



**CARLOS EDUARDO COSTA LOPES**

**SENSOR ELETROQUÍMICO OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D PARA A  
DETERMINAÇÃO DE GLUTATIONA**

**São Luís – MA**

**2025**

**CARLOS EDUARDO COSTA LOPES**

**SENSOR ELETROQUÍMICO OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D PARA A  
DETERMINAÇÃO DE GLUTATIONA**

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

Orientador: Prof. Dr. Iranaldo S. da Silva.

**São Luís – MA**

**2025**

**SENSOR ELETROQUÍMICO OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D PARA A  
DETERMINAÇÃO DE GLUTATIONA**

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

Aprovada em: 31/07/2025

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Profa. Dra. Luiza Maria Ferreira Dantas  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

---

Prof. Dr. Lúcio Angnes  
Universidade de São Paulo – USP

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

Lopes, Carlos Eduardo Costa.

SENSOR ELETROQUÍMICO OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D PARA A  
DETERMINAÇÃO DE GLUTATIONA / Carlos Eduardo Costa Lopes. -  
2025.

64 p.

Orientador(a): Iranaldo Santos da Silva.

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

1. Sensor Eletroquímico. 2. Impressão 3d. 3.  
Manufatura Aditiva. 4. Glutathione. 5. Amperometria. I.  
Silva, Iranaldo Santos da. II. Título.

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à minha mãe, Ilza, que me incentiva todos os dias a correr atrás dos meus sonhos e lutou por todas as chances que eu poderia ter na vida.

À minha namorada Paula Vitória, que sempre esteve ao meu lado. Obrigado pelo apoio incondicional, pelo carinho e pela paciência.

Minha irmã, Maria, pelo amor, carinho e confiança.

Vocês são os amores da minha vida e a razão para o meu sucesso. Obrigado pelo apoio incondicional e por sempre acreditarem em mim! Só vocês conhecem o caminho trilhado desde o início.

À minha família, por sempre estarem me incentivando, obrigado!

Aos amigos pela amizade, suporte e momentos que vivemos juntos. Minha trajetória acadêmica, profissional e pessoal foi melhor por ter vocês.

Ao meu orientador, professor Iranaldo, pela parceria, afeto, suporte e apoio durante estes anos e pela realização deste trabalho. Por sempre ter confiado em meu potencial, por ter me desafiado a superar obstáculos e por não ter deixado eu questionar a minha capacidade. Sem a sua orientação, amizade, paciência, cuidado e carinho, este trabalho não seria o mesmo.

Ao Grupo de Pesquisa em Eletroquímica da Universidade Federal do Maranhão, por todo apoio, suporte e auxílio nessa trajetória acadêmica. Vocês foram fundamentais para o meu desenvolvimento pessoal e profissional, trocando conhecimentos, experiências, dúvidas e risadas.

À Universidade Federal do Maranhão, por ter me proporcionado educação pública, gratuita e de qualidade.

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa de pesquisa (131732/2023-4).

À FAPEMA, CAPES e CNPq pelo fornecimento de verba utilizada para manutenção e obtenção de equipamentos e reagentes.

## RESUMO

A glutationa é um antioxidante presente em tecidos de animais, plantas e microrganismos. Este composto desempenha funções importantes no organismo e níveis alterados podem estar associados à diversas doenças. Por este motivo, se torna necessário o desenvolvimento de metodologias de fácil implementação para monitorar este composto em análises de rotina. Assim, o presente trabalho apresenta uma alternativa simples, rápida e de baixo custo para determinação deste composto através de instrumentação eletroquímica. Para o desenvolvimento deste projeto, foi utilizado um filamento condutivo, à base de negro de fumo (carbon black) e ácido polilático (PLA) para imprimir eletrodos, de forma manual, através de uma caneta de impressão 3D. Os eletrodos foram modificados com uma dispersão de carbon black e ftalocianina de cobalto, preparada em solução aquosa contendo 20% de etanol. O sistema de análise empregou detecção amperométrica com agitação constante fornecida por um motor de 12 V removido de impressora de escritório obsoleta. A determinação de glutationa em potencial de detecção de 0,00 V garantiu o desempenho satisfatório do método sem a necessidade de agentes aglutinantes para promover a fixação da modificação na superfície do eletrodo. O método proposto apresentou sensibilidade de  $0,0149 \text{ A L mol}^{-1}$  com faixa linear de trabalho de 5,0 a  $180,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9933$ . Além disso, o limite de detecção e quantificação foram 1,30 e  $4,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. O método foi aplicado em amostras de suplemento e apresentou valores próximos do fabricante.

**Palavras-chave:** Sensores eletroquímicos; Impressão 3D; Manufatura aditiva; Glutaciona.

## ABSTRACT

Glutathione is an antioxidant found in the tissues of animals, plants, and microorganisms. This compound plays an important role in the organism, and altered levels may be associated with several diseases. For this reason, the development of easily implemented methodologies to monitor this compound in routine analyses is necessary. Thus, this work presents a simple, fast, and low-cost alternative for determining glutathione through electrochemical instrumentation. For the development of this project, a conductive filament based on carbon black and polylactic acid (PLA) was used to manually print electrodes using a 3D printing pen. The electrodes were modified with a dispersion of carbon black and cobalt phthalocyanine, prepared in an aqueous solution containing 20% of ethanol. The analysis system employed amperometric detection with constant stirring provided by a 12 V motor sourced from an obsolete printer. Glutathione determination was performed at a detection potential of 0.00 V, ensuring satisfactory method performance without the need for binding agents to secure the modification on the electrode surface. A sensitivity of  $0.0149 \text{ A L mol}^{-1}$  was achieved, with a linear working range of 5.0 to  $180.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  and a determination coefficient of  $R^2 = 0.9933$ . Additionally, the detection and quantification limits were 1.30 and  $4.50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively. The method was applied to supplement samples and yielded results consistent with the manufacturer's stated values.

**Keywords:** Electrochemical sensors; Modified electrode; 3D printing; Additive manufacturing.

### **Integração da Pesquisa aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**

A pesquisa apresentada contribui diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente o ODS 3 (Saúde e Bem-Estar), ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis). Ao desenvolver um sensor eletroquímico simples, acessível e de baixo custo para a determinação de glutathione, um importante antioxidante ligado à prevenção de diversas doenças, o estudo promove avanços na área da saúde, facilitando o monitoramento em análises de rotina. Além disso, o uso de materiais como PLA com negro de fumo, e a reutilização de peças de impressoras descartadas, reforça a proposta de inovação sustentável e redução de resíduos, e torna possível a implementação em laboratórios com recursos limitados. Destaca-se ainda que o método analítico apresentou ótimo nível de sustentabilidade sob a perspectiva da Química Analítica Verde, demonstrando que é possível aliar desempenho analítico com responsabilidade ambiental. Dessa forma, a pesquisa une ciência, tecnologia e sustentabilidade.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Representação esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 17 |
| Figura 2: Estrutura molecular da Ftalocianina de Cobalto.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 21 |
| Figura 3: Estrutura molecular da glutatona.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 22 |
| Figura 4: Representação esquemática do processo de produção do eletrodo CB-PLA. a) Tubo Falcon; b) Remoção da superfície rosqueada da tampa; c) Perfuração do orifício de 4,0 mm; d) Preenchimento do orifício com filamento condutivo. ....                                                                                                                                                                                               | 27 |
| Figura 5: Representação esquemática (A) e real (B) do sistema eletroanalítico empregado.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 29 |
| Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras CBSP (a-b) e CoPc-CBSP 8,3% (c-d). Imagens de Energia Dispersiva de Raio X das amostras CoPc-CBSP (e), destacando a distribuição dos elementos na superfície. ....                                                                                                                                                                                             | 31 |
| Figura 7: (a) Difração de raios X (DRX) e (b) espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras CBSP, CoPc e CoPc-CBSP.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 33 |
| Figura 8: Espectros Raman das amostras CBSP (linha azul), CoPc (linha roxa) e do compósito CBSP–CoPc (linha verde).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 34 |
| Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes superfícies eletroativas em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mV s <sup>-1</sup> . Parâmetros individuais: eletrodo polido (preto), eletrodo polido e tratado eletroquimicamente com NaOH (vermelho), eletrodo polido e modificado somente com CBSP (azul) e 16,7% (verde) de CoPc. ....                                                                                           | 36 |
| Figura 10: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (25 – 50 mV s <sup>-1</sup> ) ao empregar o CB-PLA modificado com CoPc 16,7%, com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.....                                                                                                                                                                                                            | 37 |
| Figura 11: Voltamogramas cíclicos obtidos na presença (linha solida) e ausência (linha tracejada) de GSH 5,0 mmol L <sup>-1</sup> com diferentes superfícies eletroativas em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mV s <sup>-1</sup> . Parâmetros individuais: eletrodo polido (preto), tratado eletroquimicamente (vermelho), eletrodo polido e modificado com CBSP (azul), modificado somente com CBSP (azul) e 16,7% (verde) de CoPc. .... | 39 |
| Figura 12: Mecanismo das reações envolvidas na obtenção de sinal e reação global. ...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 40 |
| Figura 13: Cyclic voltammograms in the presence and absence of 5.0 mmol L <sup>-1</sup> GSH in 0.1 mol L <sup>-1</sup> NaOH at 50 mV s <sup>-1</sup> . Mass percentages of CoPc: 25.0% (black), 16.7% (red), 12.5% (blue), 10.0% (green), 8.3% (purple), 7.1% (yellow), and 6.3% (cyan). ....                                                                                                                                              | 41 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14: Alturas de pico e desvios padrão ( $n = 3$ ) dos voltamogramas cíclicos obtidos na presença GSH $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Percentuais mássicos de CoPc: 25,0% (preto), 16,7% (vermelho), 12,5% (azul), 10,0% (verde), 8,3% (roxo), 7,1% (amarelo) e 6,3% (ciano). .....                        | 41 |
| Figura 15: Amperogramas obtidos, com e sem a utilização de agitação constante, durante a adição de $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GSH. Potencial de detecção: $0,00 \text{ V}$ . .....                                                                                                                                                                        | 43 |
| Figura 16: Amperogramas obtidos em diferentes potenciais de detecção para concentrações crescentes de GSH em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Potenciais aplicados: $-0,04$ (preto), $0,00$ (vermelho), $0,10$ (azul), $0,20$ (verde), $0,30$ (roxo) e $0,40 \text{ V}$ (ciano). Concentrações investigadas: 22, 43, 65, 87, $108 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ..... | 45 |
| Figura 17: Curvas analíticas construídas em diferentes potenciais de detecção para concentrações crescentes de GSH em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Potenciais aplicados: $-0,04$ (preto), $0,00$ (vermelho), $0,10$ (azul), $0,20$ (verde), $0,30$ (roxo) e $0,40 \text{ V}$ (ciano) .....                                                                         | 46 |
| Figura 18: Amperogramas obtidos durante a adição de concentrações crescentes de GSH em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ( $n=3$ ). Potencial de detecção: $0,00\text{V}$ . Concentrações: a= $4,03$ ; b= $8,12$ ; c= $24,33$ ; d= $64,39$ ; e= $104,04$ ; f= $143,18$ ; g= $181,87 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . .....                                                | 47 |
| Figura 19: Curvas de calibração obtidas a partir de medidas amperométricas apresentadas na Figura 18. ....                                                                                                                                                                                                                                                            | 48 |
| Figura 20: Estudo dos interferentes na concentração de $11 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GSH mais $22 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada interferente. ....                                                                                                                                                                                                   | 52 |
| Figura 21: Infográfico da análise de sustentabilidade, em sistema AGREE, para o procedimento proposto neste trabalho. ....                                                                                                                                                                                                                                            | 54 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Massas de CoPc e CBSP e volumes da solução aquosa de etanol 20% empregados na produção de diferentes dispersões do modificante. ....                                                                                                                                       | 27 |
| Tabela 2: Parâmetros de desempenho analítico obtidos em diferentes potenciais de detecção. ....                                                                                                                                                                                      | 46 |
| Tabela 3: Parâmetros de desempenho analítico das curvas de calibração obtidos a partir de diferentes modificações (n=3). <sup>1</sup> Limite de Detecção; <sup>2</sup> Limite de Quantificação; <sup>3</sup> Desvio Padrão; <sup>4</sup> Desvio Padrão Relativo. ....                | 48 |
| Tabela 4: Tabela de ANOVA para análise de regressão, mostrando as somas dos quadrados (SQ), graus de liberdade (g.l), médias quadráticas (MQ), valores de F calculado ( $F_{cal}$ ) e F tabelado ( $F_{tab}$ ), além dos p-valores para a regressão, erro residual e erro puro. .... | 49 |
| Tabela 5: Massas de Amostra de suplemento e GSH empregadas na fortificação, e os respectivos valores encontrados e suas recuperações. ....                                                                                                                                           | 51 |
| Tabela 6: Massas de GSH prometida, encontradas, e o percentual em relação ao fabricante. ....                                                                                                                                                                                        | 51 |

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

- ABS: Acrilonitrila butadieno estireno (Acetonitrile Butadiene Styrene)
- CAD: Projeto assistido por computador (Computer aided design)
- CB: Carbon Black
- CBSP: Carbon Black Super P
- CoPc: Ftalocianina de Cobalto (Cobalt Phthalocyanine)
- EA: Eletrodo Auxiliar
- ET: Eletrodo de Trabalho
- $E_p$ : potencial de pico
- ER: Eletrodo de referência
- EtOH: Etanol
- FDM: Modelagem por deposição fundida (Fused Deposition Modeling)
- GSH: Glutathiona reduzida
- GSSG: Glutathiona oxidada
- $i_p$ : Corrente de pico
- PETG: Polietileno tereftalato glicol (Polyethylene terephthalate glycol)
- PLA: Ácido polilático (polylactic acid)

## SUMÁRIO

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                         | <b>15</b> |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                              | <b>17</b> |
| <b>2.1. Técnicas eletroanalíticas .....</b>                        | <b>17</b> |
| 2.1.1. Voltametria Cíclica .....                                   | 18        |
| 2.1.2. Amperometria.....                                           | 18        |
| <b>2.2. Eletrodos produzidos através de impressão 3D .....</b>     | <b>19</b> |
| <b>2.3. Ftalocianina de Cobalto .....</b>                          | <b>20</b> |
| <b>2.4. Glutathione.....</b>                                       | <b>21</b> |
| <b>2.5. Análise de Variância .....</b>                             | <b>23</b> |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>                                          | <b>24</b> |
| <b>3.1. Objetivo Geral .....</b>                                   | <b>24</b> |
| <b>3.2. Objetivos específicos.....</b>                             | <b>24</b> |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                | <b>25</b> |
| <b>4.1. Reagentes e Soluções .....</b>                             | <b>25</b> |
| <b>4.2. Instrumentação .....</b>                                   | <b>25</b> |
| <b>4.3. Caracterização .....</b>                                   | <b>25</b> |
| <b>4.4. Preparo do Eletrodo de Trabalho.....</b>                   | <b>26</b> |
| 4.4.1. Preparo do eletrodo.....                                    | 26        |
| 4.4.2. Modificação do eletrodo de CB-PLA.....                      | 27        |
| <b>4.5. Célula eletroquímica.....</b>                              | <b>28</b> |
| <b>4.6. Preparo de amostras.....</b>                               | <b>29</b> |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                            | <b>31</b> |
| <b>5.1. Caracterizações.....</b>                                   | <b>31</b> |
| <b>5.2. Estudo eletroquímico.....</b>                              | <b>34</b> |
| 5.2.1. Comportamento eletroquímico da ftalocianina de cobalto..... | 34        |
| 5.2.2. Perfil Voltamétrico .....                                   | 37        |
| <b>5.3. Otimização da modificação.....</b>                         | <b>40</b> |
| <b>5.4. Método analítico .....</b>                                 | <b>42</b> |
| 5.4.1. Condição de medida .....                                    | 42        |
| 5.4.2. Potencial de detecção.....                                  | 44        |
| 5.4.3. Faixa Linear de Trabalho .....                              | 47        |
| 5.4.4. Análise de Variância (ANOVA).....                           | 48        |
| 5.4.5. Aplicação em amostra .....                                  | 50        |

|           |                          |           |
|-----------|--------------------------|-----------|
| 5.4.6.    | Interferentes .....      | 51        |
| 5.4.7.    | Sustentabilidade.....    | 52        |
| <b>6.</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>    | <b>55</b> |
|           | <b>REFERÊNCIAS .....</b> | <b>56</b> |