



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



João Vitor Ferreira Dos Santos Silva

**DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁCIDO SALICÍLICO
UTILIZANDO ELETRODO DE CARBON BLACK/PLA IMPRESSO POR
TECNOLOGIA 3D**

Rio Verde – GO
agosto/2022

João Vitor Ferreira dos Santos Silva

Trabalho de Curso apresentado à Banca Examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado(a) em Química.

Orientador(a): Polyana Fernandes Pereira

Rio Verde – GO
agosto/2022

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

SD479d Silva , João Vitor Ferreira doa Santos Silva
DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁCIDO SALICÍLICO
UTILIZANDO ELETRODO DE CARBON BLACK/PLA IMPRESSO POR
TECNOLOGIA 3D / João Vitor Ferreira doa Santos Silva
Silva ; orientadora Polyana Fernandes Pereira. --
Rio Verde, 2022.
39 p.

TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2022.

1. Eletroanalítica. 2. Impressão 3D. 3. Análise
por Injeção em Batelada. 4. Detecção Amperométrica. 5.
Filamento condutivo. I. Fernandes Pereira, Polyana ,
orient. II. Título.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano a disponibilizar gratuitamente o documento em formato digital no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

IDENTIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

Tese (doutorado)

Dissertação (mestrado)

Monografia (especialização)

TCC (graduação)

Artigo científico

Capítulo de livro

Livro

Trabalho apresentado em evento

Produto técnico e educacional - Tipo:

Nome completo do autor:

Matrícula:

Título do trabalho:

RESTRIÇÕES DE ACESSO AO DOCUMENTO

Documento confidencial: Não Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: / /

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O(a) referido(a) autor(a) declara:

- Que o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- Que obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autoria, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- Que cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Local

/ /
Data

João Vitor Loureiro dos Santos Silva

Assinatura do autor e/ou detentor dos direitos autorais

Ciente e de acordo:

Poliana Fernandes Pereira

Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 51/2022 - GGRAD-RV/DE-RV/CMPRV/IFGOIANO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos 03 dias do mês de Agosto de 2022, às 20 horas e 28 minutos, reuniu-se a banca examinadora composta pelos docentes: Prof^a. Dra Polyana Fernandes Pereira (orientador), Prof. Dr João Carlos Perbone de Souza (membro) e Prof. Dr Celso Martins Belizário (membro), para examinar o Trabalho de Curso intitulado **“DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁCIDO SALICÍLICO UTILIZANDO ELETRODO DE CARBON BLACK/PLA IMPRESSO POR TECNOLOGIA 3D”** do estudante João Vitor Ferreira Dos Santos Silva, Matrícula nº 2018102221530050 do Curso de Licenciatura em Química do IF Goiano – Campus Rio Verde. A palavra foi concedida ao estudante para a apresentação oral do TC, houve arguição do candidato pelos membros da banca examinadora. Após tal etapa, a banca examinadora decidiu pela **APROVAÇÃO** do estudante. Ao final da sessão pública de defesa foi lavrada a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

(Assinado Eletronicamente)

Prof^a. Dra Polyana Fernandes Pereira
Orientador(a)

(Assinado Eletronicamente)

Prof. Dr João Carlos Perbone de Souza
Membro

(Assinado Eletronicamente)

Prof. Dr Celso Martins Belizário
Membro

Documento assinado eletronicamente por:

- **Rodrigo Braghioli**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 04/08/2022 18:37:24.
- **Joao Carlos Perbone de Souza**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 04/08/2022 08:47:25.
- **Celso Martins Belisario**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 04/08/2022 08:02:58.
- **Polyana Fernandes Pereira**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 03/08/2022 21:09:40.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 03/08/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 412537

Código de Autenticação: 280a79ee35



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970
(64) 3620-5600

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles que sempre acreditaram em mim, em especial aos meus pais Vanúbia e Leandro por me proporcionar adquirir a arma mais poderosa, o conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder saúde e disposição para realização deste trabalho. Sem ele presente em nossas vidas, nada disso teria sentido.

Aos meus pais, Vanúbia Ferreira dos Santos Vieira e Leandro de Abreu Silva que sempre me incentivaram e proporcionaram apoio, compreensão e carinho.

À minha família, avós, primos, tios e tias por todo apoio em minha jornada acadêmica, em especial às minhas irmãs Eduarda Vieira e Geovana Galvão pelo apoio e minha prima Isadora Fonseca por sempre acreditar em mim e pelas palavras em momentos difíceis.

Aos meus amigos Ian Ferreira, Victor Hugo Confessor, Gabriel Cabral, Ana Luiza Arantes e Geovanna Alves por todos os momentos de amizade e cumplicidade durante os quatros anos de graduação.

A professora Dr.^a Polyana Fernandes Pereira pela orientação, paciência e dedicação, sendo uma profissional que me inspira para o futuro.

Todos os professores do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, em especial ao professor Dr. João Carlos Perbone.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde pelo apoio neste trabalho.

'Só é útil o conhecimento que nos torna melhores.'

(SÓCRATES)

"Com grandes poderes vêm grandes responsabilidades."

(Stan Lee – 1992)

RESUMO

Um procedimento simples, rápido e de baixo custo, baseado em Análise por Injeção em Batelada (BIA) com detecção amperométrica e eletrodo de trabalho fabricado por tecnologia de impressão 3D utilizando filamento condutivo, foi desenvolvido nesse trabalho para a quantificação de ácido salicílico presentes em amostras de cosméticos. Uma alíquota da amostra (200 μL) foi injetada diretamente na superfície do eletrodo de trabalho (configuração wall-jet) imerso em eletrólito suporte ($\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) no sistema BIA. As características analíticas do método proposto incluem alta frequência analítica (até 50 injeções h^{-1}), boa estabilidade ($\text{RSD} < 4,4 \%$; $n = 20$), baixo limite de detecção ($0,418 \text{ mg L}^{-1}$) e geração mínima de resíduos.

Palavras-chave: Eletroanalítica, impressão 3D. Análise por Injeção em Batelada. Detecção Amperométrica. filamento condutivo.

ABSTRACT

A simple, rapid and low cost procedure, based on Batch Injection Analysis (BIA) with amperometric detection and working electrode fabricated by 3D printing technology using conductive filament, was developed in this work for the quantification of salicylic acid present in cosmetic samples. An aliquot of the sample (200 μL) was injected directly onto the working electrode surface (wall-jet configuration) immersed in supporting electrolyte (NaOH 0.5 mol L⁻¹) in the BIA system. The analytical characteristics of the proposed method include high analytical frequency (until 50 injections h⁻¹), good stability (RSD < 4.4 %; n = 20), low detection limit (0.418 mg L⁻¹), and minimal waste generation.

Keywords: Electroanalytical, 3D printing. Batch Injection Analysis. Amperometric detection. Conductive filament.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do ácido salicílico.....	11
Figura 2 - Representação esquemática de uma modelagem de deposição fundida (FDM).....	13
Figura 3 - Esquema do sistema BIA.....	16
Figura 4 - Etapas da técnica BIA: (A) Antes da injeção; (B) Injeção; (C) Dispersão.....	17
Figura 5 - Evolução das células BIA em diferentes grupos de pesquisa ao logo dos anos.....	17
Figura 6 - Ilustração da impressora 3D GTMAX3D CORE A1V2.....	23
Figura 7 - Modelo 3D do eletrodo de trabalho desenvolvido no Tinkercad.....	23
Figura 8 - Eletrodos de trabalhos impressos.....	23
Figura 9 - Eletrodo de referência e auxiliar.....	24
Figura 10 - (A) Corpo da célula BIA; (B) Base da célula; (C) Base da célula; (D) Corpo da célula, suporte para pipeta e tampa da célula BIA; (E) Suporte para pipeta; (F) Tampa da célula eletroquímica BIA.....	25
Figura 11 - Todos os componentes da célula eletroquímica BIA impressos.....	25
Figura 12 - Imagem do sistema BIA utilizados no estudo.....	26
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do eletrodo CB-PLA. Sem tratamento (A), lixado (B) e tratamento eletroquímico usando NaOH 0,5 mol L ⁻¹ (+1,4 V / 200 s e -1,0 V / 200 s) (C).....	27
Figura 14 - Voltamograma cíclico obtido utilizando eletrodo de impresso com filamento condutivo PLA Carbon Black/PLA em meio de solução NaOH 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 11,0). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ ; Incremento de potencial: 5 mV.....	28

Figura 15. Redução do ácido salicílico em 2-metilfenóis (MAZZINI; SALVADORI, 2005).....29

Figura 16 - (A) Amperograma obtido por BIA-MPA após injeções em triplicatas de seis soluções padrão contendo, concentrações crescentes de AS (1 a 100 mg L⁻¹); **(B)** Curva de calibração ácido salicílico (r = 0,934); **(C)** Amperograma obtido por BIA-MPA após injeções em triplicatas de seis soluções padrão contendo, concentrações crescentes de AS (1 a 25 mg L⁻¹); **(D)** Curva de calibração ácido salicílico (r = 0,981); **(E)** Amperograma obtido por BIA-MPA após injeções em triplicatas de sete soluções padrão contendo, concentrações crescentes de AS (1 a 15 mg L⁻¹); **(F)** Curva de calibração ácido salicílico (r = 0,996). Eletrólito suporte: solução NaOH 0,5 mol L⁻¹ (pH = 11,0); Pulso de potencial: -0,5/200 ms; Volume de injeção: 200 µL.....29

Figura 17 - Estudo de repetibilidade obtida através de injeções sucessivas de soluções contendo ácido salicílico 2.5 (A) + 25 mg L⁻¹ (B).....30

Figura 18: Amperograma obtido em BIA, de injeções de amostras puras (A, B, C e D) e injeções de amostras do produto dermatológico não fortificada (A1) e fortificada (F1).....32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados no estudo.....	22
Tabela 2 – Parâmetros analíticos obtidos pelo método proposto para determinação de ácido salicílico.....	31

ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

AS	Ácido salicílico
BIA	Análise por injeção em batelada (do inglês, batch injection analysis)
BR	Solução tampão Britton–Robinson
DPR	Desvio padrão relativo
E	Potencial
FDM	Modelagem por deposição fundida (do inglês, Fused Deposition Modeling)
I	Intensidade da corrente
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
r	Coefficiente de correlação linear
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, Relative Standard Deviation)
SD	Desvio padrão (do inglês, Standard Deviation)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ms	Milissegundos
V	Volt
μA	Microampères

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	11
1.1	Princípio ativo estudado	11
1.1.1	Ácido Salicílico	11
1.1.2	Metodologias disponíveis para determinação de ácido salicílico	12
1.2	Eletrodos impressos em 3D.....	12
1.3	Técnicas eletroquímicas.....	14
1.3.1	Voltametria Cíclica	14
1.3.2	Amperometria	15
1.3.3	Análise por injeção em batelada (BIA).....	15
1.4	Parâmetros analíticos utilizados nos métodos propostos.....	18
1.4.1	Linearidade	18
1.4.2	Repetibilidade	19
1.4.3	Exatidão	19
1.4.4	Limite de detecção (LD).....	20
1.4.5	Limite de quantificação (LQ)	20
2	Objetivos do trabalho	21
3	Procedimento experimental	21
3.1.1	Reagentes e soluções.....	21
3.1.2	Determinação de Ácido salicílico	21
3.2	Instrumentação	22
3.2.1	Eletrodo de trabalho, referência e auxiliar	22
3.2.2	Célula eletroquímica BIA	24
4	Resultados e discussões	26
4.1	Caracterização microscópica do eletrodo CB-PLA impresso em 3D	26
4.2	Comportamento eletroquímico do ácido salicílico	26
4.3	Estudo da Linearidade	28
4.4	Estudo da repetibilidade do método.....	30
4.5	Características analíticas do método BIA-MPA para Ácido salicílico	30
4.6	Análise da amostra e Recuperação.....	31
5	Conclusão	33
6	Referências bibliográficas	34

1. Introdução

1.1 Princípio ativo estudado

1.1.1 Ácido Salicílico

O ácido salicílico (AS) ou ácido 2-hidroxibenzóico, cujo modelo molecular pode ser observado na Figura 1, pertence ao grupo de compostos fenólicos vegetais e são utilizados em medicamentos desde a antiguidade (SHAH, 2003). A produção industrial do AS é realizada por síntese química para ser utilizado como conservante em produtos de beleza, e em diversos alimentos principalmente em alimentos fermentados. Seu consumo em alimentos contaminados com ácido salicílico pode causar diversos efeitos, tais como sangramento, irritação gástrica, sangramento, diarreia e até mesmo a morte (DETPISUTTITHAM et al., 2020).

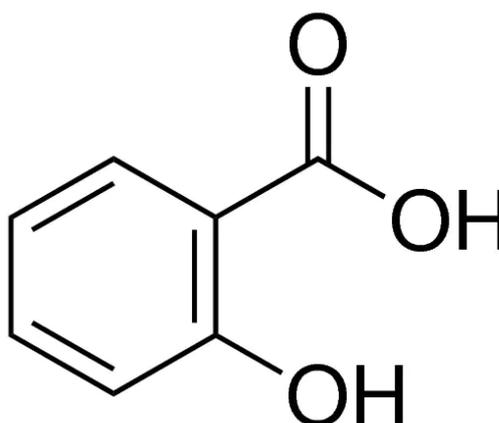


Figura 1. Estrutura molecular do ácido salicílico.

Além de seu uso na indústria farmacêutica o AS possui um papel importantíssimo em diversas áreas (engenharia, medicina, química, cosmética e agrícola) como princípio ativo nos conservantes e solubilizantes (BARRIENTOS, 2015). É um composto fisiologicamente ativo presente em diversas plantas, possuindo um importante papel de sinalização para ativação de respostas de defesa após ataques patógenos, além de regular processos como floração, produção de calor, fechamento estomático, permeabilidade, germinação e absorção de íons e na endogenia (ALIZADEH; NAYERI, 2018).

1.1.2 Metodologias disponíveis para determinação de ácido salicílico

Diversos métodos são utilizados para quantificação e determinação do AS, especialmente métodos baseados em cromatografia líquida (HPLC) acoplada a detecção de quimioluminescência, entretanto existem algumas desvantagens em relação a este método, pois as aplicações analíticas são limitadas devido às reações quimioluminescentes e à também a ocorrência de diversos interferentes de reagentes em excesso ou compostos desintegrados e incompatíveis com a fase móvel no HPLC, conseqüentemente tornando indetectável alguns compostos (KARIM et al., 2006).

Outra técnica padrão utilizada na detecção do AS é a Trinder Test, um método simples e conveniente, entretanto, apresenta baixa sensibilidade e é inadequado para quantificação do ácido salicílico. Além disso, diversos métodos alternativos como cromatografia gasosa (CG), espectrofotometria de fluorescência, Colorimetria, reflectância, espectrômetro de massas (MS) e microextração em fase sólida acoplada a cromatografia sólida ou a cromatografia líquida com arranjo diodos UV (DETPISUTTITHAM et al., 2020).

Além de diversas abordagens eletroquímicas, como análise de injeção de fluxo, voltametria cíclica, amperometria e voltametria de pulso diferencial. E atualmente vem sendo utilizado diversos detectores modificados e eletrodos impressos em 3D de grafite, grafeno e carbon black (SUPALKOVA et al., 2006).

No entanto, entre os métodos listados, vários apresentam uma ou mais de uma das seguintes limitações: alto custo, baixa frequência analítica, uso de solventes orgânicos, uso de reagentes de alta pureza e necessidade de etapas de modificação de eletrodos. Desta forma, estudos para o desenvolvimento de novos métodos que permitam a determinação de taninos sem as limitações listadas anteriormente é de grande importância.

Contudo, a maioria os métodos mencionados apresentam uma ou mais das seguintes limitações: alto custo, baixa frequência analítica, uso de solventes orgânicos, uso de reagentes de alta pureza e necessidade de etapas de modificação de eletrodos. Desta forma, estudos para o desenvolvimento de novos métodos que permitam a determinação de AS sem as limitações listadas anteriormente é de grande importância.

1.2 Eletrodos impressos em 3D

A manufatura aditiva, ou Tecnologia de impressão tridimensional (3D) vem sendo utilizada em diversas aplicações tais como para a produção de dispositivos complexos e canais microfluidos, que podem ser utilizados para abrigar sensores (HAMZAH et al., 2018). Produção de protótipos de engenharia e dispositivos customizáveis, fabricação de órgãos humanos, próteses ósseas personalizadas, utensílios de reação para síntese química, supercapacitores, construção de edifícios, entre outras (CHENG et al., 2017).

As impressoras 3D geralmente usam a tecnologia de modelagem de deposição de fusão (FDM), figura 2, por conta do baixo custo e acessibilidade, além de contar com uma interface de fácil uso e software simples (JOÃO et al., 2020).

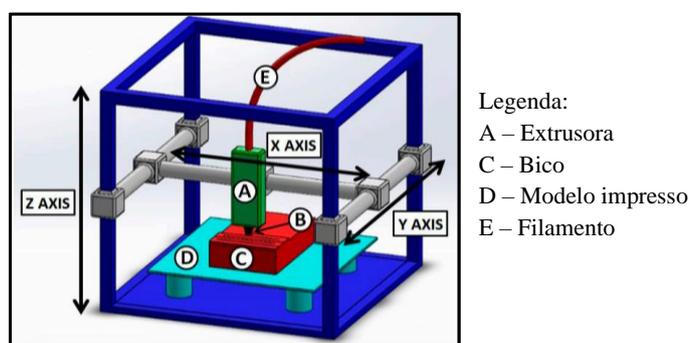


Figura 2. Representação esquemática de uma modelagem de deposição fundida (FDM) (MAZZANTI et al, 2019).

Os materiais utilizados para a impressão 3D são conhecidos como filamentos, os quais são, em geral, polímeros termoplásticos como ácido polilático (PLA) ou acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Quando os filamentos são aquecidos e fundidos com um material capaz de conduzir corrente elétrica, os mesmos podem ser chamados de filamentos condutivos e suas aplicações são bastante comuns na eletroquímica, com a produção de eletrodos de trabalho (HAMZAH et al., 2018). Os eletrodos impressos por tecnologia 3D têm surgido como uma alternativa de baixo custo e inovadora para análises eletroquímicas devido à viabilidade da sua produção utilizando filamentos condutores.

O filamento PLA (ácido polilático), é um tipo de plástico biodegradável à base de milho e cana-de-açúcar tendo seu derretimento a uma temperatura relativamente baixa. O PLA geralmente requer uma temperatura de 210 °C, dentre as vantagens do PLA é que o mesmo não requer um aquecimento da plataforma e possui baixo custo, já como desvantagem é seu

derretimento em baixa temperatura e muitas das vezes os materiais impressos apresentam pouca resistência (HORVATH; CAMERON, 2020).

Outro filamento utilizado é o PET (polietileno tereftalato) um plástico bastante utilizado em garrafas pet, o PETG diferente do PLA necessita de uma temperatura maior na extrusora em torno de 230-260 °C. Os filamentos PET são mais caros que o PLA, em muitos casos até o dobro do preço, como vantagem apresenta ótimo benefício para impressão de matérias transparentes. Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) é um plástico durável e muito menos vulnerável á deformação em temperaturas quentes, por outro lado requer uma boca extrusora ente 220-260 °C. O ABS possui alta resistência e é pouco quebradiço e por isso é utilizado em brinquedos de Lego (HORVATH; CAMERON, 2020).

Portanto na busca por soluções analítica rápidas, de baixo custo e confiáveis a impressão 3D, vem sendo uma grande novidade (CARDOSO et al., 2020). A produção 3D de sensores eletroanalíticos oferece diversas vantagens quando comparado a métodos convencionais de fabricação, pois pode proporcionar prototipagem rápida, reduzir o custo de produção, aumentar a velocidade de fabricação e desenvolver sensores eletroquímicos de diversas formas geométricas (HAMZAH et al., 2018).

1.3 Técnicas eletroquímicas

1.3.1 Voltametria Cíclica

Uma das mais versáteis técnicas da eletroanalítica é a voltametria cíclica (CV), sua praticidade junto a facilidade de medição resultou no uso extensivo de CV nas áreas de química inorgânica, química orgânica, bioquímica e eletroquímica. A voltametria cíclica geralmente é o primeiro experimento realizado em um estudo eletroquímico de composto, superfície de eletrodo ou material biológico (KISSINGER et al, 1983). Na CV o potencial estacionário de um eletrodo de trabalho é alterado linearmente com o tempo, inicialmente a voltametria começa de um potencial onde não ocorre nenhuma redução ou oxidação do princípio ativo estudado, quando o potencial chega a uma região onde ocorre uma ou mais reações de eletrodo, a direção de varredura linear é invertida e a reações intermediárias no eletrodo e produtos podem ser quantificados (EVANS et al., 1983).

1.3.2 Amperometria

A amperometria é uma técnica eletroanalítica, onde ocorre a aplicação de um potencial redutor ou oxidante constante a um eletrodo de trabalho e subsequente da corrente faradaica resultante no decorrer na medição, o valor otimizado do potencial é fixado e a corrente em função do tempo é observado, portanto a corrente obtida é proporcional à concentração do analito (AMINE; MOHAMMADI, 2019).

A detecção amperométrica acoplada a sistemas de fluxo pode ser utilizado no modo pulsado, onde pulso de potenciais são aplicados ao eletrodo de trabalho sequencialmente e continuamente em função do tempo. Portanto este modo de detecção é conhecido na literatura como detecção amperométrica pulsada (PAD, do inglês “*Pulsed Amperometric Detection*”), a técnica PAD na maioria dos casos contorna de forma simples as limitações da detecção amperométrica convencional em realçai a estabilidade do sinal eletroquímica em função do tempo (TORRES et al., 2011).

Já a técnica conhecida como amperometria de múltiplos pulsos (MPA, do inglês “*Multiple Pulse Amperometry*”), esta técnica permite aplicação de até de 10 pulsos de potenciais com a possibilidade de aquisição de corrente em função do tempo de cada pulso de potencial que irá corresponder à aquisição de 10 amperogramas distintos simultaneamente e o tempo mínimo de aplicação de cada pulso é de 30 ms (limitação do software) (TORRES et al., 2011).

Nos últimos anos, a amperometria tornou-se bastante atrativa e vantajosa devido à introdução de novos sensores e biossensores que são utilizados em combinação com análise em fluxo, portanto a técnica amperométrica pode ser aplicada em clínicas, indústria farmacêuticas, análises ambientais e agrícolas (YANG; KISSINGER, [2018]).

1.3.3 Análise por injeção em batelada (BIA)

A técnica de análise por injeção em batelada (BIA, do inglês “*Batch Injection Analysis*”) foi proposta inicialmente por Wang e Taha, em 1991, associada a detecção amperométrica. A Figura 3 representa um esquema do sistema BIA.

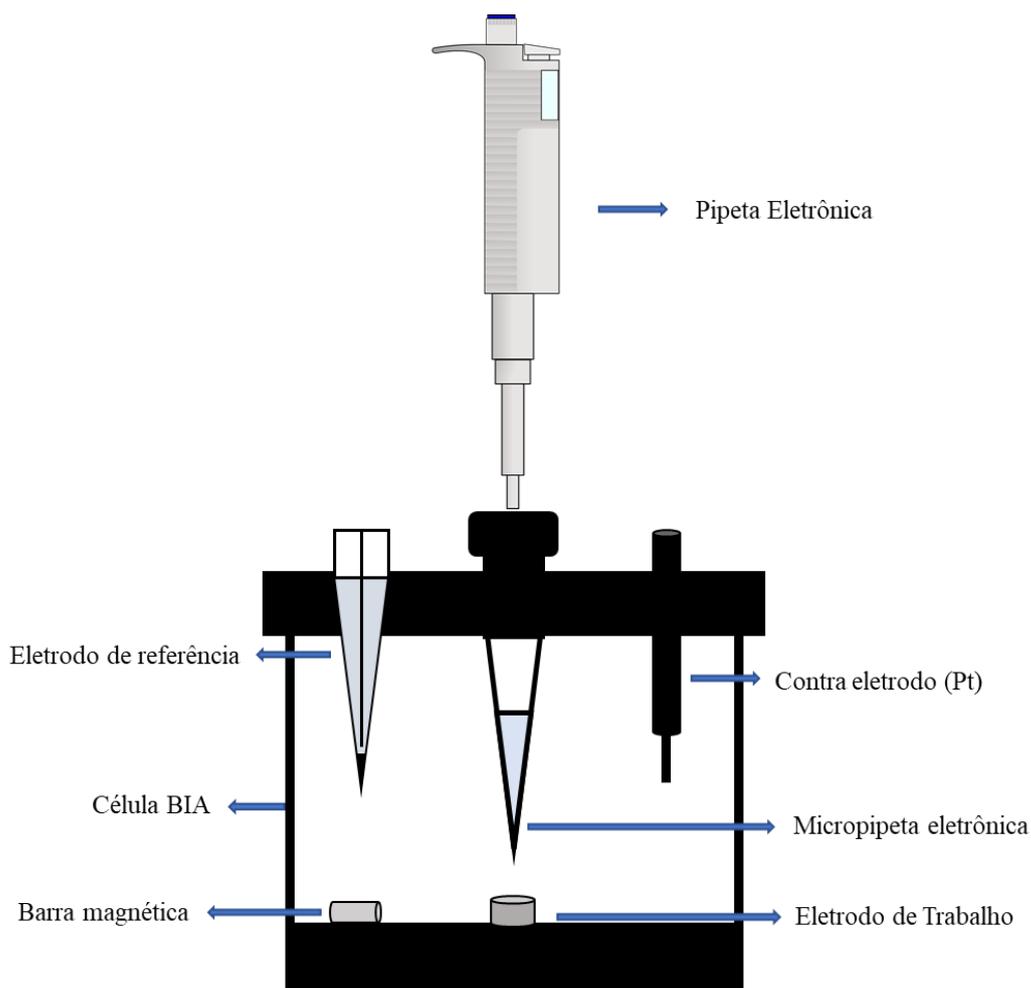
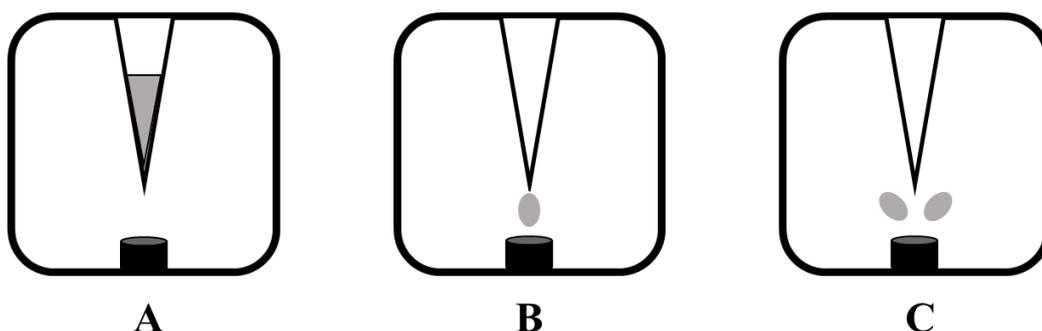


Figura 3. Esquema do sistema BIA.

Como observado, o sistema consiste em uma célula eletroquímica geralmente cilíndrica, contendo duas tampas (inferior e superior). A tampa inferior contém um único orifício onde é inserido o eletrodo de trabalho. A tampa superior contém 3 orifícios, onde são inseridos os eletrodos de referência e auxiliar, além da pipeta de injeção. A pipeta e o eletrodo de trabalho ficam alinhados e a injeção da amostra é realizada diretamente na superfície do eletrodo de trabalho (configuração do tipo wall-jet), resultando em sinais transientes, como pode ser observado na Figura 4.



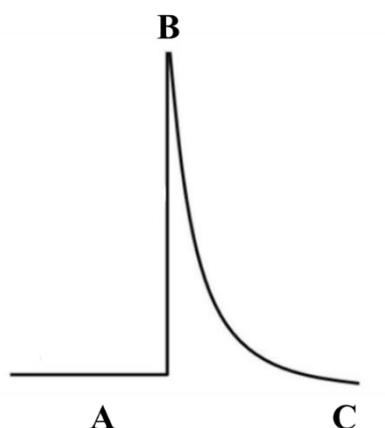


Figura 4. Etapas da técnica BIA: (A) Antes da injeção; (B) Injeção; (C) Dispersão.

A Figura 5 apresenta diversas células eletroquímica BIA criadas por diferentes grupos de pesquisa, pode-se observar que todas as células possuem design semelhante. Atualmente o fácil acesso à tecnologia 3D possibilitou diversos laboratórios a construção de configurações simples a complexas envolvendo o design da célula BIA (STEFANO et al., 2016).

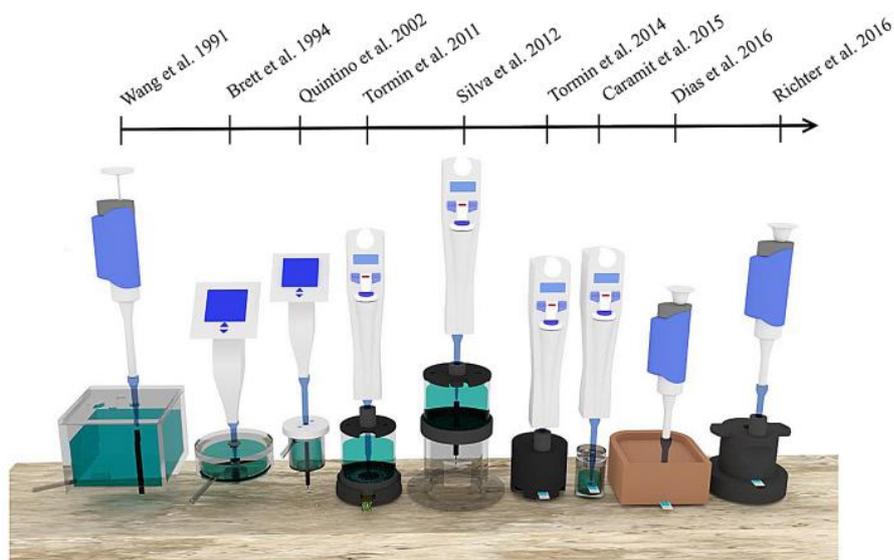


Figura 5. Evolução das células BIA em diferentes grupos de pesquisa ao longo dos anos (STEFANO et al., 2016).

A célula BIA apresenta diversas vantagens, com injeções precisas e amostras em baixa concentração, taxas diferentes, titulações de ácido-base e injeções simultâneas de duas

amostras/padrão, além de possuir rápida resposta em análises, por outro lado, a célula BIA apresenta limitações como procedimentos de diluição ou reação em linha e em relação a sua automação (QUINTINO; ANGNES, 2004).

1.4 Parâmetros analíticos utilizados nos métodos propostos

1.4.1 Linearidade

A linearidade de um procedimento analítico é a sua habilidade, dentro de uma dada faixa, com o objetivo de se obter resultados os quais são diretamente proporcionais à sua concentração analito na amostra. Para realizar a quantificação requer que se conheça a relação entre a resposta medida e a concentração do analito, portanto a linearidade é obtida por padronização interna ou externa e é formulado pela expressão matemática para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real (DOQ-CGCRE-008, 2020).. Essa relação matemática é representada pela equação chamada de curva analítica:

$$y = a + bx$$

Onde:

y: resposta medida (sinal instrumental como absorbância, altura ou área do pico etc.);

x: concentração;

a: coeficiente linear (interseção com o eixo y, quando $x = 0$);

b: coeficiente angular (inclinação da curva analítica = sensibilidade).

Os coeficientes da equação de reta são calculados através das equações abaixo:

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Onde:

x_i : valores individuais de concentração;

y_i : valores individuais de sinal instrumental;

\bar{x} : média de valores de x (concentração);

\bar{y} : média de valores de y (sinal instrumental).

Os coeficientes de regressão a e b podem ser obtidos por meio da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados, com isso, é possível também calcular o coeficiente de correlação linear (r), que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, quanto mais próximo r for de 1,0, menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes da regressão (Polyana, 2016).

1.4.2 Repetibilidade

A repetibilidade é a medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, mesmo sistema de medição, mesmas condições de operação e o mesmo local, portanto medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período. A repetibilidade pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito ao branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho (DOQ-CGCRE-008, 2020).

$$DPR \% = \frac{DPx}{\bar{x}} \times 100$$

Onde DPx é o desvio padrão da concentração e X é a média da concentração.

1.4.3 Exatidão

O grau de concordância entre os resultados individuais é medido pela exatidão, que são encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Geralmente para realizar a exatidão são utilizados métodos baseados no uso de materiais de referência certificado (MRC), comparação de métodos de ensaios de recuperação (Polyana, 2016).

Para realizar o cálculo de recuperação (R), a amostra deve ser “fortificada”, ou seja, adicionando soluções com diferentes concentrações do analito de interesse seguida pela determinação da concentração do analito adicionado. Com isso, é possível determinar a quantidade do composto, recuperando no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. Portanto a recuperação é calculada de acordo com a seguinte equação (Polyana, 2016).

$$R (\%) = \frac{(C1 - C2)}{C3} \times 100$$

Onde:

C1 – Concentração determinada na amostra determinada;

C2 – Concentração determinada na amostra não adicionada;

C3 – Concentração adicionada.

1.4.4 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, o limite de detecção pode variar em função do tipo de amostra, é fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico, sejam na determinação desse limite de detecção (DOQ-CGCRE-008, 2020).

O limite de detecção (LD) pode ser estimado pela equação:

$$LD = 3,3 s / b$$

Onde:

s = desvio padrão da resposta do branco

b = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

1.4.5 Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração. Esse limite, após ser detectado deve ser testado com amostras independentes no mesmo nível de concentração/propriedade do LQ (DOQ-CGCRE-008, 2020).

O limite de quantificação (LQ) pode ser estimado pela equação:

$$LQ = 10 s / b$$

Onde:

s: desvio padrão da resposta do branco

b: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

2 Objetivos do trabalho

Desenvolver um novo procedimento para a quantificação de ácido salicílico utilizando BIA com detecção amperométrica e eletrodo de trabalho fabricado por impressão 3D, usando filamento condutivo carbon Black /PLA.

3 Procedimento experimental

3.1.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados nos experimentos são de grau analítico (PA). A tabela 1 lista todos os reagentes utilizados no estudo.

Tabela 1. Reagentes utilizados no estudo

Reagente	Empresa	Pureza (%)
Hidróxido de Sódio	ALPPHATEC	P.A
Ácido Salicílico	Êxodo	P.A
Ácido acético	Dinâmica	99,7% (m/v)
Ácido Fosfórico	Labsynth	85,0% (m/v)
Ácido bórico	Dinâmica	99,9% (m/m)
Cloreto de sódio	Êxodo	P.A
Fosfato de sódio	Dinâmica	P.A

As amostras contendo o ácido salicílico foram obtidas em farmácias locais (Rio Verde – GO). Os reagentes NaOH, CH₃COOH, H₃PO₄, H₃BO₃, NaCl e Na₃PO₄ foram preparados em água deionizada e utilizados como eletrólitos.

3.1.2 Determinação de Ácido salicílico

Hidróxido de sódio (0,05 mol L⁻¹) em meio de água foi usado como eletrólito de suporte no estudo de quantificação do AS. No preparo desse eletrólito de suporte, 20g de NaOH comercial foram diluídos em água em um balão volumétrico de 1 L. Em seguida, quantidades adequadas

do sal de AS foi dissolvida em solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹ para uma concentração final de 2000 mg L⁻¹ (solução estoque de padrão AS). Na análise da amostra contendo AS, uma alíquota de 100 mL foi diluída em solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹ (solução estoque da amostra) e, na sequência, alíquotas das soluções estoques foram diluídas, para concentrações adequadas, no eletrólito de suporte para subsequente injeção no sistema BIA.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Eletrodo de trabalho, referência e auxiliar

O eletrodo de trabalho utilizado neste estudo foi impresso em impressora 3D da marca GTMAX3D CORE A1V2 (Fig. 6) utilizando o filamento carbon Black/PLA da empresa Protopasta. Foi utilizado o Tinkercad um programa de modelagem tridimensional online e gratuito para a construção do eletrodo de trabalho (Fig. 7), após ser desenhado o modelo 3D foi exportado em formato STL.



Figura 6. Ilustração da impressora 3D GTMAX3D CORE A1V2.

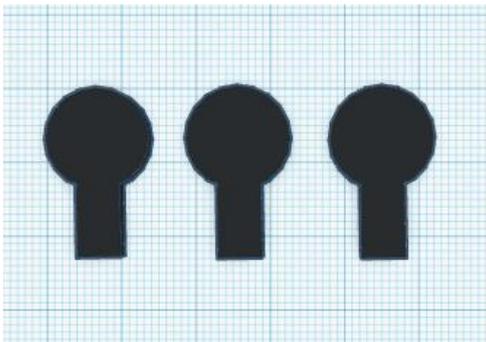


Figura 7. Modelo 3D do eletrodo de trabalho desenvolvido no Tinkercad.

Após a exportação o modelo 3D desenvolvido foi configurado no Simplify 3D, enviado para impressora 3D por meio de um cartão de memória e impresso com 100% de preenchimento (Fig. 8). A impressão foi realizada com as seguintes configurações: temperatura da extrusora de 220 °C; temperatura da mesa de 60 °C; tempo para impressão de 11 minutos; quantidade de filamento de 0,59 gramas; valor calculado para cada eletrodo de R\$ 0,70.



Figura 8. Eletrodos de trabalho impressos.

Previamente ao uso, os eletrodos de trabalho foram tratados seguindo a literatura (CARDOSO et al., 2020a), que consiste em lixar o eletrodo utilizando uma Lixa D Água 2000 3M até a superfície do eletrodo adquirir uma superfície homogênea, posteriormente realiza-se a aplicação dos seguintes pulsos de potenciais em meio de NaOH 1 mol L⁻¹, +1.4 V/200s e - 1.0V/200s. Este processo remove o material polimérico não condutor (PLA) da superfície dos eletrodos para permitir uma melhor performance nas análises (CARDOSO et al., 2020).

Em todos os experimentos utilizou-se um eletrodo de referência comercial Ag/AgCl (KCl_{sat}) (Fig. 9). Já o eletrodo auxiliar foi utilizado uma agulha veterinária hipodérmica 30x15mm (Fig. 9).



Figura 9. Eletrodo de referência e auxiliar.

3.2.2 Célula eletroquímica BIA

Assim como o eletrodo de trabalho a célula eletroquímica BIA foi totalmente construída no Software de modelagem tridimensional Tinkercad (Fig. 10). Após o desenvolvimento de seu modelo o desenho 3D foi exportado em formato STL e impresso na impressora 3D GTMAX3D CORE A1V2, o filamento utilizado em sua impressão foi de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) de cor branca (Figura 11), com as seguintes configurações: temperatura da extrusora de 220 °C; temperatura da mesa de 110 °C; tempo para impressão da base, corpo e tampa da célula de 26 horas e 17 minutos; quantidade de filamento para impressão das mesmas peças de 182,99 gramas; valor calculado de R\$ 40,25.

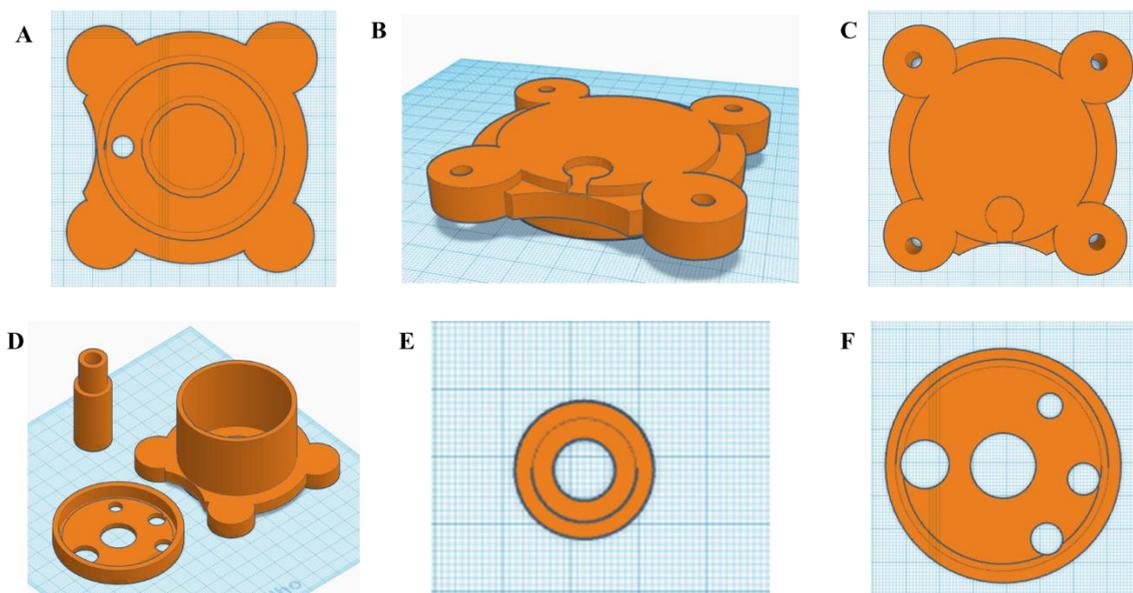


Figura 10. (A) Corpo da célula BIA; (B) Base da célula; (C) Base da célula; (D) Corpo da célula, suporte para pipeta e tampa da célula BIA; (E) Suporte para pipeta; (F) Tampa da célula eletroquímica BIA.

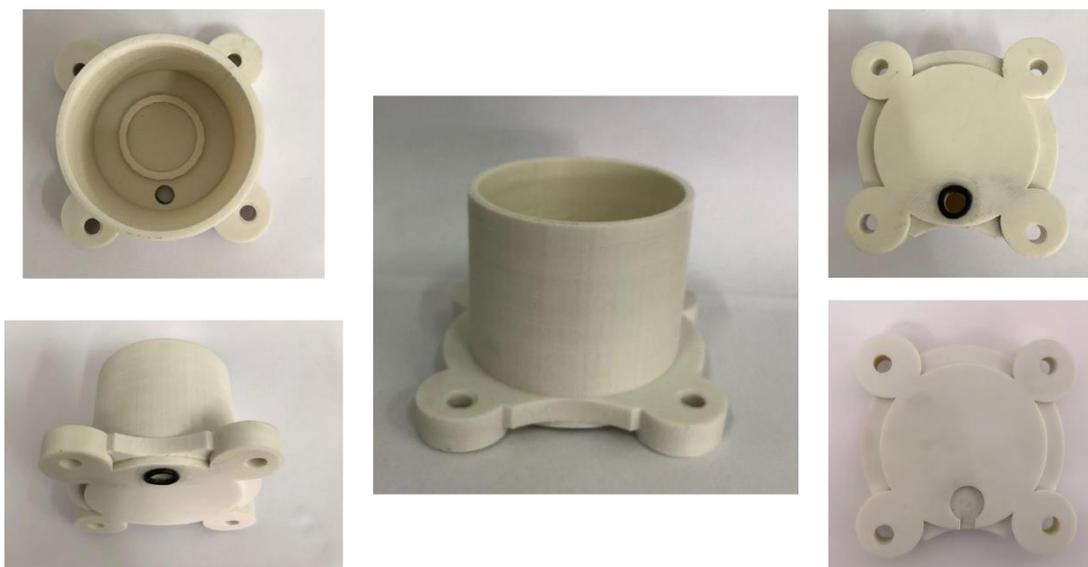


Figura 11. Todos os componentes da célula eletroquímica BIA impressos.

A Figura 12 ilustra o sistema BIA utilizado no estudo, construída no próprio laboratório, a célula possui 5 cm de altura, 6 cm de diâmetro interno e o volume total é de 150 ml. A tampa da célula é constituída por três furos de 0,5 cm como suporte para o eletrodo de referência e auxiliar, um furo de 1,2 cm para o suporte para a pipeta e por fim um furo de 2 cm para possíveis observações durante os experimentos. Na parte inferior da célula possui um furo de 0,8 cm onde é posicionado um O-ring para vedação da solução contida na célula, na base da célula possui um furo para ser posicionado o eletrodo de trabalho (Figura 8).



Figura 12. Imagem do sistema BIA utilizados no estudo.

4 Resultados e discussões

4.1 Caracterização microscópica do eletrodo CB-PLA impresso em 3D

A superfície do eletrodo foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrada na Figura 13. Na Figura 13A é mostrado a morfologia do eletrodo de trabalho sem nenhum tipo de tratamento, já na Figura 13B é possível observar que a superfície do eletrodo está homogeneizada isso ocorreu após o eletrodo ter sido lixado por uma lixa D'Água 2000 3M e por fim após o processo de tratamento eletroquímico de superfície (Fig. 13 C) é possível observar a formação de cristais de NaOH e o aumento da porosidade na superfície, dado que que a solução de NaOH consome o material termoplástico (PLA) via reação de saponificação (WIRTH et al., 2019), portanto resultando em uma maior disposição de sítios condutores, expondo as partículas condutoras do eletrodo.

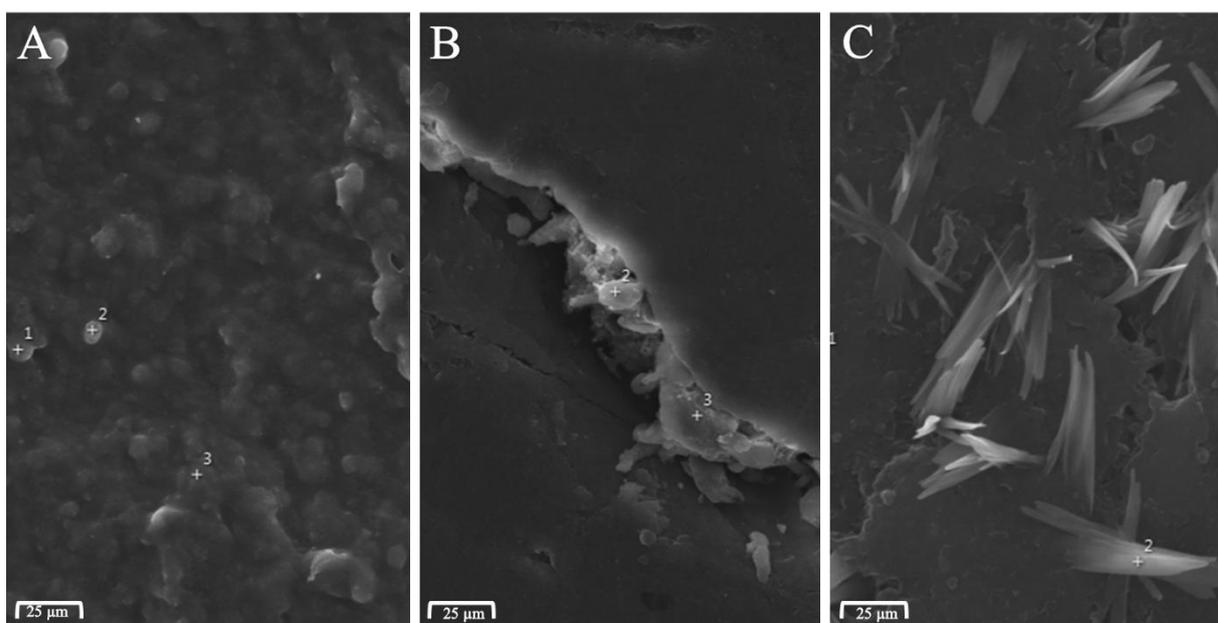


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do eletrodo CB-PLA. Sem tratamento (A), lixado (B) e tratamento eletroquímico usando NaOH 0,5 mol L⁻¹ (+1,4 V / 200 s e -1,0 V / 200 s) (C).

4.2 Comportamento eletroquímico do ácido salicílico

O comportamento eletroquímico do AS usando eletrodo de trabalho impresso com filamento condutivo Carbon Black/PLA, foi previamente foi estudado utilizando 0,01 mol L⁻¹

de solução tampão BR (Britton-Robinson) em diferentes valores de pH (1,0; 3,0; 5,0 e 7,0) e 0,05 mol L⁻¹ de solução de NaOH (pH = 11,0). Esse estudo realizado através técnica de voltametria cíclica na faixa de potencial de -1,00 a +1,00 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e incremento de potencial de 5 mV. Verificou-se que as melhores condições eletroquímicas em função da sensibilidade e seletividade na detecção de AS foram obtidas em meio de eletrólito NaOH 0,05 mol L⁻¹ (pH = 11) conforme apresentado na Figura 14. antes (—) e após a adição de 125,0 mg L⁻¹ de AS (- - -).

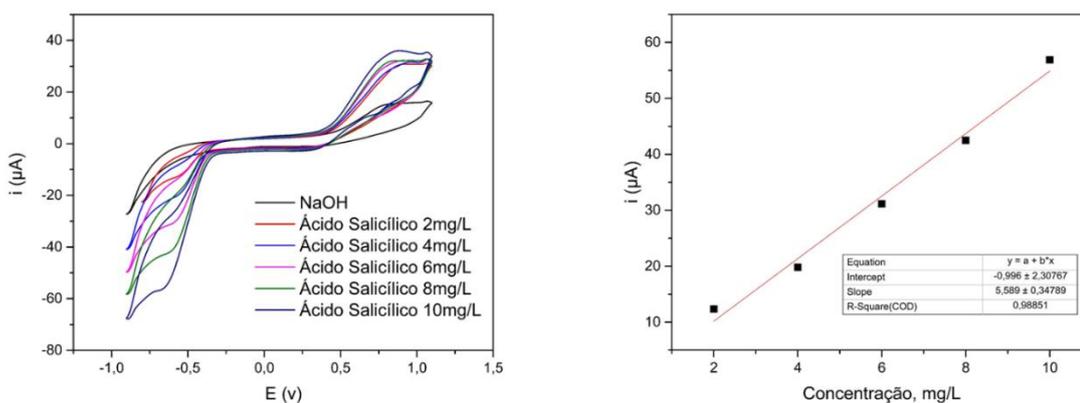


Figura 14. Voltamograma cíclico obtido utilizando eletrodo de impresso com filamento condutivo PLA Carbon Black/PLA em meio de solução NaOH 0,5 mol L⁻¹ (pH = 11,0). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; Incremento de potencial: 5 mV.

Como pode ser observado na Figura 14 e previamente relatado na literatura (DETPISUTTITHAM et al., 2020), a oxidação do AS ocorre em potenciais superiores a +0,30 V via radicais hidroxila gerados na superfície do eletrodo pela oxidação da água durante as reações de transferência de oxigênio, com isso ocorre a descarga anódica na superfície do eletrodo gerando assim formação de cátions radicais que sofrem reação adicional para formar ácido 2,3-diidroxibenzóico (2,3-DHBA) e ácido 2,5-diidroxibenzóico (2,5-DHBA). Na varredura inversa, um pico catódico foi observado em potenciais inferiores a - 0,40 V, que corresponde à redução eletroquímica dos produtos de oxidação gerados, formando 2-metilfenóis (MAZZINI; SALVADORI, 2005). A Figura 15 representa o esquema da reação eletroquímica envolvida.

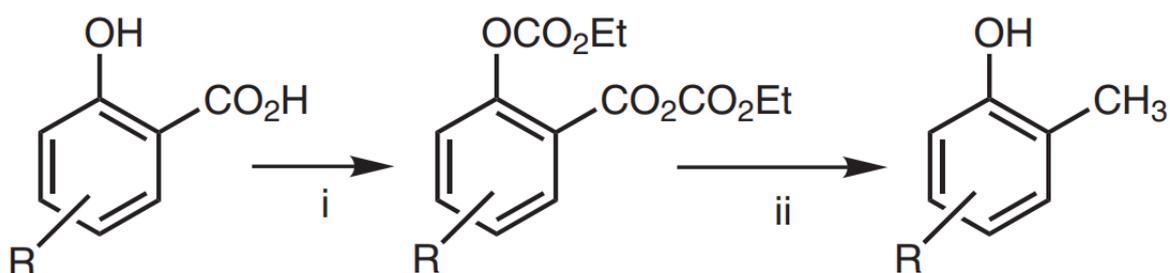


Figura 15. Redução do ácido salicílico em 2-metilfenóis (MAZZINI; SALVADORI, 2005).

4.3 Estudo da Linearidade

A Figura 16 apresenta os amperogramas obtidos por injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes de AS para realização do estudo da linearidade. O amperograma (A) foi realizado injeções em triplicatas de seis soluções padrão contendo, simultaneamente, concentrações crescentes de AS (1 a 100 mg L⁻¹), entretanto de acordo com a curva de calibração (B) podemos observar que o gráfico apresentou linearidade até o quarto ponto ao qual corresponde a uma faixa de concentração de 1 a 25 mg L⁻¹, com isso, realizou-se (amperograma C) novamente injeções em triplicatas de seis soluções padrão contendo, simultaneamente, concentrações crescentes de AS (1 a 25 mg L⁻¹), sendo obtido uma curva de calibração (D) linear e com $r = 0,981$ e para confirmação da faixa linear utilizada neste trabalho, foi aplicado novamente injeções em triplicatas de sete soluções padrão contendo, simultaneamente, concentrações crescentes de AS (1 a 15 mg L⁻¹) e como esperado apresentou uma curva de calibração (F) com $r = 0,996$, portanto através dos estudos apresentados a faixa linear escolhida para realização dos estudo foi de 1 a 25 mg L⁻¹.

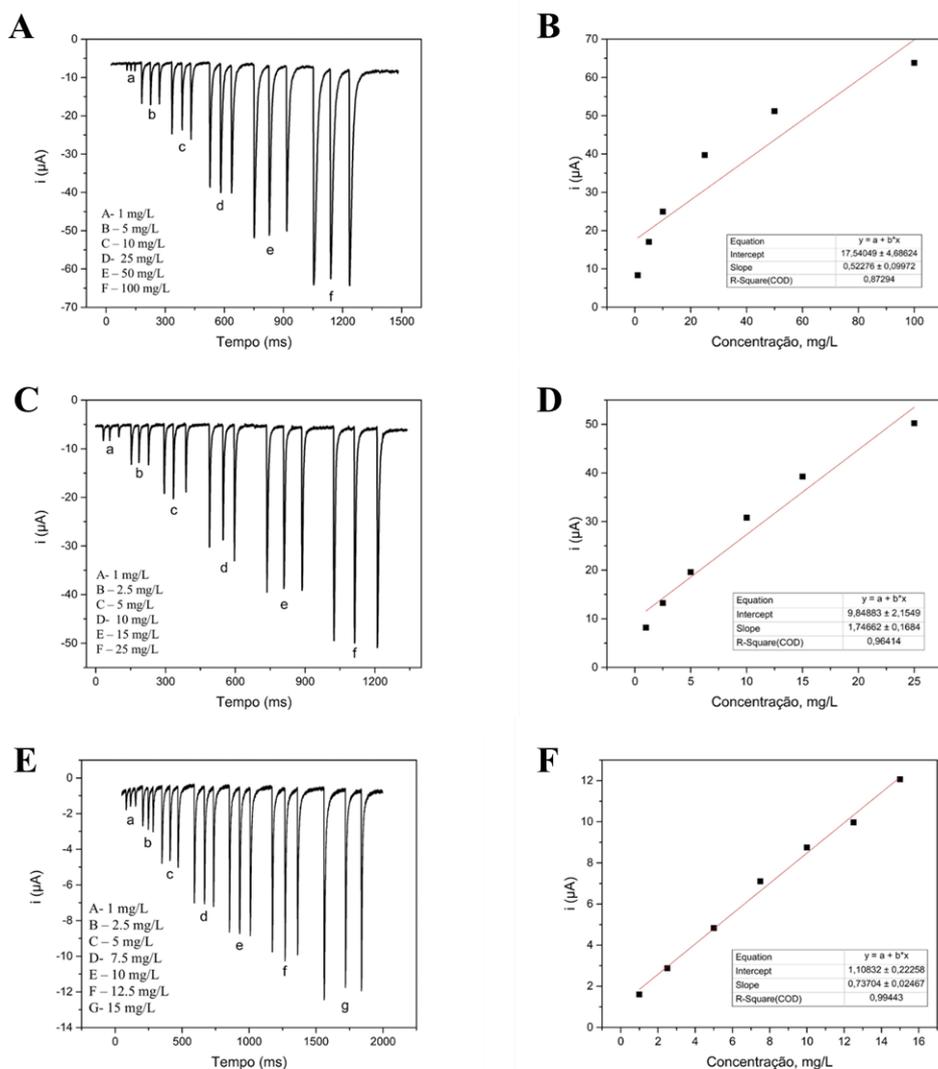


Figura 16. : (A) Amperograma obtido por BIA-MPA após injeções em triplicatas de seis soluções padrão contendo, concentrações crescentes de AS (1 a 100 mg L⁻¹); (B) Curva de calibração ácido salicílico (r = 0,934); (C) Amperograma obtido por BIA-MPA após injeções em triplicatas de seis soluções padrão contendo, concentrações crescentes de AS (1 a 25 mg L⁻¹); (D) Curva de calibração ácido salicílico (r = 0,981); (E) Amperograma obtido por BIA-MPA após injeções em triplicatas de sete soluções padrão contendo, concentrações crescentes de AS (1 a 15 mg L⁻¹); (F) Curva de calibração ácido salicílico (r = 0,996). Eletrólito suporte: solução NaOH 0,5 mol L⁻¹ (pH = 11,0); Pulso de potencial: -0,5/200 ms; Volume de injeção: 200 µL

4.4 Estudo da repetibilidade do método

Para realização dos estudos de repetibilidade nas condições otimizadas anteriormente, sucessivas injeções ($n=20$) de soluções contendo 2.5 (A) ou 25 mg L⁻¹ (B), foram realizadas no sistema BIA-MPA. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos.

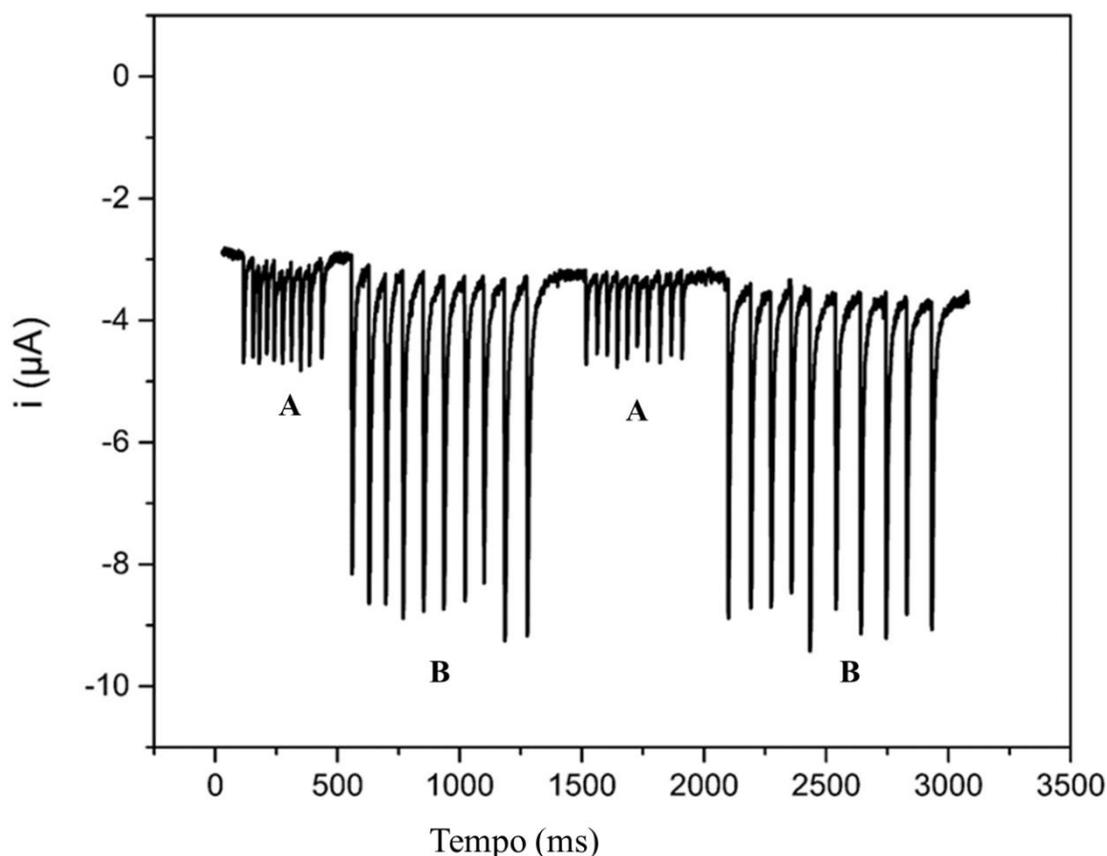


Figura 17. Estudo de repetibilidade obtida através de injeções sucessivas de soluções contendo AS 2.5 (A) ou 25 mg L⁻¹ (B). Outras condições ver Fig.16

O DRP ($n=20$) foi de 1,8% para redução do AS. Este resultado mostra que o sistema BIA-MPA apresenta boa repetibilidade, mesmo em concentrações altas ou baixas e prova também que fenômeno de contaminação ou passivação do eletrodo de trabalho foi evitada, mesmo usando um eletrodo de trabalho sólido, não modificado e fabricado com material alternativo. As características analíticas do método BIA-MPA para quantificação de AS são apresentadas na Tabela 2.

4.5 Características analíticas do método BIA-MPA para Ácido salicílico

Diversas determinações eletroquímicas repetidas foram utilizadas para avaliar a precisão do método proposto neste trabalho. O estudo da repetibilidade foi realizado em dias diferentes e em três períodos de um mesmo dia sempre utilizando o mesmo eletrodo de trabalho impresso em 3D. Os resultados obtidos foram satisfatórios, onde todos os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram menores que 6,0%, com isso, podemos indicar uma boa precisão do método. Os valores obtidos por estudos intra-dia e inter-dia apresentaram bons resultados, com valores menores que 5,0%. Para o cálculo da variação inter-dia foram utilizados os valores de coeficientes angulares de curvas analíticas obtidas no experimento. As características analíticas do método BIA-MPA para quantificação de AS são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros analíticos obtidos pelo método proposto para determinação de ácido salicílico.

Características	Ácido salicílico
Faixa linear (mg/L)	2,0 – 25,0
r	0,993
LD (mg/L)	0,418
LQ (mg/L)	1,396
DRP	1,8%
DRP intra- dia (n=40)	2,9%
DRP inter- dia (n=40)	4,4%

4.6 Análise da amostra e Recuperação

O método BIA-MPA proposto foi usado para determinar AS em uma amostra farmacêutica dermatológica, utilizada para o alívio da inflamação e do prurido (coceira) nas doenças crônicas da pele, e um estudo de recuperação foi realizado para avaliar a exatidão do resultado. A Figura 18 apresenta o amperograma obtido para injeções em triplicata de soluções padrão contendo concentrações crescentes de AS (A – D: 5 a 25 mg L⁻¹), amostra não fortificada (A1) e fortificada (F1) adequadamente diluídas no eletrólito suporte. As médias da altura dos picos de cada concentração foram usadas para a construção da curva de calibração padrão.

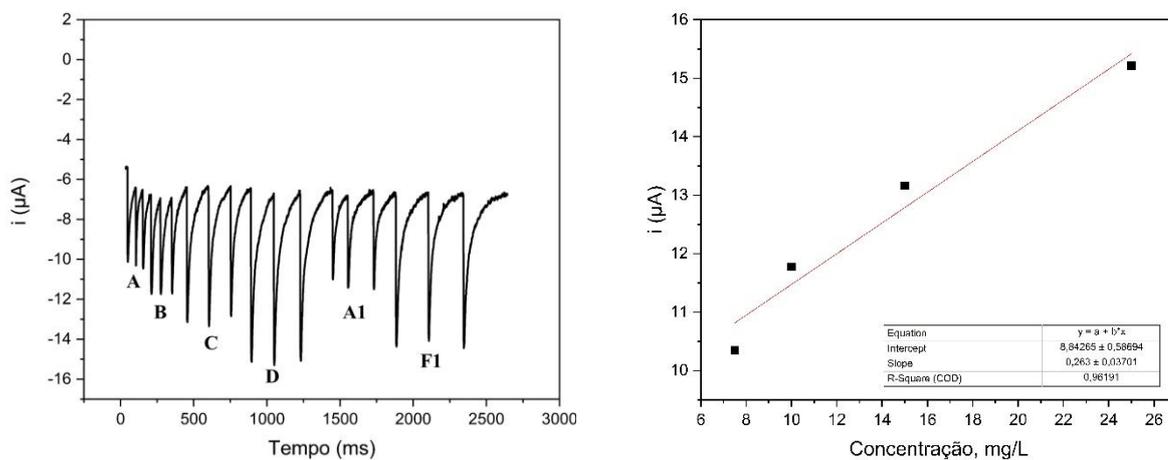


Figura 18: Amperograma obtido em BIA, de injeções de amostras puras (A, B, C e D) e injeções de amostras do produto dermatológico não fortificada (A1) e fortificada (F1).

A curva de calibração apresentou boa linearidade na faixa de concentração empregada, com a seguinte equação de calibração:

$$I (\mu\text{A}) = 8,84265 + 0,263x ; r=0,9807$$

A concentração calculada para a amostra foi de 12,7 mgL⁻¹ e a recuperação foi de 45%

5 Conclusão

O método proposto para determinação de AS usando BIA-MPA com eletrodo de filamento condutivo PLA Carbon Black em meio de solução eletrolítica NaOH 0,5 mol L⁻¹ (pH = 11,0) e potencial: -0,4 V, apresentou bons resultados de linearidade ($r = 0,993$), boa precisão (DPR < 4,4 %), alta frequência analítica (50 injeções h⁻¹), baixo consumo de reagente e amostras e, conseqüentemente, geração de pequena quantidade de resíduos por análise. Adicionalmente, a utilização da impressão 3D na construção da célula eletroquímica BIA foi de grande proveito por ser de rápida produção e baixo custo e quando combinado ao eletrodo de trabalho também impresso permitiu rapidez de análise e alta sensibilidade.

6 Referências bibliográficas

ALIZADEH, T.; NAYERI, S. Electrocatalytic oxidation of salicylic acid at a carbon paste electrode impregnated with cerium-doped zirconium oxide nanoparticles as a new sensing approach for salicylic acid determination. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 7, p. 2039–2048, 1 jul. 2018.

AMINE, A.; MOHAMMADI, H. Amperometry. In: **Encyclopedia of Analytical Science**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 85–98.

BARRIENTOS, M. O. **UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**. [s.l: s.n.].

CARDOSO, R. M. et al. Drawing Electrochemical Sensors Using a 3D Printing Pen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1764–1770, 1 set. 2020a.

CARDOSO, R. M. et al. 3D-printing pen versus desktop 3D-printers: Fabrication of carbon black/polylactic acid electrodes for single-drop detection of 2,4,6-trinitrotoluene. **Analytica Chimica Acta**, v. 1132, p. 10–19, 2 out. 2020b.

CHENG, T. S. et al. 3D-printed metal electrodes for electrochemical detection of phenols. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 212–219, 1 dez. 2017.

DETPISUTTITHAM, W. et al. Electrochemical Detection of Salicylic Acid in Pickled Fruit/Vegetable and Juice. **Journal of Analysis and Testing**, v. 4, n. 4, p. 291–297, 1 out. 2020.

EVANS, D. H. et al. **Cyclic Voltammetry**. [s.l: s.n.].

HAMZAH, H. H. et al. **3D printable conductive materials for the fabrication of electrochemical sensors: A mini review**. **Electrochemistry Communications** Elsevier Inc., , 1 nov. 2018.

HORVATH, J.; CAMERON, R. **Mastering 3D Printing**. [s.l.] Apress, 2020.

JOÃO, A. F. et al. Additive-manufactured sensors for biofuel analysis: copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode. [s.d.].

KARIM, M. M. et al. Analysis of salicylic acid based on the fluorescence enhancement of the As(III)-salicylic acid system. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, n. 1, p. 136–139, 18 ago. 2006.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. **Cyclic Voltammetry**. [s.l: s.n.].

MAZZANTI, V.; MALAGUTTI, L.; MOLLICA, F. **FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties**. *Polymers*MDPI AG, , 2019.

MAZZINI, F.; SALVADORI, P. An easy two-step reduction of salicylic acids and alcohols to 2-methylphenols. *Synthesis*, n. 15, p. 2479–2481, 4 out. 2005.

QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. **Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool**. *Electroanalysis*, abr. 2004.

RICHTER, E. M. **Doutoranda: Polyana Fernandes Pereira**. [s.l: s.n.].

SHAH, J. **The salicylic acid loop in plant defense**. *Current Opinion in Plant Biology*Elsevier Ltd, , 2003.

SOBRE, O.; DE, V.; ANALÍTICOS, M. **Coordenação Geral de Acreditação**. [s.l: s.n.].

STEFANO, J. S. et al. Batch-injection versus Flow-injection Analysis Using Screen-printed Electrodes: Determination of Ciprofloxacin in Pharmaceutical Formulations. *Electroanalysis*, v. 28, n. 2, p. 350–357, 1 fev. 2016.

SUPALKOVA, V. et al. Electrochemical Sensors for Detection of Acetylsalicylic Acid. *Sensors*, v. 6, p. 1483–1497, 2006.

TORRES, W. et al. **ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA DE MÚLTIPLOS PULSOS: POTENCIALIDADES E APLICAÇÕES***Quim. Nova*. [s.l: s.n.].

WIRTH, D. M. et al. Electrolysis Activation of Fused-Filament-Fabrication 3D-Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 91, n. 9, p. 5553–5557, 7 maio 2019.

YANG, L.; KISSINGER, P. T. **Determination of Oxidase Enzyme Substrates Using Cross-Flow Thin-Layer Amperometry**. [s.l: s.n.].