green Journal**, v. 1, n. 28, 25 ago. 2009. DOI 10.5070/G312810786. Available at: <https://escholarship.org/uc/item/1857w5fd>.
- ARANTES, Iana 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. 2023. DOI 10.1021/acs.analchem.3c03193. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.3c03193>.

ARIVAZHAGAN, Mani *et al.* Surface engineered metal–organic framework-based electrochemical biosensors for enzyme-mimic ultrasensitive detection of glucose: recent advancements and future perspectives. **Analytical Methods**, v. 16, n. 38, p. 6474–6486, 2024. DOI 10.1039/D4AY01429D. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D4AY01429D>.

ARMENTA, Sergio *et al.* FTIR Approaches for Diuron Determination in Commercial Pesticide Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 15, p. 5842–5847, 1 jul. 2005. DOI 10.1021/jf050268f. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf050268f>.

ASGARI, Ghorban; ABDIPOUR, Hossein; SHADJOU, Amir Mohammad. A review of novel methods for Diuron removal from aqueous environments. **Heliyon**, v. 9, n. 12, p. e23134, dez. 2023. DOI 10.1016/j.heliyon.2023.e23134. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844023103422>.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. [S. l.]: JOHN WILEY & SONS, INC., 2000.

BERRADA, H.; FONT, G.; MOLTÓ, J. C. Influence of the solvent on the gas chromatographic behaviour of urea herbicides. **Chromatographia**, v. 54, n. 3–4, p. 253–262, ago. 2001. DOI 10.1007/BF02492254. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02492254>.

BROOKS, David B.; ANDREWS, P. W. Mineral Resources, Economic Growth, and World Population. **Science**, v. 185, n. 4145, p. 13–19, 5 jul. 1974. DOI 10.1126/science.185.4145.13. Available at: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.185.4145.13>.

BROVINI, Emília Marques *et al.* Occurrence and environmental risk assessment of 22 pesticides in Brazilian freshwaters. **Aquatic Toxicology**, v. 260, p. 106566, jul. 2023. DOI 10.1016/j.aquatox.2023.106566. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166445X23001698>.

BROWNE, Michelle P. *et al.* 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 46, p. 40294–40301, 21 nov. 2018. DOI 10.1021/acsami.8b14701. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b14701>.

BU, Xiangning; PARK, Ilhwan; ULUSOY, Ugur. Editorial: Advanced green and sustainable chemical and physical technologies for resources recycling of solid wastes. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, 24 jan. 2023. DOI 10.3389/fchem.2023.1146404. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2023.1146404/full>.

BURIN, Fernando *et al.* Physical-chemical properties of spray syrup in tank-mixing multiple pesticides and water sources used in grain farming. **Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo**, v. 54, n. 1, p. 132–144, 4 jul. 2022. DOI 10.48162/rev.39.072. Available at: <https://revistas.uncu.edu.ar/ojs3/index.php/RFCa/article/view/4670>.

CARDOSO, Rafael M. *et al.* A 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 292, p. 308–313, ago. 2019. DOI 10.1016/j.snb.2019.04.126. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519306598>.

CARDOSO, Rafael M. *et al.* 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 1033, p. 49–57, nov. 2018. DOI 10.1016/j.aca.2018.06.021. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267018307864>.

CHEN, Bi; WANG, Xiaoming. Combined Approach for Determining Diuron in Sugarcane and Soil: Ultrasound-Assisted Extraction, Carbon Nanotube-Mediated Purification, and Gas Chromatography–Electron Capture Detection. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 9, p. 2402–2411, 20 set. 2019. DOI 10.1111/1750-3841.14752. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1750-3841.14752>.

CIEŚLIK, Mateusz *et al.* Multiple Reprocessing of Conductive PLA 3D-Printing Filament: Rheology, Morphology, Thermal and Electrochemical Properties Assessment. **Materials**, v. 16, n. 3, p. 1307, 3 fev. 2023. DOI 10.3390/ma16031307. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/3/1307>.

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606–4655, 11 ago. 2010. DOI 10.1021/cr9003924. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9003924>.

CRAPNELL, Robert D. *et al.* Recycled PETg embedded with graphene, multi-walled carbon nanotubes and carbon black for high-performance conductive additive manufacturing feedstock. **RSC Advances**, v. 14, n. 12, p. 8108–8115, 2024. DOI 10.1039/D3RA08524D. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D3RA08524D>.

CROW, D. R. Principles and applications of electrochemistry, fourth edition. [s.l.] Routledge, 2017.

DAS MERCÊS PEREIRA FERREIRA, Adriana *et al.* Assessing the spatiotemporal occurrence and ecological risk of antifouling biocides in a Brazilian estuary. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 3, p. 3572–3581, 12 dez. 2023. DOI 10.1007/s11356-023-31286-x. Available at: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-023-31286-x>.

DAVID K. GOSSER JR. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**. 1ª. [S. l.]: Wiley–Blackwell, 1993.

DAYAN, Franck E.; DUKE, Stephen O.; GROSSMANN, Klaus. Herbicides as Probes in Plant Biology. **Weed Science**, v. 58, n. 3, p. 340–350, 20 set. 2010. DOI 10.1614/WS-09-092.1. Available at: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0043174500019767/type/journal_article.

DE MATTOS NASCIMENTO, Daniel Luiz *et al.* A sustainable circular 3D printing model

for recycling metal scrap in the automotive industry. **Journal of Manufacturing Technology Management**, v. 33, n. 5, p. 876–892, 4 jul. 2022. DOI 10.1108/JMTM-10-2021-0391. Available at: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/JMTM-10-2021-0391/full/html>.

DE OLIVEIRA, Wallace Burger Veríssimo *et al.* Silver nanoparticles electrodeposited on electrochemically treated 3D sensor for nimesulide monitoring by amperometric detection with flow injection analysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, 22 fev. 2024. DOI 10.1007/s10800-024-02077-0. Available at: <https://link.springer.com/10.1007/s10800-024-02077-0>.

DEFFO, Gullit *et al.* Signal amplification by electropolymerization of alizarin red S for improved diuron detection at organosmectite modified glassy carbon electrode. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 69, n. 2, p. 349–358, 26 fev. 2022. DOI 10.1002/jccs.202100387. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jccs.202100387>.

DEVADAS, Balamurugan *et al.* An electrochemical approach: Switching Structures of rare earth metal Praseodymium hexacyanoferrate and its application to sulfite sensor in Red Wine. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 350–358, set. 2015. DOI 10.1016/j.electacta.2015.07.022. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615300906>.

DIETZEL, Pascal D. C.; BESILOTIS, Vasileios; BLOM, Richard. Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 39, p. 7362, 2009. DOI 10.1039/b911242a. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=b911242a>.

DO NASCIMENTO, Suéllen F. L. *et al.* Carbon black/acrylonitrile-butadiene-styrene composite material incorporated with silver nanoparticles: A new sensitive and cost-effective electrochemical platform for trace lead detection in seawater samples. **Electroanalysis**, v. 36, n. 2, 22 fev. 2024. DOI 10.1002/elan.202300183. Available at: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.202300183>.

DUARTE, Eduardo Henrique *et al.* Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 166–175, fev. 2018. DOI 10.1016/j.snb.2017.08.021. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517314430>.

DUARTE, Lucas C. *et al.* 3D printing of compact electrochemical cell for sequential analysis of steroid hormones. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 364, p. 131850, ago. 2022. DOI 10.1016/j.snb.2022.131850. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400522004920>.

FARHA, Omar K. *et al.* De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 11, p. 944–948, 12 nov. 2010. DOI 10.1038/nchem.834. Available at: <https://www.nature.com/articles/nchem.834>.

FELIX, Aiany Maria Queiroz *et al.* A Systematic Review of Electrochemical Sensing Devices Based on Metal-organic Frameworks for the Identification of Tumor Biomarkers. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 21, 31 jan. 2024. DOI 10.2174/0118756298276294231130111658. Available at: <https://www.eurekaselect.com/226087/article>.

FERREIRA, Priscila Alves *et al.* Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. **Analytica Chimica Acta**, v. 1169, p. 338568, jul. 2021. DOI 10.1016/j.aca.2021.338568. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267021003949>.

FIELD, Jennifer A. *et al.* Diuron and Its Metabolites in Surface Water and Ground Water by Solid Phase Extraction and In-Vial Elution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 10, p. 3897–3902, 1 out. 1997. DOI 10.1021/jf970196v. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf970196v>.

FILOPOULOU, Maria *et al.* Electrochemical Determination of the Drug Colchicine in Pharmaceutical and Biological Samples Using a 3D-Printed Device. **Molecules**, v. 28, n. 14, p. 5539, 20 jul. 2023. DOI 10.3390/molecules28145539. Available at: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/14/5539>.

FISHEL, Frederick M. Tank-Mixing Pesticides without Disasters. **EDIS**, v. 2020, n. 2, 16 mar. 2020. DOI 10.32473/edis-pi285-2020. Available at: <https://journals.flvc.org/edis/article/view/117653>.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science**, v. 241, n. 105, p. 20–22, jan. 1973. DOI 10.1038/physci241020a0. Available at: <https://www.nature.com/articles/physci241020a0>.

FURUKAWA, Hiroyasu *et al.* The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, 30 ago. 2013. DOI 10.1126/science.1230444. Available at: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1230444>.

GANDINI, Elizzandra Marta Martins *et al.* Compatibility of pesticides and/or fertilizers in tank mixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122152, set. 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.122152. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620321995>.

GANESH, Krishna N. *et al.* Green Chemistry: A Framework for a Sustainable Future. **ACS Omega**, v. 6, n. 25, p. 16254–16258, 29 jun. 2021. DOI 10.1021/acsomega.1c03011. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c03011>.

GARUD, Aishwarya *et al.* A Scientific Review of Pesticides: Classification, Toxicity, Health Effects, Sustainability, and Environmental Impact. **Cureus**, 27 ago. 2024. DOI 10.7759/cureus.67945. Available at: <https://www.cureus.com/articles/273857-a-scientific-review-of-pesticides-classification-toxicity-health-effects-sustainability-and-environmental-impact>.

GU, Jianxia *et al.* A Dual-Functional and Efficient MOF-5@MWCNTs Electrochemical

Sensing Device for the Measurement of Trace-Level Acetaminophenol and Dopamine. **Molecules**, v. 29, n. 23, p. 5534, 23 nov. 2024. DOI 10.3390/molecules29235534. Available at: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/23/5534>.

GUNSTONE, Tari *et al.* Pesticides and Soil Invertebrates: A Hazard Assessment. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, 4 maio 2021. DOI 10.3389/fenvs.2021.643847. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2021.643847/full>.

GUO, Jiarong *et al.* Magnetic MOF composites for the electrocatalysis and biosensing of dopamine released from living cells. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 12, n. 33, p. 8181–8188, 2024. DOI 10.1039/D4TB00996G. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D4TB00996G>.

GUSMÃO, Rui *et al.* The capacitance and electron transfer of 3D-printed graphene electrodes are dramatically influenced by the type of solvent used for pre-treatment. **Electrochemistry Communications**, v. 102, p. 83–88, maio 2019. DOI 10.1016/j.elecom.2019.04.004. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248119300852>.

HANDFORD, Caroline E; ELLIOTT, Christopher T; CAMPBELL, Katrina. A review of the global pesticide legislation and the scale of challenge in reaching the global harmonization of food safety standards. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 11, n. 4, p. 525–536, out. 2015. DOI 10.1002/ieam.1635. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ieam.1635>.

HOLLAND, P. T. Pesticides report 36. Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 5, p. 1167–1193, 1 jan. 1996. DOI 10.1351/pac199668051167. Available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199668051167/html>.

HU, Yuefang. Simultaneous determination of phenylurea herbicides in yam by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. **Journal of Chromatography B**, v. 986–987, p. 143–148, abr. 2015. DOI 10.1016/j.jchromb.2015.02.016. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1570023215001014>.

HUANG, Jianzhi *et al.* Highly selective simultaneous determination of isoniazid and acetaminophen using black phosphorus nanosheets electrochemical sensor. **Electrochimica Acta**, v. 426, p. 140775, set. 2022. DOI 10.1016/j.electacta.2022.140775. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468622009343>.

INAM, A.; BRYDSON, R.; EDMONDS, D.V. Raman spectroscopy study of the crystallinity of graphite formed in an experimental free-machining steel. **Materials Characterization**, v. 163, p. 110264, maio 2020. DOI 10.1016/j.matchar.2020.110264. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580319331237>.

ISLAM, Kamrul *et al.* Microchip Capillary Electrophoresis Based Electroanalysis of Triazine Herbicides. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 94, n. 1, p. 41–45, 18 jan. 2015. DOI 10.1007/s00128-014-1378-3. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-014-1378-3>.

JAYARAMULU, Kolleboyina *et al.* Graphene-Based Metal–Organic Framework Hybrids for Applications in Catalysis, Environmental, and Energy Technologies. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 24, p. 17241–17338, 28 dez. 2022. DOI 10.1021/acs.chemrev.2c00270. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.2c00270>.

JEYARAMAN, Anupriya *et al.* Development of mixed spinel metal oxide (Co-Mn-O) integrated functionalized boron nitride: Nanomolar electrochemical detection of herbicide diuron. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 666, p. 131278, jun. 2023. DOI 10.1016/j.colsurfa.2023.131278. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092777572300362X>.

JIANG, Min *et al.* Metal-organic frameworks/metal nanoparticles as smart nanosensing interfaces for electrochemical sensors applications: a mini-review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 11, 8 ago. 2023. DOI 10.3389/fbioe.2023.1251713. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2023.1251713/full>.

JIANG, Qiyong; ZHANG, Min; MUJUMDAR, Arun S. Novel evaluation technology for the demand characteristics of 3D food printing materials: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 62, n. 17, p. 4669–4683, 23 jun. 2022. DOI 10.1080/10408398.2021.1878099. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408398.2021.1878099>.

KAFLE, Abishek *et al.* 3D/4D Printing of Polymers: Fused Deposition Modelling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA). **Polymers**, v. 13, n. 18, p. 3101, 15 set. 2021. DOI 10.3390/polym13183101. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/18/3101>.

KATSELI, Vassiliki; ECONOMOU, Anastasios; KOKKINOS, Christos. A novel all-3D-printed cell-on-a-chip device as a useful electroanalytical tool: Application to the simultaneous voltammetric determination of caffeine and paracetamol. **Talanta**, v. 208, p. 120388, fev. 2020. DOI 10.1016/j.talanta.2019.120388. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914019310215>.

KIM, So Eun *et al.* Electrospun Manganese-Based Metal–Organic Frameworks for MnO_x Nanostructures Embedded in Carbon Nanofibers as a High-Performance Nonenzymatic Glucose Sensor. **ACS Omega**, v. 8, n. 45, p. 42689–42698, 14 nov. 2023. DOI 10.1021/acsomega.3c05459. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c05459>.

KONDA, L. N. *et al.* High-Performance Liquid Chromatography Column Switching Applied to the Trace Determination of Herbicides in Environmental and Drinking Water Samples. **Journal of Chromatographic Science**, v. 37, n. 3, p. 71–76, 1 mar. 1999. DOI 10.1093/chromsci/37.3.71. Available at: <https://academic.oup.com/chromsci/article-lookup/doi/10.1093/chromsci/37.3.71>.

KOTERWA, Adrian *et al.* The role of electrolysis and enzymatic hydrolysis treatment in the enhancement of the electrochemical properties of 3D-printed carbon black/poly(lactic acid) structures. **Applied Surface Science**, v. 574, p. 151587, fev. 2022. DOI 10.1016/j.apsusc.2021.151587. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151587>.

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433221026350>.

KOUKOUVITI, Eleni; ECONOMOU, Anastasios; KOKKINOS, Christos. 3D Printable Multifunctional Electrochemical Nano-Doped Biofilament. **Advanced Functional Materials**, 15 abr. 2024. DOI 10.1002/adfm.202402094. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202402094>.

KUMAR, Pawan *et al.* Progress and challenges in electrochemical sensing of volatile organic compounds using metal-organic frameworks. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 21, p. 2016–2048, 2 nov. 2019. DOI 10.1080/10643389.2019.1601489. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2019.1601489>.

LAGHLIMI, Charaf *et al.* Recent advances in electrochemical sensors and biosensors for monitoring drugs and metabolites in pharmaceutical and biological samples. **ADMET and DMPK**, 1 maio 2023. DOI 10.5599/admet.1709. Available at: <https://pub.iapchem.org/ojs/index.php/admet/article/view/1709>.

LI, Bei-xing *et al.* Selection of organosilicone surfactants for tank-mixed pesticides considering the balance between synergistic effects on pests and environmental risks. **Chemosphere**, v. 217, p. 591–598, fev. 2019. DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.11.061. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518321684>.

LI, Jian-Rong; SCULLEY, Julian; ZHOU, Hong-Cai. Metal–Organic Frameworks for Separations. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 869–932, 8 fev. 2012. DOI 10.1021/cr200190s. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200190s>.

LI, Kuo *et al.* Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 249, p. 119286, mar. 2021. DOI 10.1016/j.saa.2020.119286. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142520312658>.

LIANG, Jing *et al.* In situ one-step electrochemical preparation of mesoporous molecularly imprinted sensor for efficient determination of indole-3-acetic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 905, p. 116000, jan. 2022. DOI 10.1016/j.jelechem.2021.116000. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665721010274>.

LISBOA, Thalles Pedrosa *et al.* A 3D carbon black disposable electrochemical sensor modified with reduced graphene oxide used for the sensitive determination of levofloxacin. **New Journal of Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 2240–2247, 2023. DOI 10.1039/D2NJ05338A. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2NJ05338A>.

LITTLE, Helen A. *et al.* Towards Distributed Recycling with Additive Manufacturing of PET Flake Feedstocks. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 4273, 25 set. 2020. DOI 10.3390/ma13194273. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/19/4273>.

LIU, Chun-Sen; LI, Jingjing; PANG, Huan. Metal-organic framework-based materials as an

emerging platform for advanced electrochemical sensing. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 410, p. 213222, maio 2020. DOI 10.1016/j.ccr.2020.213222. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854519307143>.

LIU, Jing. Phenylurea Herbicides. **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**. [S. l.]: Elsevier, 2010. p. 1725–1731. DOI 10.1016/B978-0-12-374367-1.00080-X. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012374367100080X>.

LIU, Lantao *et al.* The Applications of Metal–Organic Frameworks in Electrochemical Sensors. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 1, p. 6–19, 2 jan. 2018. DOI 10.1002/celec.201700931. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.201700931>.

LU, Muxin *et al.* Graphene Aerogel–Metal–Organic Framework-Based Electrochemical Method for Simultaneous Detection of Multiple Heavy-Metal Ions. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 888–895, 2 jan. 2019. DOI 10.1021/acs.analchem.8b03764. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.8b03764>.

MA, Liqing; ABNEY, Carter; LIN, Wenbin. Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1248, 2009. DOI 10.1039/b807083k. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=b807083k>.

MANI, Veerappan *et al.* High-performance electrochemical amperometric sensors for the sensitive determination of phenyl urea herbicides diuron and fenuron. **Ionics**, v. 21, n. 9, p. 2675–2683, 22 set. 2015. DOI 10.1007/s11581-015-1459-2. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-015-1459-2>.

MARALDI, Vitor Alexandre; DO CARMO, Devaney Ribeiro. Prussian Blue nanoparticles supported on a hybrid platform of graphene oxide and cubic silsesquioxane applied to Diuron detection. **Materials Research Bulletin**, v. 167, p. 112426, nov. 2023. DOI 10.1016/j.materresbull.2023.112426. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540823002817>.

MATIAS, Tiago A. *et al.* 3D-printed electrochemical cells with laser engraving: developing portable electroanalytical devices for forensic applications. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 8, p. 297, 18 ago. 2023. DOI 10.1007/s00604-023-05872-2. Available at: <https://link.springer.com/10.1007/s00604-023-05872-2>.

MENG, Jing; ZAHRAN, Moustafa; LI, Xiaolin. Metal–Organic Framework-Based Nanostructures for Electrochemical Sensing of Sweat Biomarkers. **Biosensors**, v. 14, n. 10, p. 495, 12 out. 2024. DOI 10.3390/bios14100495. Available at: <https://www.mdpi.com/2079-6374/14/10/495>.

METZ, James G. *et al.* Evidence for a dual function of the herbicide-binding D1 protein in photosystem II. **FEBS Letters**, v. 205, n. 2, p. 269–274, 15 set. 1986. DOI 10.1016/0014-5793(86)80911-5. Available at: <https://febs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1016/0014-5793%2886%2980911-5>.

MILLER, Chloe *et al.* Evaluating diverse electrode surface patterns of 3D printed carbon thermoplastic electrochemical sensors. **The Analyst**, v. 149, n. 5, p. 1502–1508, 2024. DOI

10.1039/D3AN01592K. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D3AN01592K>.

MORAWSKI, Franciele de Matos *et al.* Sensitive simultaneous voltammetric determination of the herbicides diuron and isoproturon at a platinum/chitosan bio-based sensing platform. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 206, p. 111181, dez. 2020. DOI 10.1016/j.ecoenv.2020.111181. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651320310204>.

MOROS, Javier; ARMENTA, Sergio; GARRIGUES, Salvador; DE LA GUARDIA, Miguel. Near infrared determination of Diuron in pesticide formulations. **Analytica Chimica Acta**, v. 543, n. 1–2, p. 124–129, jul. 2005. DOI 10.1016/j.aca.2005.04.045. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267005006872>.

MOURA, Monica A. M.; JONSSON, Claudio M. Acute Toxicity of Mixture of Sugarcane Herbicides to Tilapia Fingerlings. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 11, n. 1, p. 15–20, 23 mar. 2016. DOI 10.5132/eec.2016.01.03. Available at: <https://eec.ecotoxbrasil.org.br/index.php/eec/article/view/163>.

MURRAY, Leslie J.; DINCĂ, Mircea; LONG, Jeffrey R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1294, 2009. DOI 10.1039/b802256a. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=b802256a>.

NIEDOBOVÁ, Jana; SKALSKÝ, Michal; OUŘEDNÍČKOVÁ, Jana; MICHALKO, Radek; BARTOŠKOVÁ, Adéla. Synergistic effects of glyphosate formulation herbicide and tank-mixing adjuvants on Pardosa spiders. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 338–344, jun. 2019. DOI 10.1016/j.envpol.2019.03.031. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749119301563>.

NOVOTNÝ, Filip; URBANOVÁ, Veronika; PLUTNAR, Jan; PUMERA, Martin. Preserving Fine Structure Details and Dramatically Enhancing Electron Transfer Rates in Graphene 3D-Printed Electrodes via Thermal Annealing: Toward Nitroaromatic Explosives Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35371–35375, 25 set. 2019. DOI 10.1021/acsami.9b06683. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b06683>.

OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. 2015?. Available at: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>.

OLAWUMI, Matthew A. *et al.* Waste to wonder to explore possibilities with recycled materials in 3D printing. **Science of The Total Environment**, v. 905, p. 167109, dez. 2023. DOI 10.1016/j.scitotenv.2023.167109. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969723057364>.

ÖNDEŞ, Baha; SOYSAL, Mert. Determination of Diuron by Using Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer Film. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 6, p. B395–B401, 1 abr. 2019. DOI 10.1149/2.0631906jes. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0631906jes>.

ONG, Chyh Shyang *et al.* Enhancement of electrode surface hydrophilicity and selectivity with Nafion-PSS composite for trace heavy metal sensing in electrochemical sensors.

Analytica Chimica Acta, v. 1335, p. 343423, jan. 2025. DOI 10.1016/j.aca.2024.343423. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267024012248>.

OUEDRAOGO, Bibata *et al.* Sensitive determination of diuron on zinc oxide nanoparticles modified carbon paste electrode in soil and water samples. **Electroanalysis**, v. 35, n. 10, 27 out. 2023. DOI 10.1002/elan.202300101. Available at: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.202300101>.

PALACIOS-CORELLA, Mario *et al.* Heterolayered carbon allotrope architectonics via multi-material 3D printing for advanced electrochemical devices. **Virtual and Physical Prototyping**, v. 18, n. 1, 31 dez. 2023. DOI 10.1080/17452759.2023.2276260. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17452759.2023.2276260>.

PAN, Junyu. Applications of 3D Printing in the Automobile Industry: Technologies, Impacts, and Future Perspectives. **Highlights in Science, Engineering and Technology**, v. 73, p. 128–134, 29 nov. 2023. DOI 10.54097/hset.v73i.12850. Available at: <https://drpress.org/ojs/index.php/HSET/article/view/12850>.

PAN, Youheng *et al.* Recent Advances in Conductive Polymers-Based Electrochemical Sensors for Biomedical and Environmental Applications. **Polymers**, v. 16, n. 11, p. 1597, 4 jun. 2024. DOI 10.3390/polym16111597. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4360/16/11/1597>.

PANIS, Carolina *et al.* Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environment International**, v. 165, p. 107321, jul. 2022. DOI 10.1016/j.envint.2022.107321. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412022002483>.

PEDROTTI, Jairo J.; ANGNES, Lúcio; GUTZ, Ivano G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 25 jul. 1996. DOI 10.1002/elan.1140080713. Available at: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.1140080713>.

PEREIRA, Igor *et al.* Molecularly imprinted polymer (MIP) membrane assisted direct spray ionization mass spectrometry for agrochemicals screening in foodstuffs. **Talanta**, v. 178, p. 507–514, fev. 2018. DOI 10.1016/j.talanta.2017.09.080. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914017310275>.

PFISTER, Klaus; SCHREIBER, Ulrich. Comparison of Diuron-and Phenol-Type Inhibitors: Additional Inhibitory Action at the Photosystem II Donor Site. **Zeitschrift für Naturforschung C**, v. 39, n. 5, p. 389–392, 1 maio 1984. DOI 10.1515/znc-1984-0516. Available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znc-1984-0516/html>.

PHAM, Tuyet Nhung *et al.* Exploiting the Balance Between Conductivity and Adsorption Capacity/Redox Electrocatalytic Ability In MIL-Based Porous Crystalline Materials for the Electrochemical Response. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 5, p. 056521, 1 maio 2022. DOI 10.1149/1945-7111/ac707b. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ac707b>.

POLÍTICA DOS 3R'S. 2016 . Available at:
<http://www.sociologia.seed.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=338>.

RAFI, Jithin; DANIEL, Miriam; NEPPOLIAN, B. Ultrasensitive detection of chloramphenicol in water using functionalized polymers with an aluminium organic framework. **Chemosphere**, v. 357, p. 141981, jun. 2024. DOI 10.1016/j.chemosphere.2024.141981. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653524008749>.

REZVANI JALAL, Nahid *et al.* In Situ Growth of Metal–Organic Framework HKUST-1 on Graphene Oxide Nanoribbons with High Electrochemical Sensing Performance in Imatinib Determination. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 4, p. 4859–4869, 29 jan. 2020. DOI 10.1021/acsami.9b18097. Available at:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b18097>.

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

ROCHA, Paulo Roberto Ribeiro *et al.* Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. **Ciência Rural**, v. 43, n. 11, p. 1961–1966, nov. 2013. DOI 10.1590/S0103-84782013001100007. Available at:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782013001100007&lng=pt&tlng=pt.

RUIZ, Luis E.; PINHO, Ana C.; RESENDE, David N. 3D Printing as a Disruptive Technology for the Circular Economy of Plastic Components of End-of-Life Vehicles: A Systematic Review. **Sustainability**, v. 14, n. 20, p. 13256, 15 out. 2022. DOI 10.3390/su142013256. Available at: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/20/13256>.

SALES, Bianca Camargo Penteadó *et al.* Effects of diuron and two of its metabolites in biochemical markers and behavior of zebrafish larvae. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 54, p. 62840–62852, 26 out. 2024. DOI 10.1007/s11356-024-35291-6. Available at: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-024-35291-6>.

SANTOS OLIVEIRA, Raylla *et al.* Development of an electrochemical sensor utilizing recycled ABS filaments for 3D printing in the determination of diuron. **Microchemical Journal**, v. 201, p. 110454, jun. 2024. DOI 10.1016/j.microc.2024.110454. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X24005666>.

SANTOS OLIVEIRA, Raylla *et al.* Composite Material from Waste ABS 3D Filaments and Graphite: A Cost-Effective and Sustainable Alternative for Electrochemical Sensor Manufacturing and Voltammetric Analysis of Acebutolol. **ChemistrySelect**, v. 9, n. 39, 17 out. 2024. DOI 10.1002/slct.202402782. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202402782>.

SANTOS OLIVEIRA, Raylla *et al.* Sustainable device based on reduced graphene oxide and carbon black 3D printed for sensitive monitoring of paracetamol. **Electroanalysis**, v. 35, n.

12, 20 dez. 2023. DOI 10.1002/elan.202300152. Available at:
<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.202300152>.

SCHEEL, Guilherme Luiz; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Feasibility of supramolecular solvent-based microextraction for simultaneous preconcentration of herbicides from natural waters with posterior determination by HPLC-DAD. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 650–657, jul. 2017. DOI 10.1016/j.microc.2017.03.007. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X1630594X>.

SERGE, MbokouFoukmeniok *et al.* Electrochemical Determination of Diuron in Soil Using a Nanocrystalline Cellulose Modified Carbon Paste Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, n. 5, p. 210552, maio 2021. DOI 10.20964/2021.05.31. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1452398123031012>.

SERRANO, Dolores R. *et al.* 3D Printing Technologies in Personalized Medicine, Nanomedicines, and Biopharmaceuticals. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 2, p. 313, 17 jan. 2023. DOI 10.3390/pharmaceutics15020313. Available at: <https://www.mdpi.com/1999-4923/15/2/313>.

SHAMS, Nafiseh *et al.* A promising electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for selective detection of herbicide diuron in natural waters. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 6, p. 655–666, 19 jun. 2016. DOI 10.1007/s10800-016-0950-4. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-016-0950-4>.

SHI, Zhaoxia; XIA, Ling; LI, Gongke. Recent Progress of Electrochemical Sensors in Food Analysis. **Chemosensors**, v. 11, n. 9, p. 478, 1 set. 2023. DOI 10.3390/chemosensors11090478. Available at: <https://www.mdpi.com/2227-9040/11/9/478>.

SHUBHANGI *et al.* Shifting paradigm in electrochemical biosensing matrices comprising metal organic frameworks and their composites in disease diagnosis. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 16, n. 4, 7 jul. 2024. DOI 10.1002/wnan.1980. Available at: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wnan.1980>.

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

SILVA, Rebeca M. S. *et al.* Determination of ofloxacin in the presence of dopamine, paracetamol, and caffeine using a glassy carbon electrode based on carbon nanomaterials and gold nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 14, n. 39, p. 3859–3866, 2022. DOI 10.1039/D2AY01177H. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D2AY01177H>.

SKENDEROVIC, Ibro; KALAC, Becir; BECIROVIC, Suad. Environmental pollution and waste management. **Balkan Journal of Health Science**, v. 3, 2015. Available at:
https://www.researchgate.net/profile/Suad-Becirovic-2/publication/282278985_Environmental_pollution_and_waste_management/links/560a4d27

08ae576ce63fbe37/Environmental-pollution-and-waste-management.pdf.

STATISTA. STATISTA. 2025. Available at:
<https://www.statista.com/statistics/916625/global-generation-of-municipal-solid-waste-forecast/>.

STEJSKAL, Vaclav *et al.* Synthetic and Natural Insecticides: Gas, Liquid, Gel and Solid Formulations for Stored-Product and Food-Industry Pest Control. **Insects**, v. 12, n. 7, p. 590, 29 jun. 2021. DOI 10.3390/insects12070590. Available at: <https://www.mdpi.com/2075-4450/12/7/590>.

SUN, Junyong *et al.* Sensitive and selective electrochemical sensor of diuron against indole-3-acetic acid based on core-shell structured SiO₂@Au particles. **Ionics**, v. 24, n. 8, p. 2465–2472, 1 ago. 2018. DOI 10.1007/s11581-017-2367-4. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-017-2367-4>.

SUPANUT, Adul; MAISAK, Rattanaalee; RATCHATAKULPAT, Thanaphon. Circular Economy Strategies in Practice: A Qualitative Examination of Industry Adaptation and Innovation. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. e06723, 20 maio 2024. DOI 10.24857/rgsa.v18n3-121. Available at: <https://rgsa.openaccesspublications.org/rgsa/article/view/6723>.

SYAFRUDIN, Muhammad *et al.* Pesticides in Drinking Water—A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, p. 468, 8 jan. 2021. DOI 10.3390/ijerph18020468. Available at: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/2/468>.

TANG, Fiona H. M. *et al.* Risk of pesticide pollution at the global scale. **Nature Geoscience**, v. 14, n. 4, p. 206–210, 29 abr. 2021. DOI 10.1038/s41561-021-00712-5. Available at: <https://www.nature.com/articles/s41561-021-00712-5>.

TEIXEIRA, Mateus Mendes *et al.* Photosystem II inhibitor herbicides. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, v. 22, n. 7, p. e5856, 16 jul. 2024. DOI 10.55905/oelv22n7-192. Available at: <https://ojs.observatoriolatinoamericano.com/ojs/index.php/olel/article/view/5856>.

TEIXEIRA TARLEY, César Ricardo *et al.* New sorbents based on poly(methacrylic acid-TRIM) and poly(vinylimidazole-TRIM) for simultaneous preconcentration of herbicides in water samples with posterior determination by HPLC-DAD. **RSC Advances**, v. 7, n. 60, p. 37959–37966, 2017. DOI 10.1039/C7RA04124A. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA04124A>.

TEKIN, Zeynep *et al.* A novel determination method for diuron in seaweed samples: Combination of quadruple isotope dilution strategy with liquid chromatography - quadrupole time of flight - tandem mass spectrometry for superior accuracy and precision. **Journal of Chromatography A**, v. 1611, p. 460612, jan. 2020. DOI 10.1016/j.chroma.2019.460612. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967319310209>.

TSCHENSE, Carsten B. L. *et al.* New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 643,

n. 21, p. 1600–1608, 17 nov. 2017. DOI 10.1002/zaac.201700260. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201700260>.

TUDI, Muyesaier *et al.* Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 3, p. 1112, 27 jan. 2021. DOI 10.3390/ijerph18031112. Available at: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/3/1112>.

TYMPA, Leda-Eleni *et al.* Do Microplastics Enter Our Food Chain Via Root Vegetables? A Raman Based Spectroscopic Study on Raphanus sativus. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2329, 30 abr. 2021. DOI 10.3390/ma14092329. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/9/2329>.

VAN DE VOORDE, Bem *et al.* Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5766–5788, 2014. DOI 10.1039/C4CS00006D. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00006D>.

VELMURUGAN, Sethupathi *et al.* Efficient lock-in CuO/WON heterostructures tailored for highly sensitive electrochemical detection of hazardous herbicide diuron in fruit juices and aqua region. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 375, p. 132920, jan. 2023. DOI 10.1016/j.snb.2022.132920. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400522015635>.

VELOSO, William B.; PAIXÃO, Thiago R.L.C.; MELONI, Gabriel N. 3D printed electrodes design and voltammetric response. **Electrochimica Acta**, v. 449, p. 142166, maio 2023. DOI 10.1016/j.electacta.2023.142166. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468623003493>.

WANNASSI, Jassem *et al.* Box-Behnken Response Surface Design for the Optimization of a High-Performance Electrochemical Dopamine Sensor Based on Novel Nano-Ag Doped Matériaux Institut Lavoisier Metal-Organic Framework 101 (MIL-101-Cr) Composite Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 171, n. 9, p. 097511, 2 set. 2024. DOI 10.1149/1945-7111/ad798a. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ad798a>.

WONG, Ademar *et al.* DEVELOPMENT OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR MODIFIED WITH MWCNT-COOH AND MIP FOR DETECTION OF DIURON. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 122–130, nov. 2015. DOI 10.1016/j.electacta.2015.09.054. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615304667>.

WONG, Ademar; SOTOMAYOR, Maria Del Pilar Taboada. Determination of carbofuran and diuron in FIA system using electrochemical sensor modified with organometallic complexes and graphene oxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 731, p. 163–171, out. 2014. DOI 10.1016/j.jelechem.2014.08.025. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665714003634>.

WU, Qi *et al.* A Portable Electrochemical Biosensor Based on an Amino-Modified Ionic Metal–Organic Framework for the One-Site Detection of Multiple Organophosphorus Pesticides. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 3 out. 2024. DOI

10.1021/acsami.4c13087. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.4c13087>.

XIA, Hong-qi *et al.* In situ formed and fully integrated laser-induced graphene electrochemical chips for rapid and simultaneous determination of bioflavonoids in citrus fruits. **Microchemical Journal**, v. 188, p. 108474, maio 2023. DOI 10.1016/j.microc.2023.108474. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X23000929>.

YAGHI, O. M.; LI, Guangming; LI, Hailian. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 703–706, dez. 1995. DOI 10.1038/378703a0. Available at: <https://www.nature.com/articles/378703a0>.

YAGHI, Omar M. *et al.* Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, n. 8, p. 474–484, 1 ago. 1998. DOI 10.1021/ar970151f. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar970151f>.

YANG, H. M. *et al.* Electrochemical synthesis of flower shaped morphology MOFs in an ionic liquid system and their electrocatalytic application to the hydrogen evolution reaction. **RSC Adv.**, v. 4, n. 30, p. 15720–15726, 2014. DOI 10.1039/C3RA47744D. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C3RA47744D>.

YANG, Yuzhen. Research Progress on Electrochemical Sensors based on Metal-Organic Framework Materials for the Detection of Mycotoxins in Food. **Academic Journal of Science and Technology**, v. 11, n. 2, p. 261–281, 12 jun. 2024. DOI 10.54097/gt6j2046. Available at: <https://drpress.org/ojs/index.php/ajst/article/view/22383>.

YI, Fei-Yan *et al.* Chemical Sensors Based on Metal–Organic Frameworks. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 8, p. 675–690, 2 ago. 2016. DOI 10.1002/cplu.201600137. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.201600137>.

ZHANG, Wanqing *et al.* Progress and opportunities for metal–organic framework composites in electrochemical sensors. **RSC Advances**, v. 13, n. 16, p. 10800–10817, 2023. DOI 10.1039/D3RA00966A. Available at: <https://xlink.rsc.org/?DOI=D3RA00966A>.

ZHAO, Zongya *et al.* In Vivo Neural Recording and Electrochemical Performance of Microelectrode Arrays Modified by Rough-Surfaced AuPt Alloy Nanoparticles with Nanoporosity. **Sensors**, v. 16, n. 11, p. 1851, 3 nov. 2016. DOI 10.3390/s16111851. Available at: <https://www.mdpi.com/1424-8220/16/11/1851>.

ZHOU, Menglin *et al.* Hematite nanoparticle decorated MIL-100 for the highly selective and sensitive electrochemical detection of trace-level paraquat in milk and honey. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 376, p. 132931, fev. 2023. DOI 10.1016/j.snb.2022.132931. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540052201574X>.

ZHU, Jin *et al.* Electrochemical Determination of Hazardous Herbicide Diuron Using MWCNTs-CS@NGQDs Composite-Modified Glassy Carbon Electrodes. **Biosensors**, v. 13, n. 8, p. 808, 11 ago. 2023. DOI 10.3390/bios13080808. Available at: <https://www.mdpi.com/2079-6374/13/8/808>.