

Um novo dispositivo sensor preparado com eletrodo composto de poliuretano de grafite montado em um suporte impresso em 3D

Vinicius M. F. Papini, Ana P. G. Ferreira, Caio R. de Barros,
Rafael da Silva, Éder T. G. Cavalheiro

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP)

viniciuspapini16@usp.br, cavalheiro@iqsc.usp.br

Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são preparar um dispositivo sensor completo contendo os eletrodos de trabalho, de referência e auxiliares, montados em um suporte reutilizável impresso em 3D e avaliar sua aplicabilidade em procedimentos eletroanalíticos pela determinação simultânea de acetaminofeno e diclofenaco sódico, em formulações farmacêuticas.

Materiais e métodos

A poliuretana foi preparada a partir de 65% de óleo de mamona e 35% de diisocianato de metilenodifenil (MDI, *m/m*). O compósito foi obtido pela mistura de grafite e poliuretano derivado de óleo vegetal na proporção de 40:60 (grafite, *m/m*) e homogeneizado em um gral de vidro antes de ser inserido manualmente nas ranhuras de uma matriz de resina fotopolimerizável impressa em uma impressora Photo Mono Anycubic.

O acetaminofeno (APAP) e o sal de diclofenaco de sódio (DCF), ambos com pureza >99%, foram adquiridos da Sigma Aldrich. O fosfato de potássio monobásico e o fosfato de potássio dibásico de grau analítico (PA) foram adquiridos da Spectrum e utilizados como recebidos.

As medições eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 204 Autolab, controlado pelo software

NOVA®, v. 2.1.3, ambos da Metrohm. Voltametria de pulso diferencial (DPV) foi utilizada para quantificação, com taxa de varredura (v) de 10 e 25 mV s^{-1} e amplitude de pulso (a) de 25 e 50 mV, otimizada por um planejamento fatorial 2^n . Curvas analíticas foram construídas sob as melhores condições, considerando a resolução de pico e a intensidade de corrente para analitos individuais e suas misturas.

Resultados

Os suportes (Figura 1a) foram impressos em 3D e curados, incorporando trilhas para os eletrodos de trabalho, de referência e auxiliares. As trilhas foram preenchidas com poliuretano e curadas por 24 h. Em seguida, foi aplicado um epóxi de prata na trilha de referência e uma camada de resina fotocurável foi adicionada para isolar a área, deixando as extremidades expostas para a detecção e a conexão do potenciostato. A adesão do PU ao suporte é mostrada na Figura 1b.

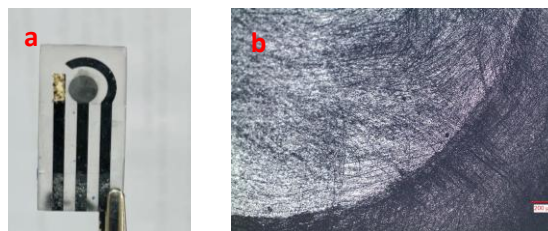


Figura 1- (a) Vista do dispositivo contendo os eletrodos de trabalho, referência e auxiliares e (b) imagem de

microscopia óptica da matriz e do limite do eletrodo de trabalho.

Determinações simultâneas de APAP e DCF em solução tampão fosfato pH = 6 foram realizadas por experimentos de DPV. As curvas resultantes são apresentadas na Figura 2, na qual foram utilizadas faixas de concentração baseadas na razão mássica APAP:DCF encontrada em formulações farmacêuticas.

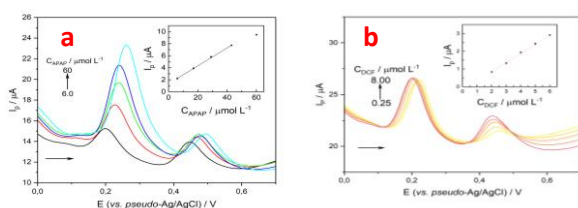


Figura 2 - Voltamogramas DPV de (a) concentrações crescentes de APAP com concentrações fixas de DCF, a 3,0 µmol L⁻¹ e (b) concentrações crescentes de DCF enquanto APAP é fixado em 17 µmol L⁻¹. Inset: intervalo de resposta linear.

A corrente de pico do APAP (aproximadamente 0,2 V) aumentou linearmente entre 6,0 e 60,0 µmol L⁻¹, mesmo na presença de 3,0 µmol L⁻¹ DCF (Figura 2a), cujo produto de oxidação adsorve na superfície do eletrodo com um potencial de pico próximo ao do APAP. O DCF também apresentou uma resposta linear entre 2,0 e 6,0 µmol L⁻¹ na presença de 17 µmol L⁻¹ APAP (aproximadamente 0,45 V, Figura 2b). É importante ressaltar que o produto de oxidação do DCF não afetou significativamente o sinal do APAP, que permaneceu praticamente constante (Figura 2a). Na sequência, as concentrações de ambos os analitos foram aumentadas simultaneamente de 1,00 – 60,0 µmol L⁻¹ (APAP) e 0,25 – 8,0 µmol L⁻¹ (DCF), conforme apresentado na Figura 3.

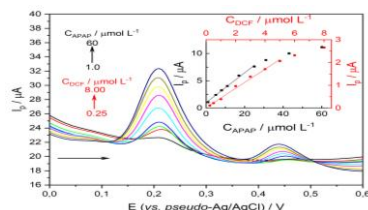


Figura 3 - Voltamogramas de DPV de concentrações crescentes de APAP, variando de 6,0 a 60 µmol L⁻¹, com concentrações crescentes de DCF, de 0,25 a 8,0 µmol L⁻¹. Inset: intervalo de resposta linear.

Respostas lineares foram observadas para ambos os analitos, conforme mostrado nos parâmetros analíticos da Tabela 1, revelando que o dispositivo proposto pode ser útil em procedimentos analíticos.

Table 1-Analytical parameters for APAP and DCF

Aalito	Equação linear / µA and µmol L ⁻¹	LOD/ nmol L ⁻¹	R	n
APAP	$I_p = 1,36 + 0,148 C_{APAP}$	774	0,999	4
DCF	$I_p = -0,18 + 0,517 C_{DCF}$	85,2	0,999	5

Conclusão

O eletrodo de grafite-poliuretana desenvolvido neste trabalho demonstrou ser eficaz para análises voltamétricas quantitativas, permitindo a determinação simultânea de APAP e DCF sem interferência mútua, utilizando condições otimizadas de DPV.

O projeto do sensor forneceu sinais de oxidação bem definidos e o eletrodo demonstrou robustez, permanecendo estável ao longo de um dia inteiro de trabalho sem renovação da superfície. Após o uso, o composto pode ser descartado enquanto o suporte é reutilizado, oferecendo uma alternativa mais sustentável aos dispositivos serigráficos descartáveis convencionais, reduzindo a geração de resíduos.

References

- [1] ROCHA, Thalita Saciloto. **UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**. [s.l.: s.n., s.d.]. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-29042015-162546/publico/ThalitaRochaSacilotorevisada.pdf>>. Acesso em: 17 ago 2025.