

SENSOR ELETROQUÍMICO DE GRAFENO POR INDUÇÃO A LASER PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA POTÁVEL

CAMILA PRIETTO VILLANOVA¹; BRUNO VASCONCELLOS LOPES²;
GUILHERME KURZ MARON³; SHAIANE SOARES OLIVEIRA⁴; RAPHAEL
DORNELES CALDEIRA BALBONI⁵; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO⁶

¹ Universidade Federal de Pelotas – priettovillanovacamila@gmail.com

² Center for Embedded Devices and Research in Digital Agriculture SENAI-RS –
lopesbruno13@gmail.com

³ Universidad Tecnológica del Uruguay – g_maron@hotmail.com

⁴ Universidade Federal de Pelotas – shaianesoliveira79@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pelotas – raphaelbalboni@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) e o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea), no quarto trimestre de 2024, o agronegócio representou 23,4% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro, evidenciando sua relevância para o desenvolvimento econômico nacional. Por se tratar de um setor amplo e influenciado por variáveis incontroláveis, como clima e condições ambientais, torna-se necessário o monitoramento de outros fatores críticos, entre eles doenças e pragas. Nesse contexto, os agrotóxicos configuram-se como insumos fundamentais.

Os agrotóxicos, definidos pela Lei nº 7.802/1989 como substâncias químicas ou biológicas para controle agrícola, aumentam a produtividade, mas oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente, causando cerca de 1 milhão de intoxicações acidentais anuais no mundo (BOMBARDI, 2023). Entre eles, o glifosato, amplamente utilizado desde a década de 1970 e hoje o mais comercializado no Brasil, impulsionou o agronegócio, porém está associado a doenças e impactos ambientais (OLIVEIRA, 2024). Um estudo conduzido pela Fundação Getúlio Vargas indicou um aumento de 5% na mortalidade infantil em regiões expostas ao seu uso intensificado.

O monitoramento de agrotóxicos geralmente é realizado por métodos como QuEChERS, associado à cromatografia líquida ou gasosa acoplada à espectrometria de massas (MEIRA, 2015), porém tais técnicas apresentam limitações devido à complexidade e ao número de etapas. Nesse contexto, sensores eletroquímicos surgem como alternativa promissora, destacando-se pelo baixo custo, simplicidade, sensibilidade e seletividade, consolidando-se como ferramentas eficazes para o monitoramento ambiental em tempo real (Amaral *et al.*, 2022).

À vista disso, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um sensor eletroquímico de grafeno induzido por laser (*Laser-Induced Graphene – LIG*) para a detecção do agrotóxico glifosato em amostras de água potável.

2. METODOLOGIA

Para a fabricação dos sensores eletroquímicos de LIG (*Laser-Induced Graphene*), filmes de poliimida (Kapton®) foram fixados em um substrato de polietileno, sobre os quais incidiu um laser (Router VS3020P, Visutec®). A

radiação, com temperaturas superiores a 2500 °C, promoveu a quebra das ligações C–O, C=O e N–C da poliimida por meio de processos fototérmicos.

O design dos sensores consistiu em três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), responsável pela interação com o analito e pela geração da resposta elétrica; o eletrodo de referência (ER), que estabiliza o potencial eletroquímico; e o contraeletrodo (CE), cuja função é facilitar o fluxo de elétrons entre o eletrodo de trabalho e o sistema. Para assegurar a condutividade adequada, as conexões do eletrodo de referência foram recobertas com tinta Ag/AgCl (ALS, BAS Inc., Tokyo, Japão). A fim de isolar os eletrodos do eletrólito, aplicaram-se filmes adicionais de poliimida (Kapton®).

A caracterização morfológica dos sensores foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Tescan MIRA II), enquanto a análise estrutural foi conduzida por espectroscopia Raman (Horiba Xplora Plus), possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica e vibracional do LIG. O desempenho eletroquímico foi avaliado utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB 302 N, tendo como eletrólito solução tampão fosfato (PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7).

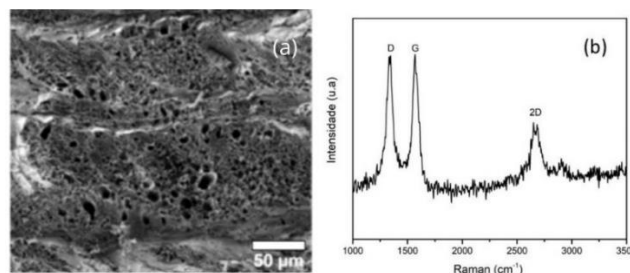
O processo de ativação dos sensores consistiu na aplicação de 30 ciclos de voltametria cíclica (VC) em solução contendo apenas o eletrólito. Posteriormente, realizaram-se ensaios por voltametria de varredura linear (LSV), inicialmente variando-se a concentração de glifosato (5 a 1000 µmol L⁻¹). Em seguida, para avaliar a seletividade, foram testados potenciais interferentes na presença de concentrações fixas de glifosato. Por fim, os sensores foram testados em amostras de água potável obtidas do abastecimento público da cidade de Pelotas, Brasil. Essas amostras foram propositalmente contaminadas com diferentes concentrações de glifosato (50, 100, 300, 500 e 1000 µmol L⁻¹), de modo a avaliar a aplicabilidade do sensor em matriz real.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como é possível observar na Figura 1(a), obtida por MEV, evidencia-se uma estrutura porosa altamente interconectada, formada por nanofolhas tridimensionais de grafeno. Essa morfologia é particularmente favorável ao transporte eficiente de íons, o que a torna adequada para atuar como eletrodo em processos de oxidação e redução, potencializando o desempenho eletroquímico do material.

Segundo o espectro Raman, ilustrado na Figura 1(b), há a presença das duas bandas D e G, características de estruturas gráficas. A banda D está associada à conversão de carbono com hibridização sp² em sp³, refletindo a presença de defeitos estruturais induzidos pelo processo de irradiação a laser. Em contraste, a banda G está relacionada à vibração de espalhamento de primeira ordem do carbono com hibridização sp² (SONG *et al.*, 2018). Além destas, nota-se a presença da banda 2D, correspondente à segunda ordem da banda D, originada de dois processos vibracionais na rede de fônons. A ocorrência dessas bandas confirma a conversão do filme de poliimida em grafeno induzido por laser (HAWES *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2014).

Figura 1 – (a) Imagem do LIG obtida por MEV; (b) Espectro Raman do LIG

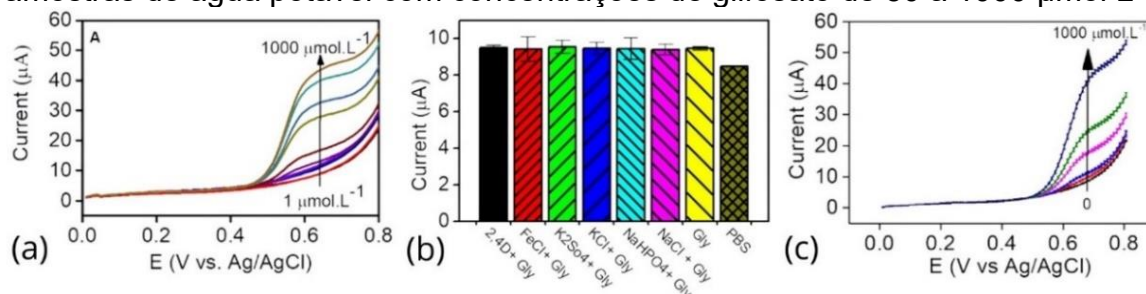


A Figura 2(a) apresenta a resposta eletroquímica do sensor de LIG frente a diferentes concentrações de glifosato. Observa-se que a corrente de pico apresenta uma relação diretamente proporcional à concentração do analito. Além disso, a linearidade observada nesse intervalo de concentração sugere potencial aplicabilidade do dispositivo em análises ambientais.

A Figura 2(b) evidencia o estudo de interferência do sensor. Compostos como 2,4-D, sais inorgânicos (FeCl_3 , K_2SO_4 , KCl , NaHPO_4 e NaCl) e biomoléculas (glicose e ácido ascórbico), além de atrazina e CuSO_4 , apresentaram variações de corrente inferiores a 10%, confirmando a elevada seletividade do dispositivo para o glifosato. Contudo, interferências mais expressivas foram observadas para os pesticidas diuron e tebutiuron, que aumentaram a corrente em aproximadamente 11% e 14%, respectivamente, sugerindo a necessidade de cautela em amostras contendo esses compostos. Já o carbendazim e metais pesados, como Pb(II) e Cd(II) , exibem potenciais de oxidação distintos, o que minimiza sua contribuição na resposta do sensor. Apesar de não serem usualmente detectadas em água potável, essas substâncias evidenciam que sensores eletroquímicos à base de LIG podem ser afetados por potenciais interferentes químicos.

Nas amostras de água potável, verificou-se uma redução da corrente de pico em todas as concentrações avaliadas, conforme demonstrado na Figura 2(c). Esse comportamento resultou em um aumento do limite de detecção. Embora tenham sido observadas pequenas variações em concentrações mais baixas, o sensor manteve uma resposta linear consistente. Dessa forma, a aplicação do sensor para a detecção de glifosato em sistemas de abastecimento urbano se mostra promissora.

Figura 2 – (a) LSV realizado com diferentes concentrações de glifosato (5 a $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$); (b) LSV do sensor sob influência de diferentes interferentes; (c) LSV de amostras de água potável com concentrações de glifosato de 50 a $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$.



4. CONCLUSÕES

O sensor de grafeno induzido a laser, operando por voltametria simples, apresentou bom desempenho na detecção de glifosato. O dispositivo demonstrou linearidade adequada e baixos limites de detecção, além de elevada seletividade

frente a interferentes. Em testes com água potável, houve um leve aumento no limite de detecção; contudo, não comprometeu sua aplicabilidade prática. Assim, o eletrodo mostra-se uma alternativa escalonável, de baixo custo e promissora para sensores portáteis voltados ao monitoramento de glifosato em amostras ambientais.

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.

BOMBARDI, L. M. **Agrotóxicos e colonialismo químico**. Campinas: Editora Elefante, 2023.

Brasil. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. In: Legislação federal de agrotóxicos e afins. Brasília (DF): Ministério da Agricultura e do Abastecimento; 1998. p. 7-13.

CNA. **PIB do agronegócio fecha 2024 com crescimento de 1,81% | Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA)**. CNA, 9 abril. 2025. Acessado em 28 ago. 2025. Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/noticias/pib-do-agronegocio-fecha-2024-com-crescimento-de-1-81>>.

Estudo revela que herbicida mais utilizado no Brasil aumenta chances de mortalidade infantil. Portal FGV, 26 ago. 2024 Acessado em 28 ago. 2025. Disponível em: <<https://portal.fgv.br/noticias/estudo-revela-herbicida-mais-utilizado-brasil-aumenta-chances-mortalidade-infantil>>.

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

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.

OLIVEIRA, C. **Glifosato: como a Monsanto impôs substância cancerígena à agricultura e por que seu uso não é proibido no Brasil**. Brasil de Fato, São Paulo, 16 jul. 2024. Acessado em 28 ago. 2025. Disponível em: <<https://www.brasildefato.com.br/2024/07/16/glifosato-como-a-monsanto-impos-uma-substancia-cancerigena-a-agricultura-e-por-que-nao-e-proibida-no-brasil/>>.

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