

## **SENSOR DE pH A BASE DE GRAFENO PARA ANÁLISES *IN-LOCO***

**IAN RODRIGUES PORTO<sup>1</sup>; BRUNO VASCONCELLOS LOPES<sup>2</sup>; GUILHERME KURZ MARON<sup>3</sup>; VICTORIA PORTO MONKS<sup>4</sup>; RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI<sup>5</sup>; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – ianrporto@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – lopesbruno13@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – g\_maron@hotmail.com*

<sup>4</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – vi.monks@gmail.com*

<sup>5</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – raphael.balboni@gmail.com*

<sup>6</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – nlv.carreno@gmail.com*

### **1. INTRODUÇÃO**

O pH, ou potencial hidrogeniônico, é uma medida que indica a acidez de uma solução, variando em uma escala entre 0 e 14. (ATKINS, P., DE PAULA, J., & KEELER, J., 2024) Valores abaixo de 7 são considerados ácidos, 7 é neutro e valores acima de 7 são básicos. O pH é um requisito básico no monitoramento da água, um fator crucial para química, segurança alimentar e saúde.

Sensores são dispositivos que fornecem informações qualitativas e/ou quantitativas sobre um determinado analito através de sua interação com um elemento de reconhecimento ligado a um transdutor. Estes dispositivos são normalmente compostos por eletrodos, um eletrólito suporte e um elemento de transdução elétrica, sendo capazes de converter sinais de reconhecimento obtidos em sinais mensuráveis e proporcionais à concentração do analito. (LIU et al., 2019; ZHOU et al., 2010)

O objetivo do trabalho é realizar uma revisão descrevendo sensores que apresentam alto impacto tecnológico e que contribuem para o desenvolvimento de novas pesquisas, para a otimização no diagnóstico e no controle dos níveis de pH em ambientes controlados.

### **2. METODOLOGIA**

A metodologia empregada envolveu uma revisão da literatura acadêmica sobre o grafeno induzido por laser (LIG). O foco da revisão foi entender os materiais precursores utilizados no processo de fabricação de LIG, os tipos de laser mais comuns na produção de sensores baseados em LIG, a morfologia do material e, por último, um levantamento dos artigos que exploram aplicações desse material para medições de pH.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Tipos de materiais percursors do LIG**

O grafeno induzido por laser (LIG) surgiu como uma técnica inovadora e flexível para a criação de estruturas de grafeno condutivo em diversos substratos. Originalmente desenvolvido com poliimida como material precursor, a abordagem

foi expandida para incluir uma ampla variedade de materiais alternativos, tanto polímeros sintéticos quanto fontes derivadas de biomassa natural (LIN et al., 2014)

Entre os polímeros sintéticos, a polietersulfona (PES) tem sido utilizada para criar membranas de LIG com características em escala nanométrica (Bergsman et al., 2020). Outros polímeros sintéticos explorados incluem poli(éter-éter-cetona) (PEEK) para aplicação em sensores de umidade (Wang J. et al., 2023). E PEEK/PDMS em trabalho semelhante (Tang et al., 2023). O poli(furfuril álcool) (PFA) foi empregado na fabricação de sensores de ácido ascórbico e supercapacitores (Fernandes Loguerio et al., 2022; Hawes et al., 2019).

A aplicação de biomassas na produção de LIG tem sido amplamente estudada devido ao seu potencial sustentável e econômico. Diversos tipos de biomassa têm sido utilizados como precursores, incluindo lignina (Meng et al., 2022) e celulose (Butler et al., 2023)

### **3.2 Tipos de Laser utilizados na produção de LIG**

Diversas técnicas são empregadas na produção de Grafeno Induzido por Laser (LIG), destacando-se a Direct Laser Writing (DLW) e o Laser Scribing (LS). Ambas são amplamente utilizadas para criar dispositivos eletrônicos baseados em LIG (PINHEIRO et al., 2024). Os lasers de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) são frequentemente escolhidos devido à sua capacidade de fornecer energia contínua de forma eficiente para processos de gravação (JIAO et al., 2019; PEDRO et al., 2022)

Outros tipos de laser menos abordados na literatura para a formação de LIG incluem os lasers de femtosegundo, que emitem pulsos extremamente curtos, permitindo um controle preciso e mínimo de danos térmicos durante o processamento do grafeno. Os lasers de ítrio-alumínio e neodímio (Nd:YAG) e os lasers de excímero, que emitem luz ultravioleta de alta energia, são frequentemente utilizados em aplicações de litografia e ablação de materiais (Li, 2020; You et al., 2020).

### **3.3 Aplicação do LIG em sensores de pH**

O sensor de pH desenvolvido por MU (2022) utiliza um filme de óxido de índio e estanho (ITO) gravado a laser, com um hidrogel que absorve compostos voláteis, alterando o pH e gerando uma mudança no sinal do sensor. Sensores baseados em grafeno induzido por laser (LIG) também se destacam em diversas aplicações, incluindo saúde e meio ambiente, devido à sua alta sensibilidade e resposta rápida, além de serem adequados para medições in loco. (MU et al., 2022)

PINHEIRO (2017) apresenta uma prova de conceito para a produção de sensores de pH ecologicamente corretos, acessíveis e biocompatíveis, utilizando duas abordagens de modificação, empregando riboflavina e polianilina como elementos sensíveis ao pH. (FARIA et al., 2017)

Segundo o trabalho de QIWEN BAO (2019), o sensor não enzimático SPCE (sensor de carbono impresso em tela) modificado com PANI mostra aplicabilidade promissora em monitoramento fisiológico, incluindo detecção simples e de baixo custo da ureia em diagnósticos clínicos, e monitoramento ambiental, bem como nas indústrias de fertilizantes para vegetais e laticínios. Essa aplicação do sensor SPCE

permite a detecção do pH da ureia sem a necessidade de enzimas, o que reduz custos e simplifica o processo de detecção. (BAO et al., 2019)

#### 4. CONCLUSÕES

Em conclusão, os sensores eletroquímicos baseados em grafeno induzido por laser (LIG) para a medição de pH representam uma inovação promissora para diversas áreas. A versatilidade do LIG permite a detecção de uma ampla gama de analitos, desde íons metálicos e agrotóxicos no solo até a qualidade da água, oferecendo um potencial significativo para otimizar o gerenciamento de recursos em saúde e meio ambiente.

Além disso, a fabricação de LIG a partir de polímeros naturais biodegradáveis, como lignina e celulose, adiciona uma dimensão sustentável a esses sensores. Essa abordagem reduz o impacto ambiental e atende à crescente demanda por tecnologias agrícolas mais ecológicas. Além disso, a biocompatibilidade do LIG permite a incorporação de moléculas biológicas e nanopartículas, o que amplia suas capacidades de detecção e especificidade.

Espera-se que a revisão realizada sirva de base para o desenvolvimento do trabalho experimental envolvendo sensores, que poderá fornecer resultados que contribuam com a segurança na coleta de dados, monitoramento e na tomada de decisão, assim gerando impacto em diversas áreas, como na indústria alimentar, ambiental e na saúde.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.; De PAULA, J. & KEELER, J. **Atkins' physical chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2024.
- BAO, Q., YANG, Z., SONG, Y., FAN, M., PAN, P., LIU, J., LIAO, Z. & WEI, J. Printed flexible bifunctional electrochemical urea-pH sensor based on multiwalled carbon nanotube/polyaniline electronic ink. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 30(2), 1751–1759, 2019.
- BERGSMAN, D. S.; GETACHEW, B. A.; COOPER, C. B. & GROSSMAN, J. C. Preserving nanoscale features in polymers during laser induced graphene formation using sequential infiltration synthesis. **Nature Communications**, 11(1), 2020.
- BUTLER, D.; KAMMARCHEDU, V.; ZHOU, K.; PEEKE, L.; LYLE, L.; SNYDER, D. W. & EBRAHIMI, A. Cellulose-based laser-induced graphene devices for electrochemical monitoring of bacterial phenazine production and viability. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 378, 2023.
- FARIA, G. S.; LIMA, A. M., BRANDÃO, L. P.; da Costa, A. P., NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A. & PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Materia**, 22, 2017.
- FERNANDES LOGUERCIO, L.; THESING, A.; NOREMBERG, B. S.; LOPES B. V.; MARON, G. K., MACHADO, G.; POPE, M. A. & LENIN N. L. V. C; Direct Laser Writing of Poly(furfuryl Alcohol)/Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. **ChemElectroChem**, 9(17), 2022.
- HAWES, G. F.; YILMAN, D.; NOREMBERG, B. S. & POPE, M. A. Supercapacitors Fabricated via Laser-Induced Carbonization of Biomass-Derived Poly(furfuryl

- alcohol)/Graphene Oxide Composites. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6312–6324, 2019.
- JIAO, L.; CHUA, Z. Y.; MOON, S. K.; SONG, J.; Bi, G.; ZHENG, H.; LEE, B. & KOO, J. Laser-induced graphene on additive manufacturing parts. *Nanomaterials*, 9(1), 2019.
- LIN, J.; PENG, Z.; LIU, Y.; RUIZ-ZEPEDA, F.; Ye, R.; SAMUEL, E. L. G.; YACAMAN, M. J.; YAKOBSON, B. I. & TOUR, J. M. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications*, 5, 1–8, 2014.
- LIU, J.; ZHANG, L.; YANG, C. & TAO, S. Preparation of multifunctional porous carbon electrodes through direct laser writing on a phenolic resin film. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(37), 21168–21175, 2019.
- MENG, L.; CHIRTES, S.; LIU, X.; ERIKSSON, M. & MAK, W. C. A green route for lignin-derived graphene electrodes: A disposable platform for electrochemical biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 218, 2022.
- MU, B.; DONG, Y.; QIAN, J.; WANG, M.; YANG, Y.; NIKITINA, M. A.; ZHANG, L. & XIAO, X. Hydrogel coating flexible pH sensor system for fish spoilage monitoring. *Materials Today Chemistry*, 26, 2022.
- PEDRO, P. I.; PINHEIRO, T.; SILVESTRE, S. L.; MARQUES, A. C.; COELHO, J.; MARCONCINI, J. M.; FORTUNATO, E.; LUIZ, L. H. & MARTINS, R. Sustainable carbon sources for green laser-induced graphene: A perspective on fundamental principles, applications, and challenges. In *Applied Physics Reviews* (Vol. 9, Issue 4). American Institute of Physics Inc. 2022.
- PINHEIRO, T.; MORAIS, M.; SILVESTRE, S.; CAROLS, E.; COELHO, J.; ALMEIDA, H. V.; BARQUINHA, P.; FORTUNATO, E. & MARTINS, R. Direct Laser Writing: From Materials Synthesis and Conversion to Electronic Device Processing. In *Advanced Materials*. John Wiley and Sons Inc, 2024.
- LI, G. Direct laser writing of graphene electrodes. *Journal of Applied Physics*, 127(1), 2020.
- TANG, L.; ZHOU, J.; ZHANG, D. & SHENG, B. Laser-Induced Graphene Electrodes on Poly(ether-ether-ketone)/PDMS Composite Films for Flexible Strain and Humidity Sensors. *ACS Applied Nano Materials*, 6(19), 17802–17813, 2023.
- ZHOU, Y.; BAO, Q.; VARGHESE, B.; TANG, L. A. L.; TAN, C. K.; SOW, C. H. & LOH, K. P. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing. *Advanced Materials*, 22(1), 67–71, 2010.
- WANG, J.; WANG, N.; XU, D.; TANG, L. & SHENG, B. Flexible humidity sensors composed with electrodes of laser induced graphene and sputtered sensitive films derived from poly(ether-ether-ketone). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 375, 2023.
- YOU, R.; Liu, Y. Q.; HAO, Y. L.; HAN, D. D.; ZHANG, Y. L. & YOU, Z. Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics. *Advanced Materials*, 32(15), 2020.