



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA



KETHELYN RODRIGUES SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMA ELETROQUÍMICA IMPRESSA EM
3D PARA DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CIPROFLOXACINA**

DOURADOS – MS

2025

KETHELYN RODRIGUES SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMA ELETROQUÍMICA IMPRESSA EM
3D PARA DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CIPROFLOXACINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em química da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – FACET da Universidade Federal da Grande Dourados, a ser utilizado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof.º Dr.º Claudio Teodoro de Carvalho

Coorientador: Prof.º Dr.º Magno Aparecido Gonçalves Trindade

Área de concentração: Química Analítica

DOURADOS – MS

2025

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à UFGD pelos recursos disponibilizados para a realização deste projeto e a todas as pessoas que tornaram possível cada etapa deste trabalho. Primeiramente, ao meu orientador, Claudio Teodoro de Carvalho, pela paciência e pelo conhecimento compartilhado ao longo do tempo.

Aos meus companheiros do laboratório LADEM: Vitor Niketow, Giovana Lanza, Tayná Bernadino e Eloise Osório pela companhia e pelos aprendizados que tornaram os dias no laboratório mais leves e produtivos. Também ao Professor Magno Aparecido Gonçalves Trindade, uma das pessoas mais inteligentes que tenho o prazer de conhecer, espero que saiba o quanto o admiro e o quanto me inspira.

Meu agradecimento especial à Karine Cáceres e à Liriana Roveda, mulheres que me inspiram desde o dia em que as conheci. Levarei vocês no coração com muito carinho. Obrigada por mostrarem que tudo pode ser mais leve quando se tem amigos ao lado.

Também sou grata ao meu primeiro orientador, meu “pai científico”, Roberto Medeiros Silveira, por todo apoio desde que o procurei pela primeira vez e por ser uma referência que me motiva a evoluir sempre.

Agradeço ainda à força maior que me permitiu não só me encontrar em algo, mas também a oportunidade de me aprofundar nisso. Ao Jony Lin e ao Rogério Cardoso, obrigada por me ajudarem a manter a calma e a clareza para continuar o projeto. Aos meus amigos Aline Gonzales, Clarice Gabriela e Diego Bonilha, agradeço pelo suporte e por estarem comigo até nos dias mais difíceis. Espero que saibam o quanto amo vocês. Por fim, agradeço ao professor Lucas Pizzuti pela ajuda fundamental na etapa final deste trabalho.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S237d Santos, Kethelyn Rodrigues

DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMA ELETROQUÍMICA IMPRESSA EM 3D PARA
DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CIPROFLOXACINA [recurso eletrônico] /
Kethelyn Rodrigues Santos. -- 2025.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Claudio Teodoro de Carvalho.

Coorientador: Magno Aparecido Gonçalves Trindade.

TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2025.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Fluoroquinolona. 2. Microextração. 3. Eletroanálise. I. Carvalho, Claudio Teodoro De. II.
Trindade, Magno Aparecido Gonçalves. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

KETHELYN RODRIGUES SANTOS

Desenvolvimento de Plataforma Eletroquímica Impressa em 3D Para Determinação Eletroanalítica de Ciprofloxacina

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel(a) em Química junto à Universidade Federal da Grande Dourados.

Aprovado(a) em 11/12/2025.

Documento assinado digitalmente
 **CLAUDIO TEODORO DE CARVALHO**
Data: 11/12/2025 20:29:36-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof(a). Claudio Teodoro de Carvalho (Orientador(a))

Documento assinado digitalmente
 **LIRIANA MARA ROVEDA**
Data: 11/12/2025 15:27:39-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr(a). Liriana Mara Roveda (Membro)

Documento assinado digitalmente
 **ROBERTO MEDEIROS SILVEIRA**
Data: 11/12/2025 18:07:27-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof(a). Roberto Medeiros Silveira (Membro)

Dourados
2025

RESUMO

A impressão 3D surge como uma tecnologia inovadora para a fabricação de dispositivos analíticos personalizados, oferecendo vantagens como baixo custo, rapidez e versatilidade. Este trabalho aplicou essa tecnologia no desenvolvimento de uma plataforma eletroquímica integrada para a determinação da ciprofloxacina (CIPRO), um antibiótico de amplo espectro cuja presença em corpos hídricos representa um risco ambiental. A justificativa reside na necessidade de métodos analíticos sensíveis, sustentáveis e que simplifiquem as etapas de análise, integrando a preparação da amostra e a detecção em um único sistema. O objetivo geral foi utilizar a modelagem e impressão 3D para criar uma célula eletroquímica funcional e econômica, capaz de realizar a microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD) *in situ* e a subsequente eletroanálise da CIPRO. Os objetivos específicos incluíram: projetar e fabricar o dispositivo impresso em 3D; otimizar as condições de microextração com solvente eutéticos profundo (DES); e aplicar técnicas voltamétricas para a detecção e quantificação do analito. O dispositivo foi fabricado por modelagem por deposição fundida (FDM) utilizando filamento de ABS, com eletrodos confeccionados com filamento condutor de CB-PLA, e integrou um sistema de agitação mecânica para promover a extração. O DES composto por prolina e ácido cítrico (1:2) foi empregado como solvente extrator verde. Dentre as técnicas voltamétricas avaliadas (cíclica, de onda quadrada e de pulso diferencial – VPD), a VPD foi selecionada por apresentar maior sensibilidade. Após a otimização dos parâmetros instrumentais e do pH, obteve-se uma resposta eletroquímica adequada para a CIPRO. A curva analítica, construída na faixa de 0,010 a 0,150 $\mu\text{mol L}^{-1}$, apresentou boa linearidade (coeficiente de correlação de 0,985), com limites de detecção e quantificação de 0,011 e 0,036 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Conclui-se que a plataforma eletroquímica impressa em 3D desenvolvida mostrou-se eficaz, integrada e de baixo custo para a determinação de CIPRO em matrizes aquosas. O sistema reduz o número de etapas analíticas, simplifica o procedimento e apresenta potencial para aplicações em monitoramento ambiental, além de abrir perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos portáteis para análises *in loco*.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Fluoroquinolona; Microextração; Eletroanálise.

ABSTRACT

3D printing emerges as an innovative technology for the fabrication of customized analytical devices, offering advantages such as low cost, speed, and versatility. In this work, we applied this technology to the development of an integrated electrochemical platform for the determination of ciprofloxacin (CIPRO), a broad-spectrum antibiotic whose presence in water bodies represents an environmental risk. The rationale lies in the need for sensitive, sustainable analytical methods that simplify the analytical steps, integrating sample preparation and detection into a single system. The overall objective was to use 3D modeling and printing to create a functional and economical electrochemical cell capable of performing in situ dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and subsequent electroanalysis of CIPRO. Specific objectives included: designing and manufacturing the 3D-printed device; optimizing microextraction conditions with deep eutectic solvents (DES); and applying voltammetric techniques for analyte detection and quantification. The device was fabricated by fused deposition modeling (FDM) using ABS filament, with electrodes made of CB-PLA conductive filament, and incorporated a mechanical stirring system to promote extraction. DES composed of proline and citric acid (1:2) was used as the green extraction solvent. Among the voltammetric techniques evaluated (cyclic, square wave, and differential pulse – VPD), VPD was selected for its higher sensitivity. After optimization of instrumental parameters and pH, an adequate electrochemical response for CIPRO was obtained. The analytical curve, constructed in the range of 0.010 to 0.150 $\mu\text{mol L}^{-1}$, showed good linearity (correlation coefficient of 0.985), with detection and quantification limits of 0.011 and 0.036 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. It is concluded that the developed 3D-printed electrochemical platform proved to be effective, integrated, and low-cost for the determination of CIPRO in aqueous matrices. The system reduces the number of analytical steps, simplifies the procedure, and shows potential for applications in environmental monitoring, in addition to opening perspectives for the development of portable devices for in situ analysis.

Keywords: Additive manufacturing; Fluoroquinolone; Microextraction; Electroanalysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1 Impressão 3D	7
1.1.1 Uso em eletroanalítica	7
1.2 Técnica de microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD)	8
1.3 Solventes eutéticos profundos	8
1.4 Ciprofloxacina.....	9
1.5 Técnicas eletroanalíticas	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral.....	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Reagentes e soluções	13
3.2 Construção do dispositivo eletroquímico fabricado por impressão 3D	13
3.3 Equipamentos.....	15
3.4 Procedimento experimental	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 Comportamento voltamétrico da CIPRO	18
4.2 Influência de pH	22
4.3 Estudo da limpeza do eletrodo	22
4.4 Otimização dos parâmetros experimentais e instrumentais.....	22
4.5 Curva Analítica.....	23
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	26
6. REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

1.1 Impressão 3D

A manufatura aditiva, ou impressão 3D, tem emergido como uma tecnologia transformadora no fabrico de dispositivos analíticos, atraindo a atenção da comunidade científica, em especial os eletroquímicos. As suas vantagens distintas sobre os métodos de produção convencionais, frequentemente rígidos e limitados a geometrias padronizadas, posicionam-na como uma solução inovadora e versátil [1]. Com a impressão 3D, é possível criar dispositivos personalizados, que se destacam pela sua eficiência, acessibilidade financeira, sustentabilidade e robustez superior [2].

A capacidade de integrar múltiplos componentes numa peça monolítica é uma das maiores virtudes desta tecnologia. Esta característica não só simplifica a arquitetura dos dispositivos, como também reduz o número de etapas experimentais, os custos operacionais e a duração total das análises. A prototipagem rápida, por sua vez, facilita interações e melhorias sucessivas no desempenho dos dispositivos, uma agilidade preciosa em ambientes de investigação onde as técnicas eletroanalíticas estão em constante evolução [1 - 4]. A democratização do acesso é outro fator importante de se mencionar, já que impressoras 3D de bancada e materiais condutores têm um custo reduzido e não exigem uma infraestrutura laboratorial complexa.

O leque de aplicações da impressão 3D em eletroquímica é vasto, indo desde a produção de eletrodos condutores com geometrias otimizadas para reações redox e catálise, até ao desenvolvimento de sistemas microfluídicos e de suportes que facilitam o manuseio e posicionamento dos sensores [5].

1.1.1 Uso em eletroanalítica

A impressão 3D tem revolucionado o desenvolvimento de sistemas eletroanalíticos, sobretudo por viabilizar a criação rápida de protótipos com arquiteturas complexas e elevada precisão dimensional [6]. Essa tecnologia permite elaborar componentes e eletrodos com geometrias específicas, oferecendo controle refinado sobre parâmetros essenciais ao desempenho eletroquímico [7].

Entre as diferentes técnicas de impressão disponíveis, a modelagem por deposição fundida (FDM, do Inglês *Fused Deposition Modeling*) destaca-se por seu baixo custo e simplicidade operacional. O uso combinado de impressoras acessíveis, filamentos variados e softwares de modelagens em 3D de código aberto tem impulsionado o

desenvolvimento de dispositivos customizados e adaptados a diferentes aplicações eletroquímicas [8]. Além disso, aplicações práticas da técnica já foram demonstradas na literatura. Guima et al. (2019) [9], produziram eletrodos impressos por FDM, convertidos posteriormente em material condutor, e aplicados na eletrooxidação de glicerol.

Além das vantagens práticas e econômicas, a fabricação via FDM apresenta potencial ambiental relevante, uma vez que reduz o consumo de materiais e reagentes e a geração de resíduos típicos de processos tradicionais [10]. A sustentabilidade desse método se intensifica quando se empregam filamentos provenientes de materiais recicláveis, como PET (Poli Tereftalato de Etileno) recuperado, PLA (ácido polilático) reprocessado ou misturas poliméricas reaproveitadas [11]. Assim, a impressão 3D-FDM se consolida como uma alternativa promissora para o avanço de práticas eletroanalíticas mais sustentáveis e eficientes [12].

1.2 Técnica de microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD)

A análise de amostras aquosas enfrenta desafios como baixas concentrações de analitos, efeito de matriz e a necessidade de pré-concentração para atingir limites de detecção adequados [13,14]. Para superar estes desafios, técnicas de preparo de amostras miniaturizadas e eficientes são necessárias, visando reduzir custos, tempo, uso de solventes e interferências [13].

A microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD) surge como uma alternativa verde, permitindo a pré-concentração de analitos com alto fator de enriquecimento e uso mínimo (ou ausência) de solventes orgânicos [15,16]. A técnica, originalmente proposta por Assadi e colaboradores [15], baseia-se na dispersão de um solvente extrator na amostra, com separação posterior por centrifugação, resultando em gotas de 10–50 μL prontas para análise [13, 14]. Oliveira e Trindade [17] combinaram MELLD e eletroanálises com tratamento matemático de dados para quantificar fluoroquinolonas em baixas concentrações. No entanto, ainda há necessidade de simplificar e integrar as etapas de extração e detecção em um dispositivo eletroquímico.

1.3 Solventes eutéticos profundos

Nos últimos anos, o desenvolvimento de solventes considerados “verdes” tem ganhado destaque por oferecer alternativas mais seguras e sustentáveis aos solventes

convencionais, especialmente por apresentarem baixa toxicidade e contribuírem para a redução na geração de resíduos [18].

Entre esses solventes, sobressaem-se os solventes eutéticos profundos (DES – do Inglês *Deep Eutectic Solvents*) e os líquidos iônicos (LIs), ambos caracterizados por propriedades físico-químicas adequadas para aplicações em síntese e processos extrativos. Entretanto, conforme discutido, os DES apresentam vantagens significativas em relação aos LIs, como maior facilidade de produção, menor custo, baixa toxicidade ou toxicidade praticamente nula, além de elevada biodegradabilidade [19], tornando-os alternativas mais viáveis em diferentes aplicações.

Os DES foram introduzidos em 2003 por Abbott e colaboradores [20], que demonstraram o comportamento solvente de misturas formadas por cloreto de colina e ureia, marco que impulsionou o interesse científico na área devido à simplicidade de síntese, elevada pureza dos produtos e baixo custo. Gabbana [21], está entre os primeiros estudos a relatar a aplicação de DES em um sistema eletroanalítico capaz de realizar simultaneamente a extração e a quantificação do analito *in situ*, reduzindo etapas de métodos convencionais de MELLD.

1.4 Ciprofloxacina

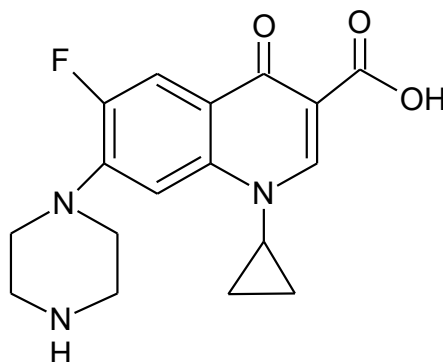
As fluoroquinolonas (FQs) possuem diversas características que levaram ao seu uso crescente, sendo uma classe de antibióticos sintéticos de amplo espectro amplamente utilizada na clínica [22]. Estes agentes antimicrobianos são classificados em gerações, com base no seu espectro de atividade antibacteriana.

As quinolonas de segunda geração, como a ciprofloxacina (CIPRO), mostrada na Figura 1, é clinicamente utilizada no tratamento de uma variedade de infecções, como as do trato urinário e gastrointestinal, pneumonia, infecções de pele, ossos, tecidos moles e articulações, entre outras [23]. Além da sua importância clínica, a CIPRO é reconhecida como um poluente emergente no ambiente, devido ao seu uso extensivo em medicina humana, veterinária e na agropecuária. Por ser apenas parcialmente metabolizada nos organismos, grandes quantidades do fármaco são liberadas no ambiente através de efluentes domésticos, hospitalares e industriais, além de resíduos veterinários e escoamento agrícola [24].

A CIPRO é caracterizada por ser relativamente persistente em matrizes ambientais, como água superficial, águas subterrâneas e solos. Estudos demonstram que ela apresenta

baixa biodegradabilidade em sistemas aquáticos, o que favorece sua acumulação e permanência por longos períodos após a liberação no ambiente [25].

Figura 1. Fórmula estrutural da fluoroquinolona Ciprofloxacina.



Fonte: [26].

1.5 Técnicas eletroanalíticas

Há um crescente interesse em técnicas alternativas que possam otimizar os sistemas analíticos aplicados para a detecção e quantificação de FQs e para reduzir interferências da matriz, frequentemente exigindo procedimentos de preparo de amostra complexos e demorados [27]. Nesse contexto, as técnicas eletroanalíticas, em especial as voltamétricas, têm ganhado destaque por aliar baixo custo, elevada sensibilidade e rapidez analítica, além de permitirem a análise direta de amostras turvas ou coloridas, sem necessidade de extensos pré-tratamentos [28].

Entre as técnicas voltamétricas, a voltametria de pulso diferencial (VPD) se destaca por ser uma das mais sensíveis, oferecendo bons limites de detecção e capacidade para determinações simultâneas de diferentes analitos em uma mesma amostra. Outra técnica relevante é a voltametria de onda quadrada (VOQ), proposta inicialmente na década de 1950 por Baker. Embora tenha sido considerada limitada à época devido às restrições tecnológicas, a técnica foi aprimorada nas décadas seguintes e passou a ser amplamente utilizada a partir dos anos 1980, graças à sua alta velocidade de aquisição de dados e sensibilidade comparável ou superior à VPD, permitindo que análises que levariam minutos fossem concluídas em poucos segundos [29,30].

A voltametria cíclica, por sua vez, é indispensável nas etapas iniciais de estudo, uma vez que fornece informações fundamentais sobre o comportamento redox do analito, indicando se o processo de transferência eletrônica é reversível ou irreversível, além de possibilitar a identificação de reações químicas acopladas.

Diante do exposto, a proposta deste Trabalho de Conclusão de Curso é aplicar as tecnologias descritas, especialmente o uso de solventes eutéticos em técnica de MELLD hifenada com técnicas eletroanalíticas para fins analíticos. Dessa forma, objetiva-se um método de microextração associado com técnicas eletroanalíticas, visando a determinação eficiente e sensível de uma FQ em amostras aquosas. Com essa abordagem inovadora pretende-se integrar as etapas de pré-concentração e eletroanálise em um único dispositivo eletroquímico totalmente impresso em 3D, tornando o processo mais simples, rápido e econômico, reduzindo os desafios dos métodos tradicionais de extração e análise.

Ressalta-se que o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos impressos em 3D representa uma tendência promissora na área analítica, permitindo customização e adaptação dos dispositivos (exemplo: células e sensores) para diferentes tipos de amostras e analitos. Essa estratégia pode favorecer tanto pesquisas acadêmicas quanto aplicações industriais, ampliando o acesso a métodos mais sustentáveis e eficientes com custos significativamente reduzidos. Dessa forma, espera-se contribuir para avanços significativos na eletroanálise de FQ, especialmente em ambientes em que a simplicidade operacional e a redução de custos são essenciais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar a modelagem e a impressão 3D para criar uma célula eletroquímica, integrando todos os eletrodos com um sistema funcional, versátil e econômico voltado à pré concentração e eletroanálise de CIPRO.

2.2 Objetivos Específicos

- Projetar, fabricar e avaliar um dispositivo eletroquímico impresso em 3D, integrando as etapas de pré-concentração e análise eletroquímica em um único sistema.
- Analisar a viabilidade dos dispositivos, focando na facilidade de uso, na consistência dos resultados (reprodutibilidade) e no potencial de aplicação em diferentes tipos de análises.
- Otimizar as condições de microextração com solventes eutéticos para pré-concentração de ciprofloxacina em matrizes aquosas.
- Empregar técnicas eletroanalíticas, como VPD, VOQ e VC, para a detecção e quantificação das CIPRO extraída de amostras aquosas.
- Utilizar o dispositivo eletroquímico desenvolvido na pré concentração e eletroanálise de ciprofloxacina, objetivando quantificação em níveis mais baixos que o limite de quantificação da técnica eletroanalítica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

O padrão da CIPRO utilizado no estudo foi adquirida pela Sigma-Aldrich, lote BCBJ9941V, com grau de pureza de 98%. O solvente eutético profundo (DES) utilizado foi o sistema Prolina: Ácido Cítrico na proporção molar 1:2, sintetizado conforme metodologia estabelecida na literatura [19]. A síntese baseia-se no princípio da diminuição do ponto de fusão de uma mistura de dois ou mais componentes sólidos devido à formação de ligações de hidrogênio entre um sal de amônio quaternário (ou um aminoácido, como a prolina) e um doador de hidrogênio (como o ácido cítrico). Para isso, os componentes foram pesados nas proporções estequiométricas, homogeneizados com água e aquecidos sob agitação moderada a aproximadamente 80 °C até a obtenção de um líquido homogêneo e transparente, indicativo da formação do eutético. O produto foi resfriado e armazenado em condições ambientais controladas até o uso.

Os reagentes: ácido acético (Vetec), ácido bórico (Vetec), ácido fosfórico (Sigma-Aldrich), foram utilizados no preparo das soluções de eletrólito suporte. Para obtenção dos diferentes valores de pH da solução tampão utilizou-se hidróxido de sódio (Vetec). A água utilizada nos experimentos foi ultrapurificada (condutividade superior a 0,055 $\mu\text{S cm}^{-1}$) com um sistema de purificação osmose reversa (Gehaka, modelo OS 10LXE).

A solução estoque da CIPRO utilizada nas medidas eletroquímicas foi preparada na concentração de 0,0100 mol L⁻¹, dissolvendo-se quantidade apropriada de CIPRO em água ultrapura obtida em um sistema de osmose reversa e metanol. A solução de trabalho foi na concentração de 5,00×10⁻⁸ mol L⁻¹.

A solução do tampão Britton-Robinson (tampão B-R), utilizada como eletrólito de suporte, foi preparada a partir da mistura de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico, todos na concentração de 0,040 mol L⁻¹. Para o ajuste de pH que variou na faixa de 2,0 à 10,0 foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 1,00 mol L⁻¹.

3.2 Construção do dispositivo eletroquímico fabricado por impressão 3D

A célula eletroquímica foi impressa utilizando filamento ABS comercial (GTMax3D) em uma impressora 3D Core H4 GTMax equipada com extrusora de acionamento direto. O modelo tridimensional da célula foi desenvolvido no software SolidWorks 2023, enquanto o fatiamento foi realizado no software UltiMaker Cura. Para garantir a resolução adequada de impressão, empregaram-se os seguintes parâmetros: diâmetro do bico de

0,40 mm a 230 °C, temperatura da mesa de impressão de 100 °C, velocidade de impressão de 100 mm s⁻¹ e altura de camada de 0,20 mm.

A célula eletroquímica foi constituída por três componentes principais impressos em ABS (Figura 2): uma tampa com orifícios destinados à inserção de uma haste de agitação mecânica e dos eletrodos convencionais, além de permitir o manuseio de líquidos; um reservatório destinado à solução; e um suporte de eletrodo.

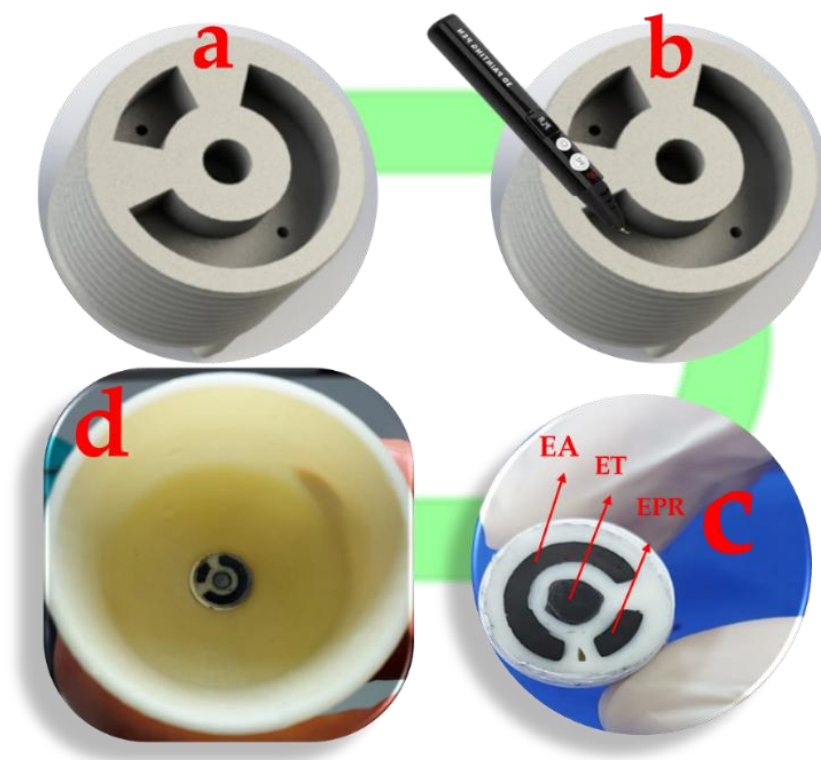
Figura 2. Célula eletroquímica composta em: **A)** tampa com orifícios, **B)** copo reservatório e **C)** suporte de eletrodos.



Fonte: Roveda, 2024.

O suporte do eletrodo consiste em um parafuso roscado com 2,00 cm de diâmetro, que se encaixa na base da célula eletroquímica e apresenta três cavidades em sua superfície, cada uma com aproximadamente 4,00 mm de profundidade mostrado na figura 3. A cavidade central, circular, possui cerca de 5,00 mm de diâmetro e corresponde ao eletrodo de trabalho (ET). Nas extremidades opostas, encontram-se as demais cavidades: a menor destinada ao eletrodo de pseudoreferência (EPR) e a maior ao eletrodo auxiliar (EA). Todas as cavidades possuem pequenos orifícios que permitem a inserção dos contatos elétricos (fios de cobre). As cavidades foram preenchidas com filamento condutor de CB-PLA de 1,75 mm (Protopasta®, Protoplant, Washington, EUA), extrudado por meio de uma caneta 3D a 210 °C.

Figura 3. Esquema de preenchimento das cavidades do suporte de eletrodo — usando uma caneta 3D e filamento para extrudar o filamento condutivo CB-PLA (Protopasta®, Protoplant, Washington, EUA) — para formar os eletrodos de trabalho (ET), pseudo-referência (EPR) e auxiliar (EA), em **A)** Porta eletrodos com cavidades não preenchidas, **B)** Cavidades do porta eletrodo sendo preenchidas pela caneta 3D, **C)** Cavidades do porta eletrodo preenchidos com o filamento CB-PLA e **D)** Porta eletrodos posicionados na parte inferior na cela eletroquímica.



Fonte: A autora, 2025.

3.3 Equipamentos

Para realização dos experimentos voltamétricos e aquisição dos dados, utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 204 (Metrohm), conectado a um computador desktop controlado pelo software NOVA versão 2.1. Foi utilizada uma célula eletroquímica de compartimento único com capacidade de 50 mL, como foi mostrado na Figura 3. Todas as medidas para ajuste de pH foram realizadas em um pH-metro digital (HANNA/Modelo HI 3221).

Na Figura 4, observa-se uma foto da célula eletroquímica montada para atender aos objetivos desta proposta, a qual apresenta uma configuração personalizada e adaptações para uso em microextração e eletroanálise simultaneamente. Esta célula

possui potencialidade para ser usada de modo simples e com maior praticidade, uma vez que o mesmo recipiente é usado tanto para extração quanto para detecção.

Figura 4: Imagem mostrando a montagem do sistema eletroanalítico.



Fonte: Roveda, 2024.

O sistema proposto difere dos sistemas convencionais de MELLD, nos quais todos os processos são realizados separadamente e após a obtenção da fração enriquecida, exigem-se adaptações no sistema eletroquímico convencional para não haver diluição da fração (microgotas) antes da eletroanálise. Neste dispositivo, Figura 4, evita-se a diluição do analito e diminuição das etapas do processo e, desta forma, a detecção dos analitos de interesse é realizada imediatamente após o procedimento de extração (*in situ*). Para atender aos objetivos propostos, utiliza-se como solventes extratores, líquidos mais viscosos como os líquidos iônicos e DES, os quais são de alta densidade e são relativamente bons eletrólitos.

Nesta célula totalmente personalizada é utilizada uma haste metálica conectada a um motor de impressora, ao alimentar este dispositivo com fonte de corrente contínua 2,6 V e ajuste da potência, a solução é agitada promovendo a interação entre o solvente extrator e o analito presente na amostra. Esta etapa é fundamental para ocorrer a dispersão

do extrator pela amostra e pré-concentrar o analito de interesse. A velocidade da agitação é controlada por uma fonte com ajuste de potência, cuja velocidade varia de 948,5 à 984,5 rotações por minuto. Após a agitação o sistema deve ficar em repouso para que a fração enriquecida com o analito decante sobre a superfície do eletrodo.

3.4 Procedimento experimental

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se o eletrodo de CB/PLA adaptado à célula eletroquímica contendo 50 mL de solução do eletrólito suporte. Posteriormente, a solução foi submetida à agitação por uso de uma haste metálica adaptada com um motor de impressora sobre a célula, após a agitação de 2 minutos ser cessada foi realizada uma pausa de 6 minutos e, em seguida, foram efetuadas as medidas, mediante varredura em um intervalo de potencial pré-estabelecido. Após o registro de voltamogramas para a solução do eletrólito suporte, uma alíquota da solução estoque da CIPRO e/ ou do DES foi adicionada à célula, e um novo voltamograma foi registrado, de acordo com o mesmo procedimento descrito anteriormente. Os voltamogramas foram obtidos pelas seguintes técnicas: voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada. Para reestabelecer a superfície do eletrodo de CB/PLA, a solução foi submetida a agitação por 2 minutos e 30 segundos após cada medida voltamétrica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

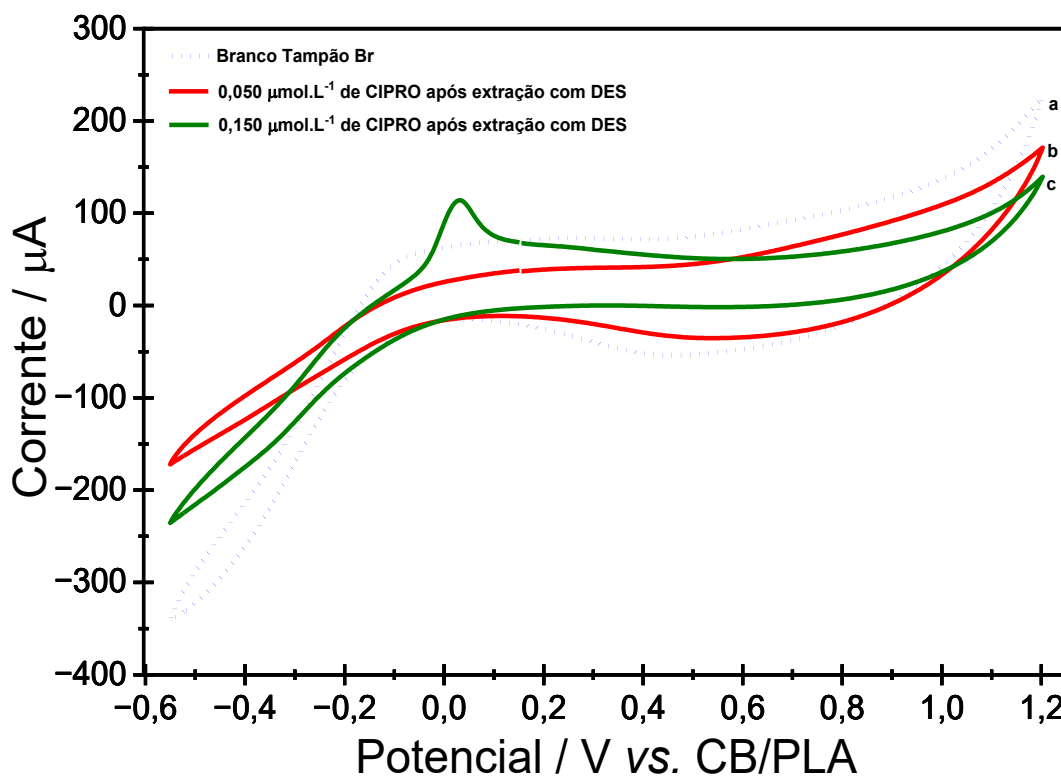
4.1 Comportamento voltamétrico da CIPRO

Inicialmente, os estudos foram direcionados para a avaliação do comportamento voltamétrico da CIPRO sobre a superfície do eletrodo de CB/PLA em sistema eletroquímico convencional. As técnicas voltamétricas utilizadas foram: VC, VOQ e a VPD. Na Figura 5, observam-se os voltamogramas obtidos com a técnica de VC, os quais foram registrados utilizando-se como eletrólitos suporte o tampão BR 0,040 mol L⁻¹, com valor de pH igual a 7,0.

De acordo com a Figura 5 (voltamograma *a*), não há ocorrência de picos para o registro do voltamograma na presença apenas do eletrólito suporte. Similarmente, na Figura 5 (voltamograma *b*), também não foi detectado picos de oxidação significativos na presença de CIPRO com a concentração de 0,050 µmol L⁻¹ após o procedimento de extração. A ausência de picos nesse valor de concentração se justifica pela baixa detectabilidade dessa técnica em comparação as técnicas de VPD e VOQ. Entretanto, na Figura 5 (voltamograma *c*), após o aumento da concentração para 0,150 µmol L⁻¹ um pico anódico foi detectado em potencial +0,031 V vs. CB/PLA atribuído a oxidação da CIPRO.

Com o objetivo de realizar uma análise comparativa, estudos foram conduzidos empregando as técnicas de VOQ (Figura 6) e VPD (Figura 7) durante o processo de oxidação eletroquímica da CIPRO. Essa comparação permitiu avaliar diferentes modos de aplicação de potencial, a fim de identificar a técnica com maior capacidade de detecção, possibilitando o desenvolvimento de um método eletroanalítico com maior detectabilidade e sensibilidade. A interpretação dos resultados, apresentados nos voltamogramas das Figuras 6 e 7, indicou que a VPD se destacou-se como a técnica mais apropriada para a determinação da CIPRO em concentração a nível de traços. Ao comparar os sinais obtidos, observou-se que a VPD (Figura 7) proporcionou uma corrente de pico consideravelmente mais elevada que a registrada pela VOQ (Figura 6), utilizando-se tampão B-R de pH 7,0 como eletrólito suporte.

Figura 5. Voltamograma cíclico registrado em tampão Britton-Robinson ($0,040 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) usado como eletrólito suporte (a) apenas eletrólito de suporte, (b) $0,050 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES (50 mg), (c) $0,150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES (50mg). Parâmetros da técnica: velocidade de varredura (v) = 150 mV s^{-1} e incremento de potencial (ΔE_s) = 4 mV .



Fonte: A autora, 2025.

Diante da maior intensidade de sinal e, conseqüentemente, da maior detectabilidade, a VPD foi a técnica escolhida para as etapas subsequentes do estudo. A partir desse ponto, os parâmetros intrínsecos a essa técnica foram otimizados para maximizar a sensibilidade do método proposto.

Figura 6. Voltamograma de onda quadrada (com correção de linha base) registrado em tampão Britton-Robinson ($0,040 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) usado como eletrólito suporte, sendo (a) Apenas eletrólito suporte (b) $0,050 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO na ausência de extração, (c) $0,050 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES. (d) $0,100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES e (e) $0,150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 6 minutos de extração com DES. Parâmetros para VOQ: $E_{\text{sw}} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ e frequência (f) 10 Hz .

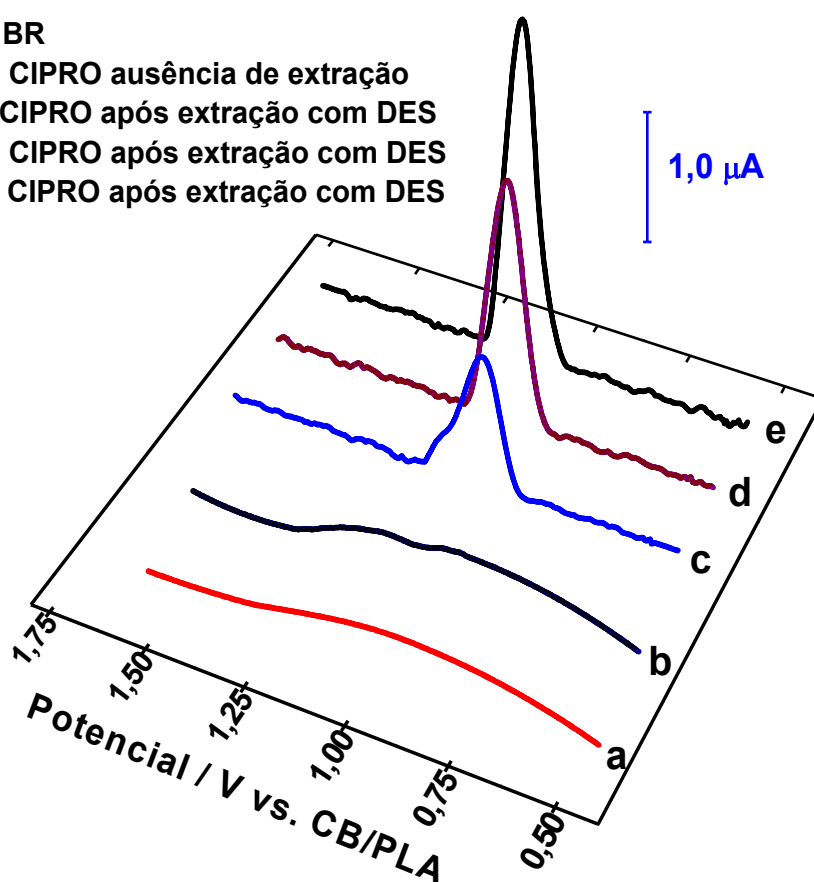
a - Branco tampão BR

b - $0,050 \text{ } \mu\text{mol/L}$ de CIPRO ausência de extração

c - $0,050 \text{ } \mu\text{mol/L}$ de CIPRO após extração com DES

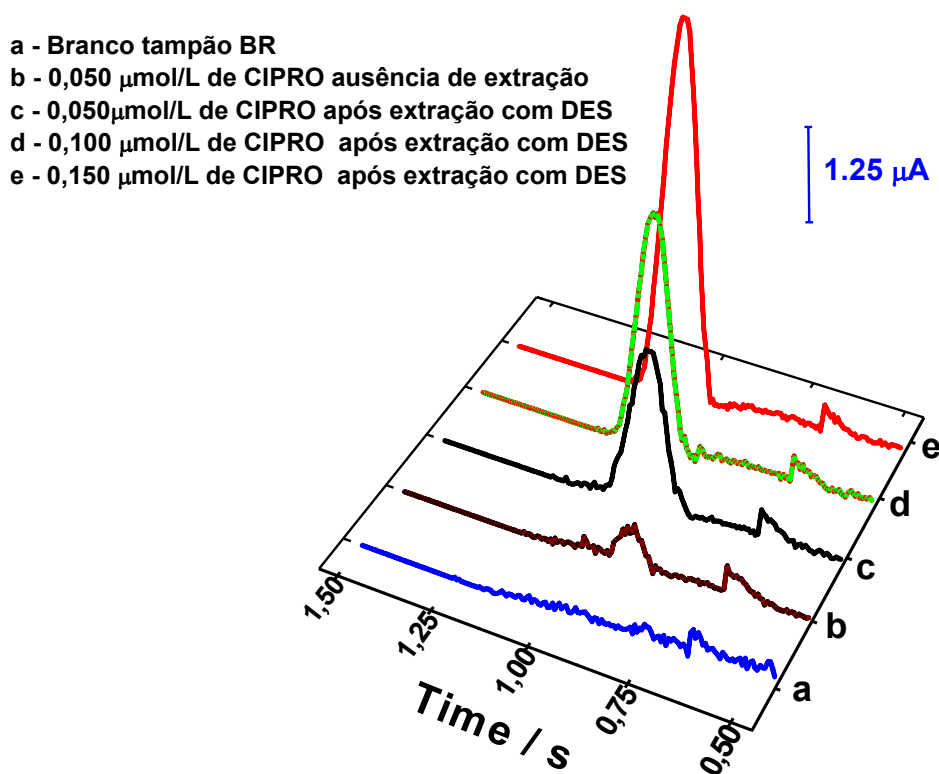
d - $0,100 \text{ } \mu\text{mol/L}$ de CIPRO após extração com DES

e - $0,150 \text{ } \mu\text{mol/L}$ de CIPRO após extração com DES



Fonte: A autora, 2025.

Figura 7. Voltamograma de pulso diferencial registrado em tampão Britton-Robinson ($0,040 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) usado como eletrólito suporte. (a) Apenas eletrólito suporte, (b) $0,050 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO na ausência de extração, (c) $0,050 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES (50 mg). (d) $0,100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES (50 mg) e (e) $0,150 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIPRO após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração com DES (50 mg). Parâmetros: amplitude (a) = 100 mV , incremento de potencial (ΔE_s) = 6 mV e velocidade de varredura (v) = 20 mV/s .



Fonte: A autora, 2025.

A escolha da VPD como técnica eletroquímica mais adequada para a determinação da CIPRO se deve ao fato do seu princípio de funcionamento quanto nos resultados experimentais obtidos. A VPD caracteriza-se pela aplicação de pequenos pulsos de potencial sobrepostos a uma rampa de potencial, permitindo a medição da diferença de corrente imediatamente no início e final de cada pulso. Essa forma de amostragem reduz significativamente a contribuição da corrente capacitiva, permitindo apenas a resposta da corrente faradaica associada ao processo redox do analito.

4.2 Influência de pH

A influência do pH na resposta voltamétrica foi investigada na faixa de 2,0 a 10,0, utilizando-se a técnica de VPD para o processo de oxidação da CIPRO sobre o eletrodo de CB/PLA, em meio de tampão Britton–Robinson (B–R) $0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Foi observado que a corrente de pico anódica da CIPRO atinge valores máximos e melhor definição nos pH 7,0 e 8,0. Esse comportamento pode estar relacionado à forma predominante da molécula em diferentes condições de pH.

Além disso, foi notório que a intensidade do sinal diminui significativamente tanto com a redução quanto com o aumento do pH, indicando que a resposta eletroquímica da CIPRO é fortemente dependente do estado de protonação da molécula e das interações eletrostáticas com a superfície do eletrodo.

4.3 Estudo da limpeza do eletrodo

Para avaliar a necessidade de limpeza da superfície do eletrodo de CB/PLA entre as medidas, foram realizados estudos voltados para a eliminação de possíveis interferências causadas pela adsorção ou inativação da superfície por produtos gerados durante o processo eletroquímico. O objetivo foi minimizar tais efeitos e garantir maior reprodutibilidade dos resultados obtidos. Verificou-se que a simples agitação da solução é suficiente para renovar a interface eletrodo/solução, reduzindo significativamente a adsorção dos produtos eletrogerados. Assim, constatou-se que a agitação entre cada medida promove uma limpeza eficiente da superfície do eletrodo, sendo essencial para a obtenção de respostas eletroquímicas mais estáveis e reprodutíveis. O tempo de agitação também se mostrou um parâmetro importante. Observou-se que a agitação da solução por aproximadamente 2 minutos e 30 segundos proporciona melhor reprodutibilidade e maior intensidade de corrente de pico.

Além disso, também avaliou-se a influência da velocidade de agitação na renovação da superfície do eletrodo, variando-se a rotação por minuto (rpm). Os resultados indicaram que a velocidade de 966,5 rpm foi a mais adequada, uma vez que rotações inferiores não garantiram uma limpeza eficiente da superfície, enquanto velocidades superiores a 984,5 rpm provocaram excesso de turbulência da solução.

4.4 Otimização dos parâmetros experimentais e instrumentais

Os parâmetros operacionais da técnica de VPD foram submetidos a otimização em busca da melhora na detectabilidade mediante melhora na intensidade da corrente de pico. O estudo dos parâmetros instrumentais das técnicas voltamétricas tem sido de grande importância, pois influenciam consideravelmente no perfil do voltamograma bem como na intensidade do pico [31]. Por exemplo, a variação da amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (E_{sw}) para baixos valores fornece picos estreitos e bem definidos. Assim, o comportamento voltamétrico da CIPRO foi avaliado com a VPD, sobre a superfície do CB/PLA, mediante a variação de alguns parâmetros, tais como incremento de potencial (ΔE_s), E_{sw} , largura do pulso (t_p) e tempo de aplicação dos pulsos de potencial (τ), em busca da melhor condição de trabalho para a determinação deste analito.

Na Tabela 1 estão reunidos, além dos parâmetros instrumentais após a otimização de todos os parâmetros supracitados, também os parâmetros experimentais, como o pH. Na escolha da melhor condição de trabalho considerou-se aqueles parâmetros, cujos valores apresentassem melhora significativa na intensidade do sinal sem comprometer a largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$), nomeada como resolução voltamétrica.

Tabela 1. Parâmetros experimentais e instrumentais otimizados para a determinação da CIPRO 0,050 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Parâmetro estudado	Tipo ou intervalo testado	Otimizado
Técnica voltamétrica	VC, VPD, VOQ	VPD
pH (tampão BR)	2,0 - 10,0	7,0
Incremento de potencial (ΔE_s) / mV	2,0 - 10	6,0
Amplitude de pulso (E_{sw}) / mV	50 - 150	150
Largura do pulso (t_p) / ms	2,5 - 15,0	15
Tempo de pulso (τ) / ms	200 - 400	300

Fonte: A autora, 2025.

4.5 Curva Analítica

Sob as condições experimentais otimizadas, realizou-se o estudo em diferentes concentrações de CIPRO para a construção da curva analítica (Figura 8). Os parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas estão apresentados na Figura 8(II). O limite de

detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados utilizando as Equações 1 e 2, respectivamente, em que SD_A corresponde ao desvio-padrão do intercepto obtido a partir de três medições, e b representa o coeficiente angular da curva de calibração.

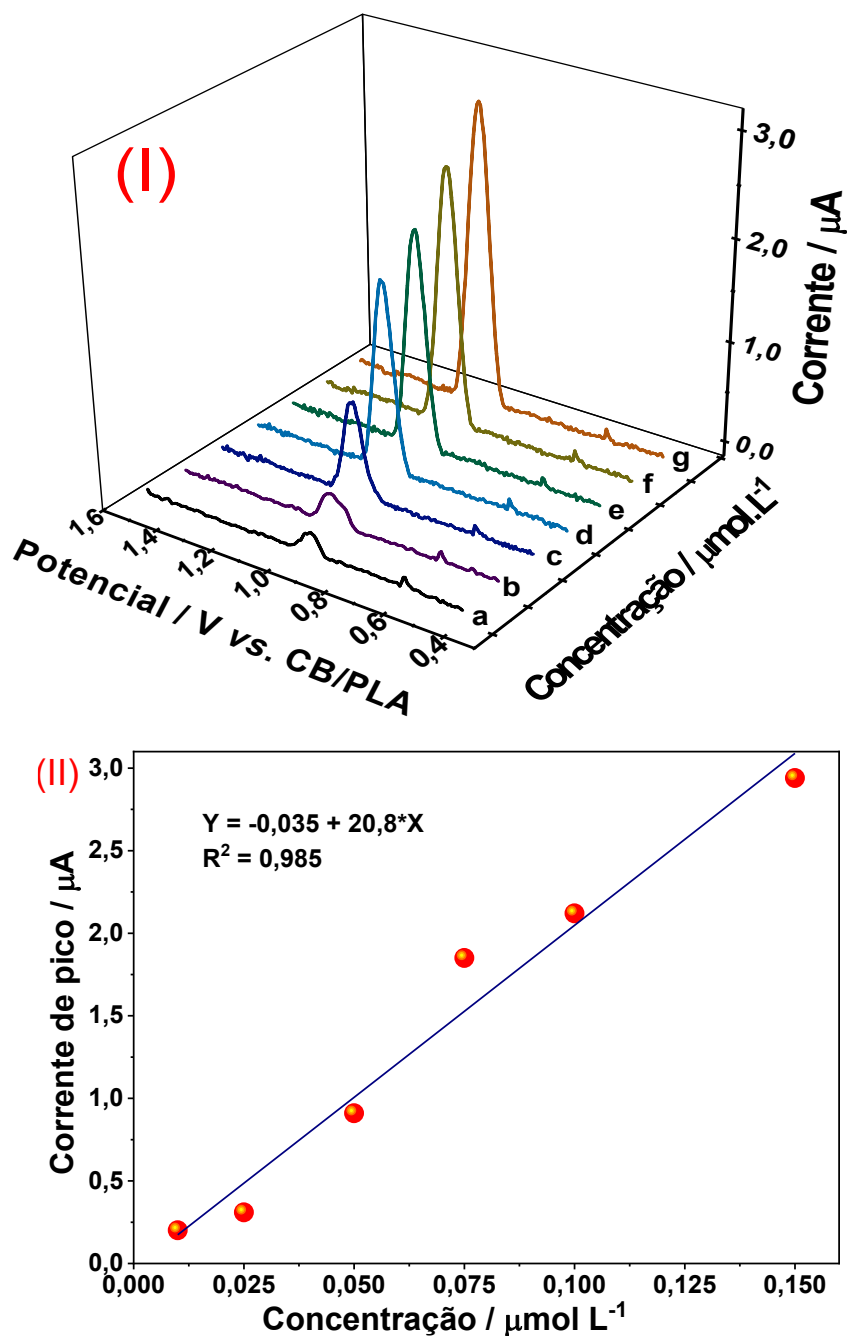
$$\text{LOD} = 3 \times SD_A / b \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times SD_A / b \quad (2)$$

Para a faixa linear de maior interesse analítico, os valores obtidos foram $\text{LOD} = 0,011 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 0,036 \mu\text{mol L}^{-1}$. Esses resultados demonstram que o sistema eletroquímico desenvolvido apresenta sensibilidade adequada para a quantificação da CIPRO nas concentrações avaliadas e seguindo o procedimento de extração proposto. Observa-se ainda que o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,985$) confirma a correlação entre as variáveis estudadas.

Embora os valores de LOD e LOQ obtidos indiquem boa sensibilidade, a determinação direta de resíduos de CIPRO em amostras ambientais muito diluídas ainda pode ser limitada, o que é consistente com desafios descritos em estudos sobre contaminação ambiental por antibióticos [32]. Além disso, conforme ilustrado na Figura 8(II), a detecção de CIPRO não é viável sem o uso da microextração, evidenciando que o procedimento proposto soluciona a limitação relacionada à sensibilidade analítica. Dessa forma, a integração da melld ao sistema eletroquímico não apenas supera limitações de sensibilidade, mas também amplia a aplicabilidade do método para matrizes ambientais, permitindo a detecção de CIPRO em níveis inferiores aos alcançados por abordagens convencionais — como mostrado na Figura 8(II). Esse aprimoramento é fundamental para monitoramento ambiental eficiente, especialmente considerando a crescente preocupação com a presença de antibióticos em corpos d'água, que pode acarretar impactos ecológicos e riscos à saúde pública. Portanto, o emprego da metodologia desenvolvida representa um avanço significativo para a eletroanálise de resíduos farmacêuticos em amostras ambientais.

Figura 8. (I) Voltamogramas de pulso diferencial registrados após 2 minutos de agitação e 6 minutos de extração de CIPRO com DES. (a) 0,010 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (b) 0,025 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (c) 0,050 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (d) 0,075 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (e) 0,100 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (f) 0,125 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (g) 0,150 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Condições: tampão Britton-Robinson (0,040 mol L^{-1} , pH 7,0) usado como eletrólito suporte. Parâmetros: amplitude (a) = 150 mV, incremento de potencial (ΔE_s) = 6 mV e velocidade de varredura (v) = 20 mV/s. (II) Calibração analítica para a dependência das correntes de pico de oxidação nas concentrações de Ciprofloxacina.



Fonte: A autora, 2025.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos estudos realizados e nos resultados obtidos utilizando o tampão B–R como eletrólito suporte, conclui-se que o sistema proposto, uma célula eletroquímica impressa em 3D, aplicável tanto à eletroanálise quanto à MELLD *in situ*, apresenta potencial para a determinação de CIPRO em amostras ambientais, empregando a técnica de VPD. Apesar de se tratar de um sistema inovador que ainda demanda aperfeiçoamentos, os resultados foram satisfatórios, evidenciando o desempenho promissor da metodologia para a quantificação deste fármaco em amostras aquosas altamente diluídas.

A aplicação da técnica eletroanalítica proposta destaca-se por seu baixo custo operacional, facilidade de uso e alta sensibilidade, além de apresentar precisão e exatidão adequadas quando comparada a métodos analíticos convencionais, geralmente mais dispendiosos. Entre as vantagens da célula eletroquímica desenvolvida, ressalta-se sua praticidade, uma vez que os processos de extração e detecção ocorrem de forma integrada, em um único recipiente e etapa. Isso representa um avanço significativo em relação à MELLD convencional, na qual tais processos são realizados separadamente e em várias etapas, demandando mais tempo e aumentando o risco de perda de analito.

Portanto, o sistema proposto mostra-se promissor por reduzir o número de etapas analíticas, o tempo total de análise e a probabilidade de erros, contribuindo para maior confiabilidade e simplicidade operacional. Ademais, abre perspectivas para o desenvolvimento de aplicações portáteis (*in loco*), voltadas ao monitoramento rápido e eficiente de contaminantes em amostras ambientais.

6. REFERÊNCIAS

- [1] MUÑOZ, J.; PUMERA, M. Accounts in 3D-Printed Electrochemical Sensors: Towards Monitoring of Environmental Pollutants. **ChemElectroChem**, v. 7, p. 3404–3413, 2020. DOI: 10.1002/celec.202000601.
- [2] KATSELI, V.; ECONOMOU, A.; KOKKINOS, C. Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications. **Electrochemistry Communications**, v. 103, p. 100–103, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.05.008.
- [3] KALKAL, A. et al. Recent advances in 3D printing technologies for wearable (bio)sensors. **Additive Manufacturing**, v. 46, p. 102088, 2021. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102088.
- [4] GROSS, B.; LOCKWOOD, S. Y.; SPENCE, D. M. Recent Advances in Analytical Chemistry by 3D Printing. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 57–70, 2017. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04344.
- [5] AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 2740–2755, 2016. DOI: 10.1039/C5CS00714C.
- [6] DUARTE, L. C. et al. 3D printing of compact electrochemical cell for sequential analysis of steroid hormones. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 364, p. 131850, 2022. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131850.
- [7] CARDOSO, R. M. et al. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1118, p. 73–91, 2020. DOI: 10.1016/j.aca.2020.03.028.
- [8] ESTADULHO, G. L. D. et al. 3D-Printed Templates Converted into Graphite, Ruthenium, or Copper Are Used as Monolithic Sensors. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 3, p. 3482–3488, 2021. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00437.
- [9] GUIMA, K. S. et al. 3D printed electrodes converted into conductive material for the electrooxidation of glycerol. **RSC Advances**, v. 9, n. 28, p. 15900–15908, 2019. DOI: 10.1039/c9ra01436e.
- [10] KATSELI, V.; ECONOMOU, A.; KOKKINOS, C. Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications. **Electrochemistry Communications**, v. 103, p. 100–103, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.05.008.

- [11] ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; LAMBETH, R. H. Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. **Additive Manufacturing**, v. 21, p. 174–182, 2018. DOI: 10.1016/j.addma.2018.03.007.
- [12] MENDONÇA, D. M. H. et al. 3D-printed Portable Platform for Mechanized Handling and Injection of Microvolumes Coupled to Electrochemical Detection. **Electroanalysis**, v. 31, p. 771–777, 2019. DOI: 10.1002/elan.201800834.
- [13] ANDRUCH, V. et al. Application of ultrasonic irradiation and vortex agitation in solvent microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 49, p. 1–19, 2013.
- [14] KOKOSA, J. M. Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 194–204, 2015.
- [15] REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 1–9, 2006.
- [16] REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2342–2357, 2010.
- [17] OLIVEIRA, L. H.; TRINDADE, M. A. G. Baseline-Corrected Second-Order Derivative Electroanalysis combined with ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction: simultaneous quantification of fluoroquinolones at low levels. **Analytical Chemistry**, v. 88, p. 6554–6562, 2016.
- [18] VARMA, R. S.; BAIG, R. B. N. Alternative energy input: Mechanochemical, microwave and ultrasound-assisted organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1559–1584, 2012.
- [19] ZHANG, Q. et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7108–7146, 2012.
- [20] ABBOTT, A. P. et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, v. 1, p. 70–71, 2003.
- [21] GABBANA, J. V. et al. Narrowing the interface between sample preparation and electrochemistry: trace-level determination of emerging pollutant in water samples after in situ microextraction and electroanalysis using a new cell configuration. **Electrochimica Acta**, v. 275, p. 67–75, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.04.134.
- [22] AIESH, B. M. et al. Patterns of fluoroquinolone utilization and resistance in a tertiary care hospital. **BMC Infectious Diseases**, v. 24, p. 1–12, 2024.
- [23] SCHELLACK, G. **Farmacologia – uma Abordagem Didática**. São Paulo: Fundamento, 2006.

- [24] AL-HOWRI, B. M.; ISMAIL, S.; KHAJAVIAN, M. Comprehensive review of ciprofloxacin pollution in water: sources, environmental impacts, remediation techniques, and research challenges. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 197, n. 10, p. 1095, 9 set. 2025. DOI: 10.1007/s10661-025-14454-z.
- [25] MANSANO, A. S.; OLIVEIRA, L. L. D.; ROCHA, O. Avaliação da toxicidade aguda do antibiótico ciprofloxacina aos cladóceros *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia silvestrii*. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 8, n. 12, p. 76–88, 2012. DOI: 10.17271/198008278122012356.
- [26] SILVA, A. C. Figura 1: Estrutura molecular da ciprofloxacina. 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estrutura-molecular-da-Ciprofloxacina-Como-materiais-precusores-da-EVF-foram_fig1_317905323. Acesso em: nov. 2025.
- [27] MOREIRA, G. F. et al. Aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para determinação da pureza de fármacos. **Produto & Produção**, v. 11, n. 1, p. 22–29, 2010.
- [28] SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical, spectrophotometric and liquid-chromatographic approaches for analysis of tropical disease drugs. **Current Pharmaceutical Analysis**, v. 5, p. 69–88, 2009.
- [29] GUPTA, V. K. et al. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals – a review. **Analytical Biochemistry**, v. 408, p. 179–196, 2011.
- [30] ALEXO, L. M. A. Voltametria: conceitos e técnicas. Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2025. Disponível em: <http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=dm9sdGFtZXRYaWEtY29uY2VpdG9zLWUtdGVjbmljYXNM>. Acesso em: nov. 2025.
- [31] TRINDADE, M. A. G. Métodos eletroanalíticos e cromatográficos aplicados na análise de corantes usados como marcadores em combustíveis. 2009. Tese (Doutorado) – UNESP, Araraquara, 2009.
- [32] MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 11, p. 2893–2902, 2009.