

SENSOR ELETROQUÍMICO DE GRAFENO POR INDUÇÃO A LASER PARA DETECÇÃO DE TEBUTHIURON

CAMILA PRIETTO VILLANOVA¹; BRUNO VASCONCELLOS LOPES²;
GUILHERME KURZ MARON³; AMANDA APARECIDA GOMES⁴; RAPHAEL
DORNELES CALDEIRA BALBONI⁵; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – priettovillanovacamila@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – lopesbruno13@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – g_maron@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – amandagomes0205@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – raphaelbalboni@gmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – nlv.carreno@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Representando em torno de 21% do PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro no primeiro trimestre de 2024, o agronegócio é um dos setores cruciais no desenvolvimento econômico do Brasil. Aproximadamente 67% deste mercado está relacionado a monoculturas plantadas em grandes extensões de terra para produção de commodities, ocasionando em uma maior utilização de agrotóxicos, com o objetivo de haver um maior controle e produção (CEPEA, 2024). Uma evidência disto é o fato de que, do ano de 1990 a 2022, o Brasil ocupou o segundo lugar mundial entre os maiores consumidores de agrotóxicos (FAO, 2022).

De acordo com a Lei Nº 7.802 (11 de julho de 1989), agrotóxicos são definidos como substâncias químicas ou biológicas utilizadas para controlar pragas, doenças e plantas daninhas em atividades agrícolas. Essa definição abrange produtos que visam proteger a produção agrícola, mas também inclui aqueles que podem ter efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. A lei estabelece normas para o registro, controle e uso seguro desses. O uso intensivo destes agentes químicos impacta toda a cadeia produtiva relacionada, desde a saúde animal até a comercialização para o mercado interno e exportação.

Estando a soja e a cana-de-açúcar dentre os principais produtos cultivados no Brasil, se faz necessária a utilização de herbicidas de amplo espectro, devido ao fato destas plantações enfrentarem sérios problemas com ervas daninhas. Dentre os agrotóxicos mais utilizados com este fim no Brasil, está o Tebuthiuron, herbicida pertencente à classe de fenil ureia (TOFOLI *et al.*, 2009), e que conforme MATALLO *et al.* 2011, é altamente solúvel em água, dificilmente adsorvido por colóides do solo e demasiadamente persistente.

Devido ao impacto gerado pelo uso excessivo de agrotóxicos, a detecção destes é deveras importante. Em conformidade com MEIRA (2015), dentre os métodos existentes para o monitoramento destes agentes químicos, os métodos mais usuais para o tratamento da amostra são os Quechers (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*), enquanto que para a separação, identificação e quantificação encontra-se a cromatografia líquida ou gasosa acopladas ao espectrômetro de massas em série. Contudo, há uma certa dificuldade acerca destas análises, como as diferenças físico-químicas dos compostos a serem examinados, além de serem métodos mais complexos e que envolvem muitas etapas.

Tendo conhecimento destas limitações, há a possibilidade de desenvolver sensores eletroquímicos capazes de detectar estes agentes químicos.

Característicos por sua versatilidade de aplicação, em síntese, estes sensores possuem a capacidade de transformar uma informação química em uma corrente elétrica. O desenvolvimento tecnológico acerca destes tem sido crescente e constante, devido sua versatilidade, baixo custo de produção e boa detectabilidade (AMARAL *et al.*, 2022).

Sendo assim o objetivo deste trabalho é produzir um sensor eletroquímico de grafeno induzido por laser (*Laser Induced Graphene - LIG*), compará-lo com o sensor comercial da Metrohm e testar para detecção de Tebuthiuron.

2. METODOLOGIA

A fim de fabricar os sensores de LIG, filmes de poliimida (Kapton®) foram fixados em um substrato de polietileno. Em seguida, um laser (Router VS3020P, Visutec®) foi emitido, atingindo temperaturas acima de 2500 °C e provocando a quebra das ligações C-O, C=O e N-C da poliimida, devido aos processos fototérmicos. Tendo ocorrido isto, há a formação de estruturas gráficas, devido a busca de rearranjo dos compostos, por meio de reações com os átomos vizinhos.

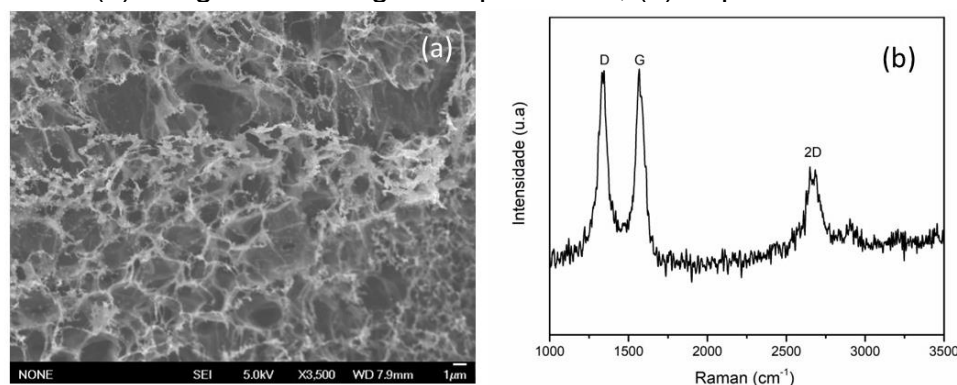
Com relação ao design dos sensores, foram incluídos os três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho (ET), responsável por reagir com o analito e mensurar a resposta elétrica, o eletrodo de referência (ER), encarregado de estabilizar o potencial eletroquímico, e o contraeletrodo (CE), que possui a função de facilitar o fluxo de elétrons entre o eletrodo de trabalho e o sistema. Com o objetivo de garantir a condutividade adequada, as conexões do eletrodo de referência foram recobertas com tinta Ag/AgCl ALS da BAS Inc. TokyoJapan®.

Com relação às caracterizações para avaliar o sensor produzido, foi realizada a análise morfológica, sendo utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (JSM-610LA, JEOL), e análise estrutural através do espectro Raman, (Witec alpha300 access M+) aplicada para fornecer informações quanto a estrutura eletrônica e vibracional da amostra de LIG. A fim de validar os resultados obtidos no sensor produzido, foram realizados testes comparativos de voltametria cíclica com um sensor comercial obtido da empresa Metrohm, modelo DropSens 110D.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme demonstrado na Figura 1 (a), gerada por MEV, nota-se claramente uma estrutura porosa altamente interconectada, composta por nanofolhas tridimensionais de grafeno, considerada ideal para facilitar o transporte de íons, configurando um eletrodo apropriado para processos de oxidação e redução.

Figura 1 – (a) Imagem do LIG gerada pelo MEV; (b) Espectro Raman do LIG

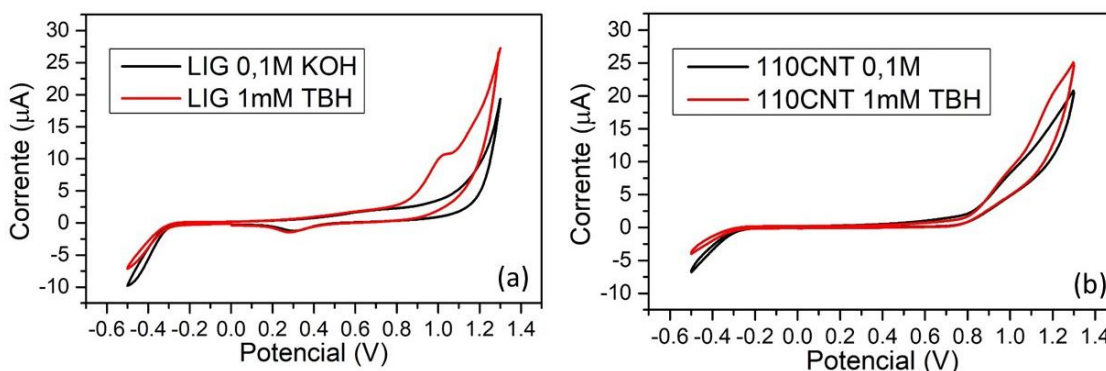


De acordo com o gráfico obtido no espectro Raman, ilustrado na Figura 1 (b), nota-se a presença das duas bandas D e G, características de estruturas gráficas, que foram detectadas em comprimentos de onda de 1345 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respectivamente. A banda D está relacionada à conversão de carbono hibridizado sp^2 em carbono hibridizado sp^3 , associada à formação de defeitos estruturais gerados pelo processo de irradiação a laser. Por outro lado, a banda G refere-se à vibração de espalhamento de primeira ordem do carbono hibridizado sp^2 (SONG et al., 2018). Ambas as amostras exibem uma banda 2D em aproximadamente 2690 cm^{-1} , que corresponde à segunda ordem da banda D, resultante de dois processos de vibração na rede de fônons. A presença dessas bandas indica a conversão do filme de poliimida em grafeno induzida por laser. (HAWES et al., 2019; LIN et al., 2014)

Com relação à voltametria cíclica realizada, foi utilizada uma janela de potencial de -0.5V até 1.3V , como observa-se na Figura 2, onde os sensores foram testados na presença e na ausência de 1 mM de TBH. Analisando os gráficos resultantes desta análise, nota-se que o sensor comercial não apresenta um processo de oxidação evidente, enquanto o LIG apresenta um processo oxidativo mais notório em um potencial de aproximadamente 0.9V , sendo possível observar também um processo de redução em 0.3V . Além disto, a única diferença observada para os sensores comerciais foi no valor máximo de corrente alcançada, na qual o a presença de TBH resultou em um maior valor de corrente. Contudo, isto não deve ser considerado critério de avaliação confiável para esta técnica.

Estes resultados com relação ao sensor de LIG se devem ao fato de que, após o seu processo de formação, há a criação de determinados grupos funcionais, que podem auxiliar a detecção do analito devido a interação com os grupos funcionais nitrogenados presentes no Tebuthiuron. Outro fator influente é a maior área superficial do LIG, que de acordo com artigos encontrados na literatura, auxilia em uma maior reação com o analito.

Figura 2 – (a) Voltametria Cíclica - sensor comercial Metrohm DropSens 110D; (b) Voltametria Cíclica – Sensor LIG



4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, é possível afirmar que o sensor de LIG apresenta-se como uma alternativa viável para a detecção de Tebuthiuron. Sua praticidade de produção e manuseio, além dos picos evidentes, também o impulsionam para a possibilidade de análises in situ.

A utilização de nanomateriais para a detecção dos mais diferentes agentes químicos e interferentes, vem se projetando como uma possibilidade devido às

propriedades presentes nestes. Os sistemas nanoestruturados de carbono permitem sua utilização em sensores de alta performance, pois apresentam alta sensibilidade e seletividade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, Eduardo Matheus Ferreira et al. Sensores Eletroquímicos e Biossensores: Seus Princípios Básicos de Funcionamento e Algumas Aplicações: Princípios básicos sobre sensores eletroquímicos e biossensores. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 3, 2023.

Brasil. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. In: Legislação federal de agrotóxicos e afins. Brasília (DF): Ministério da Agricultura e do Abastecimento; 1998. p. 7-13.

CEPEA-Esalq/USP. **PIB do Agronegócio Brasileiro - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA-Esalq/USP**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>>.

FAOSTAT. **Pesticides Use**. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>>.

HAWES, G. F. et al. Supercapacitors Fabricated via Laser-Induced Carbonization of Biomass-Derived Poly(furfuryl alcohol)/Graphene Oxide Composites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6312–6324, 2019

LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. **Nature Communications**, v. 5, p. 5–12, 2014b

MATALLO 1, Marcus B. et al. Sorption, degradation, and leaching of tebuthiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 40, n. 1, p. 39-43, 2005.

MEIRA, Ana Paula Gasques. Técnicas de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 22, n. 2, p. 766-777, 2015.

SONG, W. et al. Flexible, Stretchable, and Transparent Planar Microsupercapacitors Based on 3D Porous Laser-Induced Graphene. **Small**, v. 14, n. 1, p. 1–7, 2018

TOFOLI, G. R. et al. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta daninha**, v. 27, p. 815-821, 2009.