

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais



Tese de Doutorado

**Sensores Eletroquímicos de Grafeno Induzido por Laser: Aplicações na
Detecção de Resíduos de Glifosato**

BRUNO VASCONCELLOS LOPES

Pelotas, 2024

BRUNO VASONCELLOS LOPES

**“Sensores Eletroquímicos de Grafeno Induzido por Laser: Aplicações na
Detecção de Resíduos de Glifosato”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreno

Pelotas, 2024

Bruno Vasconcellos Lopes

Sensores Eletroquímicos de Grafeno Induzido por Laser: Aplicações na Detecção de Resíduos de Glifosato

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 8 de agosto de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreno (Orientador)
Doutor em Química pela UFSCar

Prof. Dra. Raisi Natalia lenz baldez
Doutora em Física UFSM

Prof. Dr. Gilberto Loguercio Collares
Doutor em Ciência do Solo UFSM

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias
Doutor em Tecnologia de Alimentos UNICAMP

Prof. Dr. Evandro Piva (suplente)
Doutor em Materiais Dentários UNICAMP

Dr. Guilherme Kurz Maron (Suplente)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFPel

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

L864s Lopes, Bruno Vasconcellos

Sensores eletroquímicos de grafeno induzido por laser [recurso eletrônico] : aplicações na detecção de resíduos de glifosato / Bruno Vasconcellos Lopes ; Neftali Lenin Villarreal Carreno, orientador. — Pelotas, 2024.
105 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Sensor eletroquímico. 2. Grafeno por Indução a Laser. 3. Glifosato. 4. Monitoramento ambiental. 5. Agrotóxicos. I. Carreno, Neftali Lenin Villarreal, orient. II. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB: 10/1733

Resumo

LOPES, Bruno Vasconcellos. **“Sensores Eletroquímicos de Grafeno Induzido por Laser: Aplicações na Detecção de Resíduos de Glifosato”** Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

A tese foi estruturada em uma revisão de literatura e dois artigos científicos. A revisão contextualizou o uso dos agrotóxicos no cenário brasileiro, focando no glifosato, e destacou a importância do monitoramento desses resíduos. Abordou a evolução dos materiais para aplicação em sensores eletroquímicos, bem como os conceitos básicos do funcionamento desses sensores. Por fim, enfatizou o uso dos sensores eletroquímicos para o monitoramento de resíduos de glifosato. O primeiro artigo revisou os avanços na síntese de LIG, inicialmente desenvolvida com poliimida, mas agora explorando uma ampla gama de materiais, incluindo polímeros sintéticos e biomassa. Também explorou os tipos de laser utilizados e os métodos de modificação, como drop-casting e eletrodeposição, que são empregados para aprimorar o desempenho dos sensores à base de LIG, ajustando suas propriedades eletroquímicas para variadas aplicações sensoriais na agricultura. Ressaltou o LIG como substrato para plataformas sensoras na detecção de poluentes metálicos e orgânicos, detecção de nitrato no solo e umidade em folhas, mostrando sua contribuição para práticas agrícolas mais sustentáveis. O segundo artigo detalhou o desenvolvimento de um sensor LIG para a detecção de glifosato em água potável, apresentando resultados promissores com limites de detecção e quantificação de $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A caracterização eletroquímica demonstrou um pico de oxidação irreversível bem definido, enquanto a análise morfológica e estrutural revelou uma estrutura porosa tipo espuma com alta área superficial e partes cristalinas. As análises em Raman apresentaram características típicas do material grafeno. Os testes de seletividade mostraram boa resistência a interferentes comuns, e os testes com amostras de água potável indicaram uma redução na capacidade de detecção em baixas concentrações. Em conclusão, os sensores LIG desenvolvidos mostraram-se uma alternativa viável e de baixo custo para a detecção de glifosato, podendo ser aplicados como sistemas de pré-seleção das amostras. Além disso, a possibilidade de fabricar LIG a partir de polímeros naturais biodegradáveis adiciona uma dimensão de sustentabilidade a esses sensores. Isso não apenas reduz o impacto ambiental, mas também se alinha com as crescentes demandas por tecnologias agrícolas mais ecológicas.

Palavras-chave: Sensor eletroquímico, Grafeno por Indução a Laser, Glifosato, Monitoramento ambiental, agrotóxicos.

Abstract

LOPES, Bruno Vasconcellos. “**Sensores Eletroquímicos de Grafeno Induzido por Laser: Aplicações na Detecção de Resíduos de Glifosato**” Thesis (PhD in Materials Science and Engineering) - Graduate Program in Materials Sciences and Engineering, Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

The thesis was structured as a literature review and two scientific articles. The review contextualized the use of agrochemicals in the Brazilian scenario, focusing on glyphosate, and emphasized the importance of monitoring these residues. It addressed the evolution of materials for application in electrochemical sensors, as well as the basic concepts of their functioning. Finally, it emphasized the use of electrochemical sensors for monitoring glyphosate residues. The first article reviewed advancements in the synthesis of Laser-Induced Graphene (LIG), initially developed with polyimide, but now exploring a wide range of materials, including synthetic polymers and biomass. It also explored the types of lasers utilized and modification methods, such as drop-casting and electrodeposition, which are employed to enhance the performance of LIG-based sensors by adjusting their electrochemical properties for various sensing applications in agriculture. The article highlighted LIG as a substrate for sensor platforms in the detection of metallic and organic pollutants, nitrate detection in soil, and leaf moisture, demonstrating its contribution to more sustainable agricultural practices. The second article detailed the development of an LIG sensor for glyphosate detection in drinking water, presenting promising results with detection and quantification limits of $2.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $9.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The electrochemical characterization demonstrated a well-defined irreversible oxidation peak, while morphological and structural analysis revealed a foam-like porous structure with high surface area and crystalline parts. Raman analyses exhibited typical characteristics of graphene material. Selectivity tests showed good resistance to common interferents, and tests with drinking water samples indicated a reduction in detection capability at low concentrations. In conclusion, the developed LIG sensors proved to be a viable and cost-effective alternative for glyphosate detection, with potential application as sample pre-screening systems. Furthermore, the possibility of fabricating LIG from biodegradable natural polymers adds a sustainability dimension to these sensors. This not only reduces environmental impact but also aligns with the growing demands for more environmentally friendly agricultural technologies.

Keywords: electrochemical sensor, laser-inducer graphene, Glyphosate, environmental monitoring, herbicide

Lista de Figuras

Figura 1. Dados extraídos do Sistema Eletrônico de Relatórios Semestrais de Agrotóxicos (em atendimento ao art. 41, Decreto n.º 4.074/02).....	18
Figura 2 Molécula de glifosato e sua ação simplificada na ação simplificada.....	21
Figura 3. Resumo das ações do glifosato no meio ambiente e no corpo humano traduzido de R Singh et al., 2023	22
Figura 4. Rotas simplificadas de nanomateriais adaptado de Baig et al 2021. Software Canvas@.....	24
Figura 5. Variações dos tipos de nanomateriais à base de carbono adaptado de (Cha et al., 2013).	25
Figura 6. Modificação do grafite em oxido de grafeno e oxido de grafeno reduzido.	26
Figura 7.(A) Celula eletroquímica convencional ilustrando conexões e componentes. (B) sensores comerciais marca Metrohm. (C) Sensores de detecção glicose.....	29
Figura 8.Modelos de EDLCs: (a) o modelo Helmholtz, (b) o modelo Gouy-Chapman e (c) o modelo Stern. Figura traduzida por Gomes, (2020) original de L. Zhang & Zhao, (2009)....	32
Figura 9. Técnicas voltamétricas aplicadas em sensores eletroquímicas.....	35
Figura 10. Voltametria cíclica demonstrando Epc e Epa potenciais de pico catódico e anódico; ipa e ipc correntes de pico catódico e anódico. Adpatado de Thomson (2018).	36
Figura 11. Padrões de reversibilidade do comportamento Redox em sensores eletroquímico adaptado de Lima (2020).	37

ARTIGO 02

Figure 1: Cyclic voltammetry (CV) in the presence (1º cycle and the 2º cycle) and absence (PBS, black line) of glyphosate (Gly), all of which using a PBS electrolyte with pH 7.	72
Figure 2: (A) Peak-current analysis for LIG formed at different laser powers. (B) LIG formed using 3.12 W used to investigate peak current at different pH buffer solutions. PBS was the base solution for all measurements.....	73
Figure 3: (A) CV Electrochemical characterisation of glyphosate 1mmol L ⁻¹ in PBS at different scan rate. (B) Linear regression of logarithmic peak current (log I _{pa}) extracted from a potential of 0.63 V versus scan rate (vs) calculated as log vs in mV.....	74
Figure 4: (A) LSV carried out using a PBS buffer solution with pH 7 (for n = 3 repeats on a single sensor), with a glyphosate concentration range from 1 to 1000 µ mol L ⁻¹ and (B)	

Analytical curve obtained by plotting a linear regression of differential current at potential of 0.63 V.	75
Figure 5: Peak current obtained from linear sweep voltammetry (LSV) in the presence of a fixed concentration of glyphosate ($1 \mu\text{mol l}^{-1}$) alongside potential interferents, in proportions of 20:300 for ions and 20:2000 for the 2,4D. PBS pH 7 was used as buffer solution.	77
Figure 6: Drinking water analyses detection the different concentrations of Glyphosate.....	78
Figure 7: (A) Dimensions of the active area of the LIG working electrode (WE). (B) Variation of topography along the WE (C) topographic mapping at one end of the WE. (D) Raman spectrum focusing on the D and G peaks.....	79
Figure 8: Scanning electron micrographs of the LIG electrodes at (A) low- and (B) high-magnification. (C) Transmission electron microscopy image of an isolated graphene sheet with a FFT analysis of another flake shown as inset. (D), (E), and (F) correspond to different graphitization regions being fullerene-like, amorphous, and graphitic carbon, respectively.	80
Figure 9: (A) Cyclic voltammetry analyzes with scan rate ranging from 10 to 500 mV s^{-1} using an electrolyte of $5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3}$ in PBS at 7 pH. (B) Randles-Sevcik plot for response peak height versus the square root of the scan rate.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1. Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002..... 18

ARTIGO 02

Table 2. Comparison with electrochemical sensors for Glyphosate herbicide 76

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AP	Agricultura de precisão
CV	Voltametria Cíclica
CVD	Deposição química de vapor
DLW	Direct laser writing
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DPV	Voltametria de Pulso diferencial
DRX	Difração de raios-X
EA	Eletrodo auxiliar
ECSA	Electrochemical active surface area
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EFSA	European Food Safety Authority
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPA	Environmental Protection Agency
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas
GLY	Glifosato
GO	Óxido de grafeno
GOr	Óxido de grafeno reduzido
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IA	Ingrediente ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente Recursos Naturais Renováveis
Ipa	Pico anódico
Ipc	Pico catódico
IR	Laser Infravermelho
LIG	Grafeno induzido por laser
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de Quantificação
LS	Laser scribing
LSV	Voltametria de varredura linear
MET	Microscópio eletrônica de transmissão

MEV	Microscópio eletrônica de varredura
MS	UV Spectrophotometry
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio
PBS	solução salina tamponada com fosfato
PNDA	Programa Nacional de Defensivos Agrícolas
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
SWV	Voltametria de onda quadada
UV	Laser ultravioleta

Sumário

1 Introdução	13
2 Objetivos	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 Revisão da literatura.....	17
3.1 Agrotóxicos	17
3.1.1 Glifosato	19
3.1.2 Nanomateriais	23
3.1.3 Nanomateriais de carbono	24
3.1.4 Grafeno por indução a laser	27
3.2 Sensores eletroquímicos	27
3.3 Interface eletrólito solução	30
3.4 Técnicas voltamétricas.....	33
3.5 Sensores Eletroquímicos de Glifosato	38
3.6 Técnicas de caracterizações de materiais para sensores eletroquímicos	42
4 Artigos	45
4.1 Artigo 1	47
4.2 Artigo 2.....	66
4.3 Produção ao longo do doutorado	90
Coautoria de artigos no período do doutorado	90
Criação da Startup i9MaT	91
Editais de fomento aprovados pela i9Mat	91
Participação em editais aprovados por membros da empresa.....	92
4.4 Trabalhos futuros.....	92
5 Conclusões	95
6 Referências	97

1 Introdução

A concentração fundiária no Brasil tem suas raízes no processo de colonização (ANDRADE, 2004). Esse modelo de concentração de terras foi perpetuado ao longo dos séculos. Nesse contexto, os latifúndios se tornaram a base do agronegócio, que, embora promovido como um modelo de desenvolvimento, também perpetua a desigualdade social e a degradação ambiental (BOMBARDI, 2017; LOPES, 2008).

O uso de agrotóxicos está intrinsecamente ligado a essa estrutura fundiária (BOMBARDI, 2017). A utilização dessas substâncias, iniciada na "Revolução Verde" e amplificada pelo Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA) nos anos 1970, exemplifica essa problemática. Vinculado à concessão de créditos agrícolas, e uma legislação quase inexistente o uso de agrotóxicos aumentou significativamente (PELAEZ *et al.*, 2010, 2015).

Atualmente o agronegócio está relacionado com monoculturas para produção de *commodities*, como a soja, milho, cana-de-açúcar. As monoculturas geram impactos ambientais negativos, diminui a diversidade biológica presente no local e consome de forma intensiva os nutrientes do solo, sendo necessário na sua maioria a reposição dos nutrientes, outro problema grave está relacionado com o uso de agrotóxicos (BOMBARDI, 2017).

Os agrotóxicos são substâncias químicas destinadas ao controle, destruição ou prevenção, direta ou indiretamente, de agentes patogênicos em plantações, segundo Pelaez et al. (2015) o Brasil utiliza cerca de 20 % de todo agrotóxico comercializado mundialmente, a consequência dessa massiva aplicação e da falta de fiscalização gera contaminação nas águas superficiais, águas subterrâneas, solo e alimentos. Segundo os autores Alcántara-de la Cruz et al., (2020) aproximadamente 50% dos agrotóxicos utilizados no Brasil são para os cultivos de soja, onde o mais utilizado é o herbicida Glifosato que é um composto orgânico sintético utilizado para controle e destruição de 'ervas daninha' eliminando a competição por nutrientes, luz e água, assim, melhora a produtividade da monocultura resistente a substância.

A exposição ao glifosato tem sido associada a diversos problemas de saúde, incluindo aumento do risco de câncer, danos renais, distúrbios neurológicos e problemas reprodutivos, além de questões gastrointestinais e potenciais impactos no

desenvolvimento fetal (GASNIER *et al.*, 2009; NEROZZI *et al.*, 2020; RICHMOND, 2018; THONGPRAKAISANG *et al.*, 2013). Ambientalmente, o glifosato contribui para a degradação dos ecossistemas, pois pode contaminar solos e sistemas hídricos, afetando negativamente organismos não-alvo, incluindo insetos e a vida aquática (CERDEIRA; DUKE, 2006; GANDHI *et al.*, 2021; GASNIER *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2023).

Para o monitoramento de agrotóxicos, são necessárias técnicas capazes de detectar e quantificar baixas concentrações. A maioria das análises de contaminação residual de glifosato é realizada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de massa e cromatografia gasosa (KOCADAL *et al.*, 2022; SUN *et al.*, 2017; TEÓFILO *et al.*, 2004; VALLE *et al.*, 2019). Os equipamentos utilizados nessas análises são caros, robustos, exigem mão de obra especializada e têm um tempo de análise prolongado (JOHNSON *et al.*, 2022; MAZOUZ *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2023). Esses pontos tornam o monitoramento do glifosato um desafio. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias, como sensores eletroquímicos, surge como uma alternativa.

Os sensores eletroquímicos são ferramentas analíticas que combinam em um dispositivo, o elemento de reconhecimento e o elemento de transdução elétrica que possibilita detectar e quantificar baixas concentrações dos analitos (AGHBOLAGH SHARIFI; PIRSA, 2020; CHUGH *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021). Além disso, estes sensores são de baixo custo e fácil manuseio quando comparadas as técnicas de detecção mencionadas.

A utilização de sensores eletroquímicos se fez possível com a adoção dos nanomateriais que possibilitou a aplicabilidade, seletividade e reprodutividade (NEMČEKOVÁ; LABUDA, 2021a). Dentre os materiais estão aqueles a base de carbono, o grafeno por indução a laser (LIG) que é um material condutor criado pela conversão de substratos carbonáceos em grafeno por meio de um processo de escrita a laser (LIN *et al.*, 2014). Suas principais características incluem alta condutividade elétrica, grande área de superfície, estabilidade química e uma estrutura tridimensional porosa, que favorece a interação com eletrólitos em aplicações eletroquímicas (WANG *et al.*, 2018).

A pesquisa teve como objetivos investigar a aplicabilidade do LIG e a adição desse material em um substrato de poliimida (comercialmente conhecido como fita Kapton®) para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção de glifosato em água potável. Este sensor deve ser capaz de detectar baixas concentrações de analitos, além de ser de fácil manuseio e baixo custo. O desenvolvimento de tecnologias com esse perfil facilitaria o acesso a um monitoramento mais contínuo, o que mitigaria os efeitos desse contaminante no meio ambiente e na saúde humana.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar sensores baseados em grafeno induzido por laser para a detecção de glifosato em água potável, otimizando os parâmetros de fabricação, investigando diferentes substratos e métodos de modificação, e avaliando seu desempenho eletroquímico e analítico.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Comparar diferentes potenciais do laser de CO₂ para formação de grafeno por indução a laser;
- ✓ Investigação de diferentes substratos e laser para formação do LIG;
- ✓ Desenvolvimento do design do formato dos sensores levando em consideração: fácil montagem e aplicação;
- ✓ Investigar as formas de modificações dos sensores LIG;
- ✓ Montagem de uma revisão sistemática analisando os principais desenvolvimentos e perspectivas dos sensores a base de LIG aplicados na agricultura;
- ✓ Realizar a caracterização eletroquímica, utilizando a sonda [Fe(CN)₆]⁴⁻³ a fim de analisar o transporte de elétrons;
- ✓ Produzir sensores para identificação de glifosato;
- ✓ Realizar análises de curva analítica e desvio padrão dos sensores para calcular os limites de detecção e quantificação;
- ✓ Analises os interferentes e a capacidade do sensor identificar o contaminante em água potável;
- ✓ Caracterizar a morfologia e estrutura com análises de MEV, MET e Raman.

3 Revisão da literatura

3.1 Agrotóxicos

A utilização dos agrotóxicos teve início na chamada "Revolução Verde" nos anos 1950, nos Estados Unidos. Uma década depois, o movimento chegou ao Brasil com a implementação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), sendo o governo brasileiro o maior incentivador do uso desses produtos para aumentar a produtividade agrícola (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). Durante a década de 1970, o uso de agrotóxicos no Brasil cresceu significativamente, impulsionado pelo PNDA, que vinculava a concessão de créditos agrícolas ao uso dessas substâncias com uma legislação quase inexistente (LUCCHESE, 2005; PELAEZ *et al.*, 2010, 2015).

Nos anos 1980, a regulação começou a ser discutida politicamente, mas ainda de forma incipiente e fragmentada. Apenas em 1989, com a promulgação da Lei Federal nº 7.802, o Brasil instituiu um marco regulatório mais rígido para a produção, registro, comercialização e uso de agrotóxicos. No entanto, a fiscalização continuou sendo um desafio, com órgãos de saúde e meio ambiente frequentemente enfrentando pressões do setor agrícola para flexibilizar as normas (PELAEZ *et al.*, 2010).

Somente nesse período foi regulamentado o termo "agrotóxico", e no Decreto nº 4.074, de 2002, foi definido como "compostos de substâncias químicas destinadas ao controle, destruição ou prevenção, direta ou indiretamente, de agentes patogênicos para plantas e animais úteis e às pessoas" (LUCCHESE, 2005).

Atualmente, o Brasil ainda possui políticas públicas que incentivam o uso de agrotóxicos, tornando o país um dos maiores consumidores do mundo (BOMBARDI, 2017). O avanço das monoculturas, voltadas para a produção de commodities ou agroenergia, tem sido feito por meio do uso massivo de agrotóxicos (BOMBARDI, 2017). Conforme observado na figura 1, há uma escalada crescente no uso desses produtos, e o país utiliza cerca de 20% de todo agrotóxico comercializado mundialmente, chegando a 800 mil toneladas em 2022 (BOMBARDI, 2017; PELAEZ *et al.*, 2015).

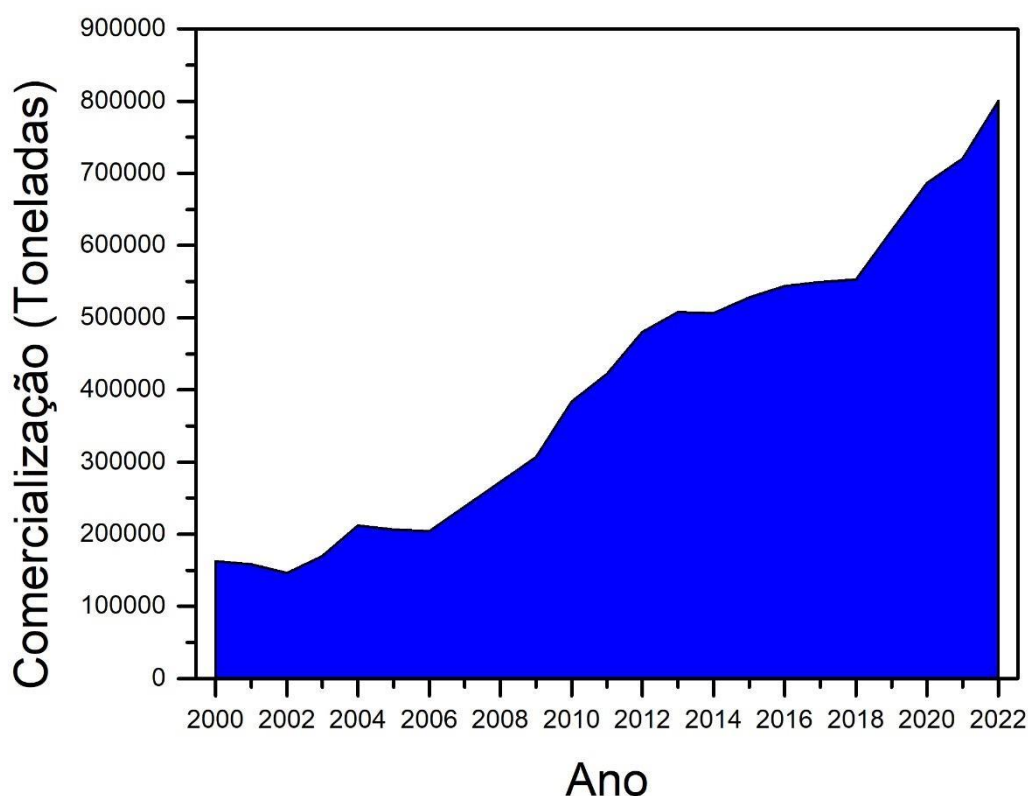


Figura 1. Dados extraídos do Sistema Eletrônico de Relatórios Semestrais de Agrotóxicos (em atendimento ao art. 41, Decreto n.º 4.074/02).

Observando a Tabela 1, é possível constatar que substância (IA, ingrediente ativo) para agrotóxico mais utilizado no Brasil é o Glifosato e seus sais, nos registros do IBAMA (2022) o consumo de glifosato é três vezes maior que o segundo mais comercializado, o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D).

Tabela 1. Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002

Unidade de medida: toneladas de IA - Ano: 2022

<i>Ingrediente Ativo</i>	<i>Vendas (ton. IA)</i>	<i>Ranking</i>
Glifosato e seu sais	266.088,12	1º
2,4-d	65.356,52	2º
Atrazina	47.663,24	3º
Mancozebe	41.747,84	4º
Clorotalonil	36.845,33	5º

A consequência dessa massiva utilização e da falta de fiscalização gera grandes contaminações águas superficiais, águas subterrâneas, solo e alimentos. A contaminação dos copos hídricos é resultado da aplicação em excesso acompanhada da ação das águas da chuva e de irrigação que provocam lixiviações, drenagem e escoamento dos agrotóxicos presentes nas plantações e no solo, atingindo corpos hídricos (ALCÁNTARA-DE LA CRUZ *et al.*, 2020; GANDHI *et al.*, 2021; LOPES; ALBUQUERQUE, 2018) .

3.1.1 Glifosato

O N-(fosfonometil)glicina, comumente conhecido como Glifosato (GLY), é um composto químico amplamente utilizado na agricultura como herbicida. Sua estrutura química é caracterizada por um grupo fosfonometil ($\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$) e um grupo carboxílico (COOH), ambos ligados a um átomo de nitrogênio, que por sua vez também está ligado a um átomo de hidrogênio (TEIXEIRA *et al.*, 2019; VALLE *et al.*, 2019)

O GLY foi sintetizado a primeira vez nos anos 1950 como composto da indústria farmacêutica. No entanto, sua aplicação como herbicida começou em meados da década de 1970 pela Monsanto (Atualmente parte da Bayer) e realmente ganhou mercado com a expansão das sementes transgênicas de soja, milho e algodão (NEROZZI *et al.*, 2020; PORTIER, 2020; WHO, 2017). Atualmente, o GLY é o agrotóxico mais utilizado no mundo e no Brasil (BOMBARDI, 2017).

Nas lavouras, o GLY atua na inibição a atividade da enzimas 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPS) presente nas plantas, que desempenha um papel crucial nas sínteses de corismatos, composto essencial na produção de aminoácidos aromáticos como a fenilalanina, tirosina e triptofano, que atuam para o crescimento de plantas e microrganismos (PORTIER, 2020). A inibição ocorre devido à incapacidade do chiquimato-3-fosfato de se ligar ao EPSPS na presença do GLY, resultando na falta dos aminoácidos essenciais para as plantas. Como as plantas transgênicas possuem um gene que as torna imunes à ação do GLY, isso não afeta seu crescimento, resultando em uma maior eficiência na produção agrícola (figura 2) (NEROZZI *et al.*, 2020; PORTIER, 2020).

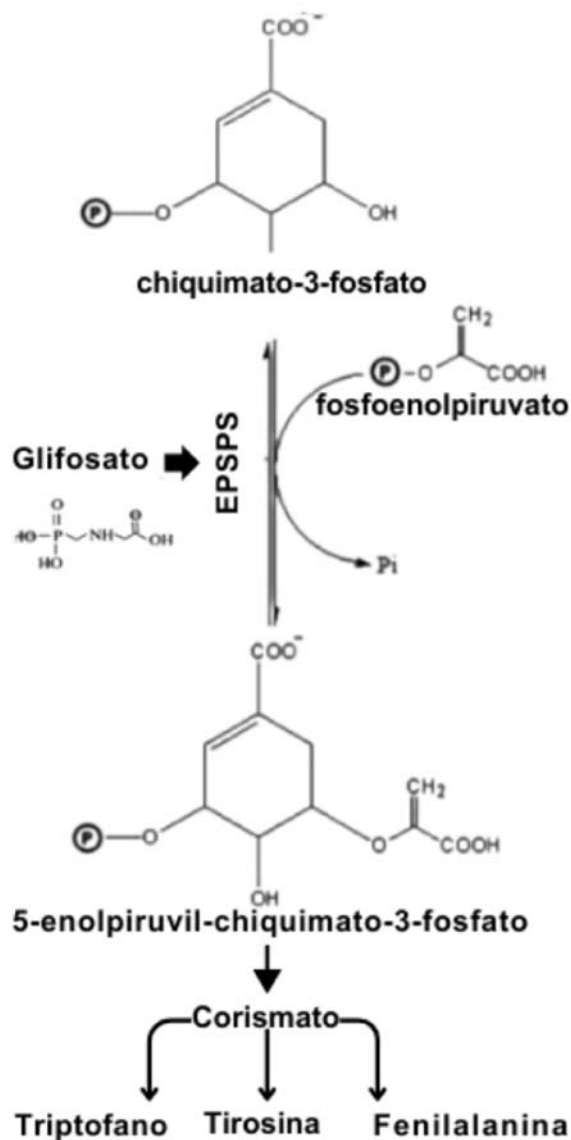


Figura 2 Molécula de glifosato e sua ação simplificada na ação simplificada (adaptado de Nelson; Cox, 2011).

A WHO, (2016) admite que o glifosato pode causar câncer em animais tratados em laboratório, além de potencial causador de alterações na estrutura do DNA e nas estruturas cromossômicas das células humanas. Os autores (THONGPRAKASANG *et al.*, 2013) salientam que mesmo em concentrações de partes por trilhão (ppt), o glifosato induz a proliferação de câncer de mama em células humanas.

Os trabalhos (ANIFANDIS *et al.*, 2018; NEROZZI *et al.*, 2020) ressaltam os malefícios do glifosato na mortalidade de espermatozoides humanos. Por outro lado, a EFSA

(European Food Safety Authority) e a EPA (Environmental Protection Agency) concluíram que não há provas suficientes que relacionem o glifosato a casos de câncer (SINGH *et al.*, 2020). Controvérsia a parte, a Alemanha planeja banir glifosato em 2024, a decisão de banir o glifosato está alinhada com as preocupações crescentes sobre os potenciais impactos negativos desse herbicida no meio ambiente e na saúde humana, conforme pode ser observado na síntese da figura 3 (SINGH *et al.*, 2023).

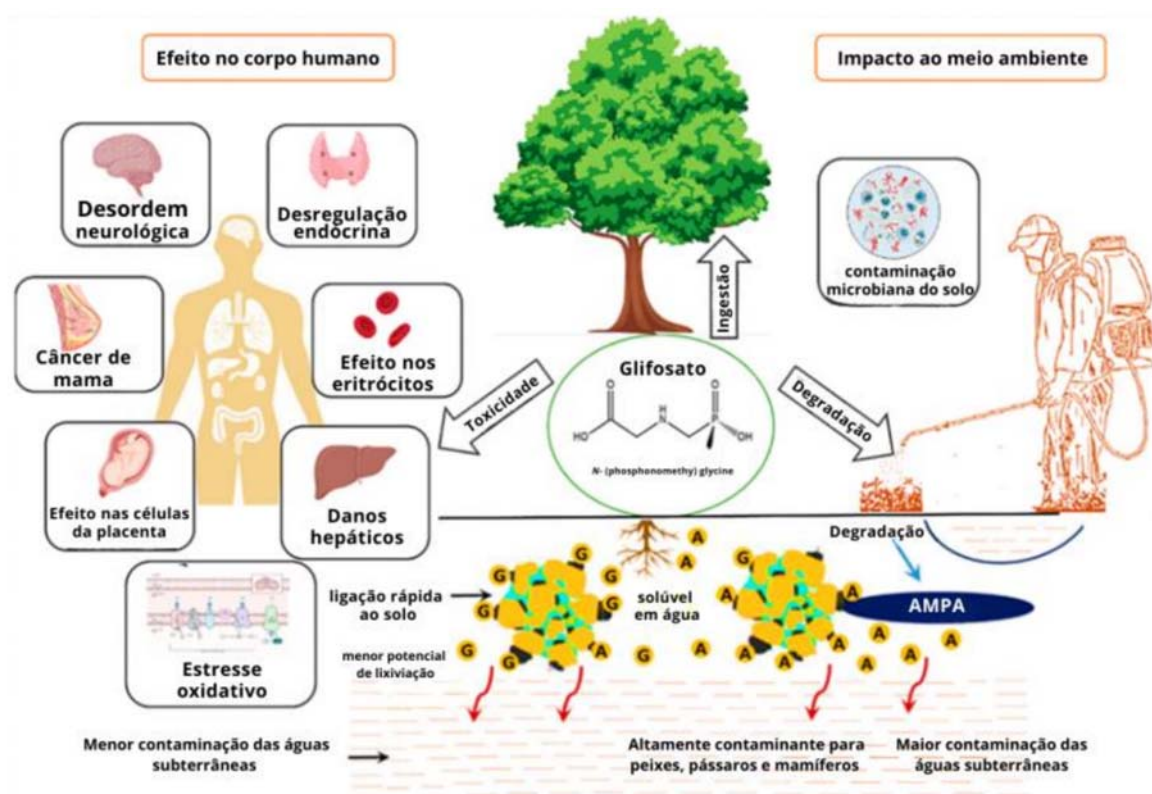


Figura 3. Resumo das ações do glifosato no meio ambiente e no corpo humano traduzido de R Singh *et al.*, 2023

O nível máximo permitido de GLY na água potável no Brasil é de 500 µg/L, nos EUA 700 µg/L e União Europeia 0,1 µg/L (ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019; REGIART, Matias *et al.*, 2020a; REGIART, Matias *et al.*, 2020). Toda a problemática e as baixas concentrações máximas permitidas tornam o monitoramento de GLY no ambiente cada vez mais desafiador.

Os métodos analíticos para monitoramento do GLY necessitam detectar baixas concentrações em amostras ambientais e de alimentos, obtendo resultados com alta

seletividade e precisão (HIRD, 2008). No entanto, a maioria deles é baseada em cromatografia gasosa e líquida acoplada a espectrometria de massa, apesar da alta eficácia desses equipamentos apresentam alguns pontos negativos para o monitoramento contínuo do GLY como: alto custo dos equipamentos, mão de obra qualificada para operação da análise, custos com materiais para o processamento da amostra e o tempo elevado para realização da análise (AKYÜZ *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2015; REYNOSO *et al.*, 2019). Neste contexto, o monitoramento contínuo dos poluentes GLY tornam-se um desafio onde tecnologias alternativas como a utilização de sensores eletroquímicos desenvolvidos com nanotecnologias podem ser uma solução viável.

3.1.2 Nanomateriais

O significado do termo nanomateriais está vinculado à metodologia de processamento envolvendo a manipulação de partículas em uma escala conhecida como nano (10^{-9}), não excedendo 100 nm em pelo menos uma dimensão (BAIG *et al.*, 2021).

Existem registros de utilização de nanomateriais há centenas de anos; por exemplo, a Taça de Lycurgus, datada do século IV d.C., cuja composição engloba nanocristais metálicos de prata e ouro. No entanto, foi apenas com as tecnologias do século XX que os estudos com materiais em escala nanométrica começaram a ganhar destaque, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento em nanotecnologias e nanociências (JEEVANANDAM *et al.*, 2018; MARTINS; TRINDADE, 2012).

Existem várias rotas para a fabricação de nanomateriais resumidamente demonstrado na figura 4. Algumas metodologias agem com a diminuição dos materiais para nanomateriais (Top-Down Approach), ou seja, blocos maiores para menores. Os métodos mais comuns são: Moagem Mecânica, Eletrofiação, Litografia, Pulverização e a Ablação a Laser. Outro método também utilizado é a síntese de nanomateriais a partir da construção utilizando átomos ou moléculas (Bottom-up Approach), sendo os métodos mais comuns: Deposição química de vapor (CVD), solvo térmicos e hidrotérmicos, sol-gel, entre outros (BAIG *et al.*, 2021).

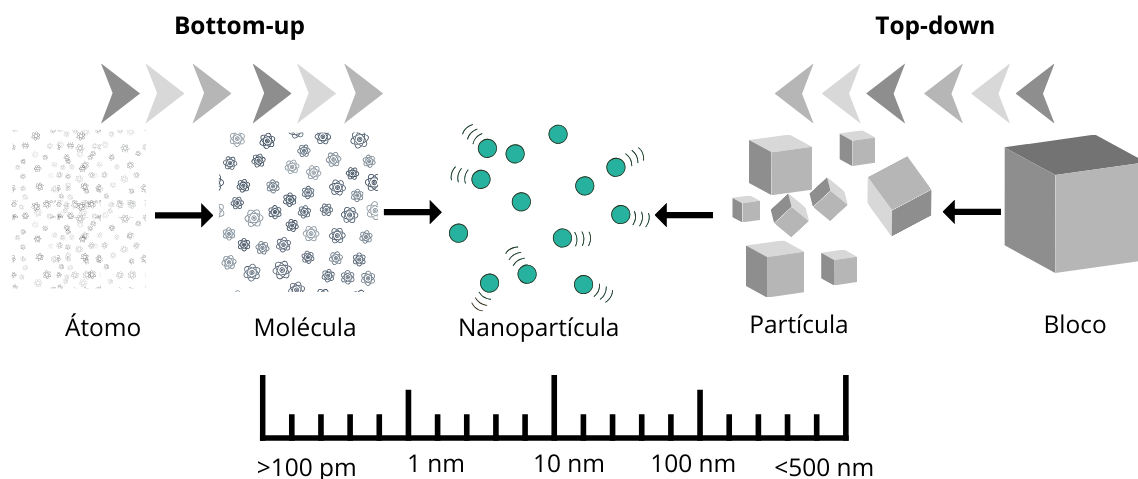


Figura 4. Rotas simplificadas de nanomateriais adaptado de Baig et al 2021.

O tamanho das partículas nas estruturas altera suas propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas. Os elementos apresentados em nanoescala têm como características uma maior razão superfície/volume e uma maior exposição de carga dos átomos na parte interna da partícula, o que altera os níveis de energia, a estrutura eletrônica e a reatividade dos átomos ao longo da estrutura (MARTINS; TRINDADE, 2012).

Além do tamanho, as propriedades químicas, a composição e o formato das partículas conferem propriedades específicas ao material (Martins & Trindade, 2012). Para fins de aplicação, vale destacar os nanomateriais metálicos e de carbono, que atualmente são os mais utilizados, sendo empregados nos setores de energia (MARON *et al.*, 2023; TAN *et al.*, 2015), medicina (FARIA; MAZON, 2019; PRIYADARSINI *et al.*, 2018), ambiente (TYAGI *et al.*, 2020) e indústria (KUMARI *et al.*, 2020).

Com todas essas especificidades, os nanomateriais tornam-se atrativos e podem ser empregados como ferramentas para aprimorar sensores eletroquímicos, otimizando sua seletividade e sensibilidade.

3.1.3 Nanomateriais de carbono

Existem muitas formas de agrupamento do carbono, por muito tempo se considerou que o carbono puro, a temperatura e pressão ambiente, existia na forma

de duas categorias de materiais o grafite e o diamante, atualmente, se sabe de outras estruturas do carbono como o fulereno, nanotubos e o grafeno (figura 5) (CHA *et al.*, 2013; GONZÁLES CARMONA *et al.*, 2010).

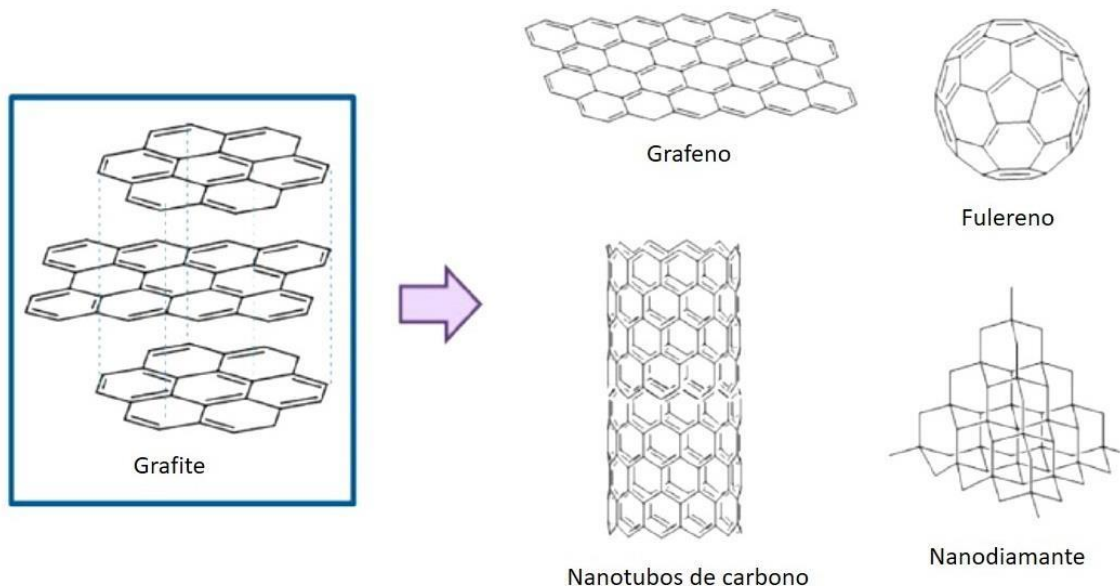


Figura 5. Variações dos tipos de nanomateriais à base de carbono adaptado de (CHA *et al.*, 2013).

Das estruturas vale destacar o grafeno que consiste em apenas uma camada de átomos de carbono ligados em estruturas cristalinas hexagonais por ligações sp^2 , com um plano bidimensional. Contudo, o empilhamento entre as camadas pode ocorrer por interações, pelas ligações de van der Waals, formando múltiplas camadas (TYAGI *et al.*, 2020). O grafeno é considerado o componente de partida para os materiais grafíticos de todas as outras dimensões e formato como fulereno e nanotubos (PEREIRA, 2012). Outras características que o diferem são: grande área superficial, excelente condutividade elétrica, facilidade de funcionalização e alta resistência mecânica (CHA *et al.*, 2013).

Um campo crescente na pesquisa dos nanomateriais a base de grafeno são os derivados oxigenados de grafeno, denominados óxidos de grafeno (*Graphene Oxide*, GO) apresentado na figura 6. Eles recebem atenção devido à presença dos grupos oxigenados como hidroxil, carbonil e epóxi. Tais grupos estão presentes na superfície e nas bordas da estrutura do grafeno, o que facilita a funcionalização e

auxilia na interação com elementos de reconhecimento, sendo esta característica facilitadora para uma ampla criação de compósitos (TYAGI *et al.*, 2020).

Outra forma de estrutura comumente utilizada é o óxido de grafeno reduzido (GOR) o qual é necessário mais uma etapa química, utilizando agentes redutores. Os GOR's apresentam algumas características distintas, tais como uma razão C/O de 12/1 e a presença de um número maior de defeitos na estrutura (DOMINGUES, 2013; SETZNAGL; CESARINO, 2022; THANH *et al.*, 2021). Todas essas características são desejáveis na fabricação de nanomateriais híbridos para aplicação em sensores eletroquímicos.

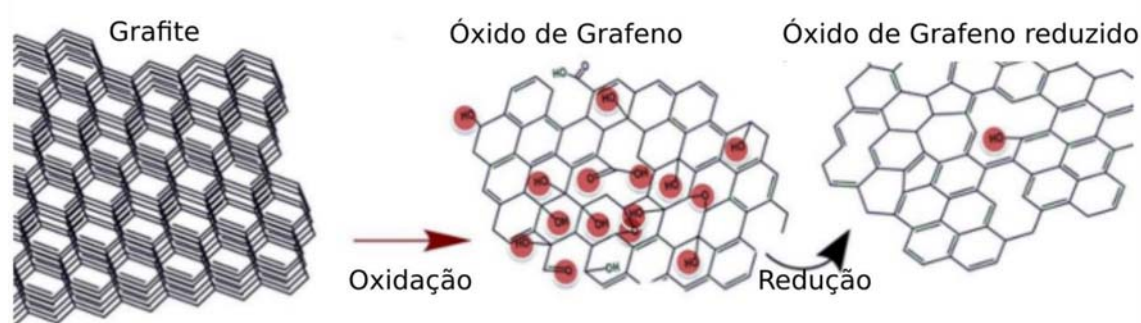


Figura 6. Modificação do grafite em oxido de grafeno e oxido de grafeno reduzido (traduzido de Ahmad *et al.*, 2019).

A funcionalização permite a nucleação e crescimento controlado de diversos tipos de nanopartículas, incluindo metais, óxidos metálicos, partículas semicondutoras, polímeros orgânicos e biomoléculas. Permitindo uma vasta diversificação para criação de nanocompósitos específicos para seletividade de sensores (FERNANDES LOGUERCIO *et al.*, 2022a; HAWES *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2022; ROSSATO *et al.*, 2022; TYAGI *et al.*, 2020).

Igualmente o GO apresenta excelentes propriedades: dispensabilidade em solventes, condutividade elétrica, resistência mecânica, estabilidade térmica, elevada área superficial, baixa densidade, estabilidade química, durabilidade e boa biocompatibilidade (KRISHNAN *et al.*, 2019; MENDONÇA *et al.*, 2015; PRIYADARSINI *et al.*, 2018).

Outra característica importante é que a matéria-prima para obtenção do GO pode ser extraída de fontes renováveis como biomassas como celulose, lignina, tanino entre outros. Os óxidos de grafeno são produzidos por diversas técnicas de

sínteses, as mais comuns são: micro-esfoliação mecânica, micro-esfoliação química, deposição a vapor e indução a laser (MENDONÇA *et al.*, 2015).

3.1.4 Grafeno por indução a laser

Atualmente, das aplicações em sensores envolve a utilização de materiais carbono e suas derivações, como exemplo, o óxido de grafeno. Para a realização do trabalho a metodologia utilizada será obtida por meio do método denominado laser-induced graphene (LIG) descrita pela primeira vez por Lin *et al.*, (2014). Nesse processo, são irradiados com laser de CO₂, que causa uma redução fototérmica no substrato, aumentando a relação CC/CO.

Este método, quando comparado aos demais existentes de deposição química e física de vapor, por exemplo, é mais rápido, barato e simples. Além disso, não requerer processos adicionais, podendo ser facilmente adaptado para fabricação em escala industrial (LIN *et al.*, 2014). O processo consiste na eliminação dos grupos funcionais do material, deixando os átomos de carbono desequilibrados eletricamente. De modo que, estes buscam se rearranjar com outros átomos de carbono vizinhos, logo, átomos de carbono sp³ são convertidos para sp², em um processo chamado “grafenização” (DOSI *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2023; YE *et al.*, 2018b).

3.2 Sensores eletroquímicos

A eletroquímica percorreu um longo caminho até chegar aos processos eletroquímicos conhecidos atualmente. O início das aplicações desses processos, voltados para as bases das técnicas voltamétricas, deu-se com Jaroslav Heyrovsky (1890-1967), laureado com o Prêmio Nobel em Química devido às suas contribuições para a eletroanálise. Heyrovsky foi o inventor da polarografia, que consiste em uma célula de dois eletrodos, com o eletrodo de trabalho de mercúrio (gotejante) e um eletrodo de referência introduzido na célula, conectado a um potenciômetro. Isso permitia variar o potencial, enquanto um galvanômetro media a corrente que circulava

na célula, possibilitando assim o registro de um gráfico corrente por potencial para a detecção de diversas moléculas metálicas (ZANONI *et al.*, 2017).

A evolução ao longo dos anos dos instrumentos eletroquímicos, paralelamente à ciência dos materiais, gerou grandes avanços para a criação de sensores miniaturizados, robustos e versáteis, com baixo custo, transformando sistemas complexos em equipamentos portáteis, leves e de fácil manipulação e emprego (TYAGI *et al.*, 2020). Com a possibilidade de realizar medidas de sinais eletroanalíticos com uma perturbação controlada no sistema (como a diferença de potencial entre eletrodos), podendo ser relacionados com parâmetros químicos intrínsecos da espécie, possibilitou o avanço para muitas aplicações, como monitoramento ambiental (KHANMOHAMMADI *et al.*, 2020), controle de qualidade (AGHBOLAGH SHARIFI; PIRSA, 2020; MARX *et al.*, 2018), análises biomédicas (NEMČEKOVÁ; LABUDA, 2021b), entre outros (COMPTON *et al.*, 2018)

Para os estudos com sensores, algumas propriedades elétricas mensuráveis mais abordadas são: corrente elétrica, diferença de potencial e acúmulo de carga na interface, capacitância, entre outros. Basicamente, são explorados os fenômenos nos quais uma espécie redox interage fisicamente e/ou quimicamente com outros componentes do meio ou interfaces (COMPTON *et al.*, 2018).

Exemplos práticos comumente aplicados atualmente são os sensores eletroquímicos de detecção de glicose. Esses sensores contêm uma enzima específica para o reconhecimento do analito, geralmente glicose oxidase, que reage quimicamente com a glicose e produz um sinal elétrico proporcional à quantidade de glicose presente (HELLER; FELDMAN, 2008; SEHIT; ALTINTAS, 2020). Alguns exemplos de sensores de glicose podem ser observados na figura 7C.

Para a realização de pesquisas eletroquímicas, os aparatos normalmente utilizados incluem uma célula eletroquímica contendo três eletrodos submersos em uma solução chamada eletrólito. Esse sistema é conectado a um potenciostato ligado a um computador para processamento dos dados por meio de um software especializado, como esquematizado na Figura 7A (LIMA, 2020). Com o advento de novas tecnologias e materiais, os sensores impressos (screen-printed electrodes) têm sido amplamente utilizados tanto na pesquisa científica quanto em aplicações comerciais. Isso se deve a uma série de vantagens, como rapidez de preparo, menor

quantidade de amostras necessárias, miniaturização e fácil conectividade. Exemplos de sensores comerciais da Metrohm são mostrados na Figura 1B.

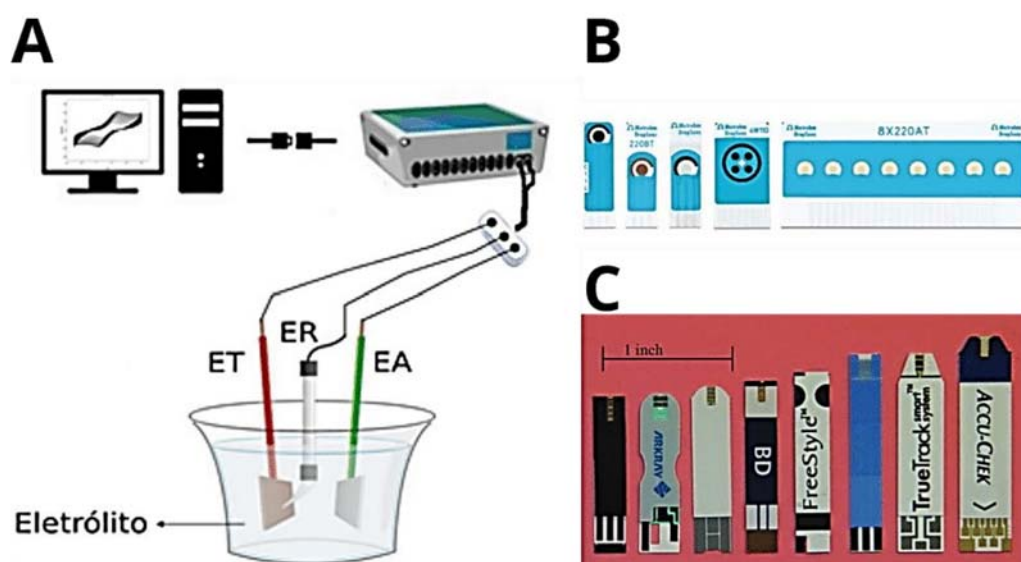


Figura 7.(A) Celula eletroquímica convencional ilustrando conexões e componentes. (B) sensores comerciais marca Metrohm. (C) Sensores de detecção glicose (HELLER; FELDMAN, 2008).

A seguir serão detalhados os principais componentes que formam os sensores eletroquímicos:

O eletrodo de trabalho (ET) tem como objetivo a polarização após a aplicação de um potencial. Na interface do ET ocorrem os processos de oxirredução com a espécie química a ser analisada. Existem diversos formatos e materiais que podem ser utilizados, como carbono vítreo, pasta de carbono, grafeno, ouro, cobre e mercúrio, entre muitos outros (TYAGI et al., 2020).

O eletrodo de referência (ER) tem a função de fornecer um potencial elétrico fixo e definido para a aquisição dos dados do eletrodo de trabalho. A deriva no potencial do ER pode causar erros quantitativos e qualitativos na coleta e análise de dados. Os principais ER encontrados na literatura são: calomelano saturado (SCE), prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), mercúrio/sulfato mercurioso (Hg/HgSO₄) e eletrodo normal de hidrogênio (NHE) (SILVA JR. et al., 2000).

O eletrodo auxiliar (EA) ou contra-eletrodo tem a função de impedir que a corrente produzida no sistema interfira no potencial do eletrodo de referência. Assim, a aplicação de corrente ocorre entre o ET e o EA, enquanto o potencial é aplicado entre o ET e o ER. Os principais materiais utilizados para o EA podem ser platina, ouro, carbono vítreo, entre outros (LIMA, 2020; PACHECO *et al.*, 2013).

O potenciostato é um dos equipamentos mais utilizados na eletroquímica, permitindo o controle por cronoamperometria e cronopotenciometria dentro de uma célula eletroquímica. Os potenciostatos têm como principais aplicações medir o fluxo de corrente entre o ET e o ER, sendo a variável controlada o potencial da célula em função do tempo, e a variável medida a corrente gerada após a aplicação do potencial. Essa aplicação pode resultar ou não em processos de redução e oxidação na superfície do ET (B. SEGURA, 2016). A energia mensurada do ET pode ser implementada de diversas formas no potenciostato, como varredura linear, cíclica, pulsada, onda quadrada, entre outras (B. SEGURA, 2016).

Os eletrólitos são substâncias que, quando dissolvidas em um dado solvente, produzem uma solução com uma condutividade elétrica maior que a do solvente. Comumente, utiliza-se a água como solvente. Os exemplos mais utilizados de eletrólitos são sais (cloreto de sódio), ácidos (ácido sulfúrico) e bases (hidróxido de sódio) (AGOSTINHO *et al.*, 2004). A importância dos eletrólitos pode ser encontrada na abordagem de aspectos termodinâmicos, na descrição de modelos e no estudo de cinética eletroquímica, nas propriedades elétricas de eletrólitos e no transporte de massa em soluções eletrolíticas (AGOSTINHO *et al.*, 2004; LIMA, 2020).

As principais características de um eletrólito são: alta solubilidade, alto grau de ionização (condução de íons) e estabilidade química (não reagir com as espécies presentes na solução) e eletroquímica (não oxidar ou reduzir em toda a faixa de potencial) (LIMA, 2020) .

3.3 Interface eletrólito solução

Quando um eletrodo sólido entra em contato com um líquido ocorre processos em sua superfície que podem ser por dissociação, complexação ou adsorção (LIMA, 2020) . Esses processos na superfície do eletrodo atraindo um número exato de íons em

excesso da solução, a fim de tornar a interface entre o eletrodo e a solução neutra. Nesse contexto, é fundamental compreender os diferentes tipos de corrente que podem surgir e como eles se relacionam com os mecanismos de transporte de massa (ALEIXO, 2018). A corrente faradaica é a corrente elétrica resultante da transferência de elétrons durante uma reação eletroquímica em um eletrodo. Essa corrente é diretamente proporcional à concentração do analito e é influenciada pelo potencial aplicado ao eletrodo (COMPTON *et al.*, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). Já a corrente capacitiva que surge devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica formada na interface entre o eletrodo e a solução, do ponto de vista no desenvolvimento de sensores eletroquímicos procura-se diminuir a máxima da influência da corrente capacitiva, pois de modo geral ela não expressa a proporcionalmente a concentração do analito estudado (COMPTON *et al.*, 2018). Este é o mecanismo de interação da superfície sensora e solução e os fluxos de cargas elétricas formam a chamada dupla camada elétrica (COMPTON *et al.*, 2018).

A dupla camada elétrica é fundamental para o funcionamento de sensores eletroquímicos, pois é nela que ocorre a transferência de carga entre o eletrodo e os analitos em solução. A dupla camada elétrica consiste em duas regiões principais: a camada de Helmholtz (ou camada compacta) e a camada difusa (LIMA, 2020).

A camada compacta de Helmholtz é composta por íons que estão fortemente adsorvidos na superfície do eletrodo devido a interações químicas e iônicas. Ela é composta por íons de carga oposta à carga da superfície do eletrodo, formando uma camada ordenada e compacta de íons adsorvidos (COMPTON *et al.*, 2018). A camada de Íons Adsorvidos está fortemente adsorvida na superfície do eletrodo formando uma camada densa e compacta (COMPTON *et al.*, 2018). Nesse processo também ocorre a Primeira Camada de Solvatação no qual os íons da camada compacta são frequentemente envolvidos por moléculas de solvente, formando a primeira camada de solvatação ao redor do eletrodo (COMPTON *et al.*, 2018).

A camada difusa é um conceito importante no funcionamento de sensores eletroquímicos. Ela se forma logo após a camada compacta na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica, e desempenha um papel crucial na transferência de carga e no desenvolvimento do potencial elétrico nessa interface. Portanto, a camada difusa é essencial para a resposta potenciométrica e amperométrica dos sensores

eletroquímicos, permitindo a detecção e quantificação de espécies eletroativas em solução. Existem 3 modelos principais para descrever a teoria da dupla camada difusa: Modelo de Helmholtz descreve uma camada compacta de íons adsorvidos diretamente na superfície do sólido, com uma queda linear na distribuição do potencial. Modelo de Gouy-Chapman: descrever a distribuição de carga na camada difusa, levando em conta a mobilidade dos íons e a interação entre forças eletrostáticas e térmicas. Por fim o modelo de Stern combina elementos dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman há uma queda linear na camada compacta seguida de uma queda exponencial na camada difusa, geralmente fornece uma descrição mais realista da interface eletrodo-eletrólito, especialmente em concentrações moderadas a altas de eletrólitos (figura 8) (COMPTON *et al.*, 2018).

Esses modelos são fundamentais para entender a interação entre a superfície do eletrodo e a solução circundante em estudos eletroquímicos, como na voltametria.

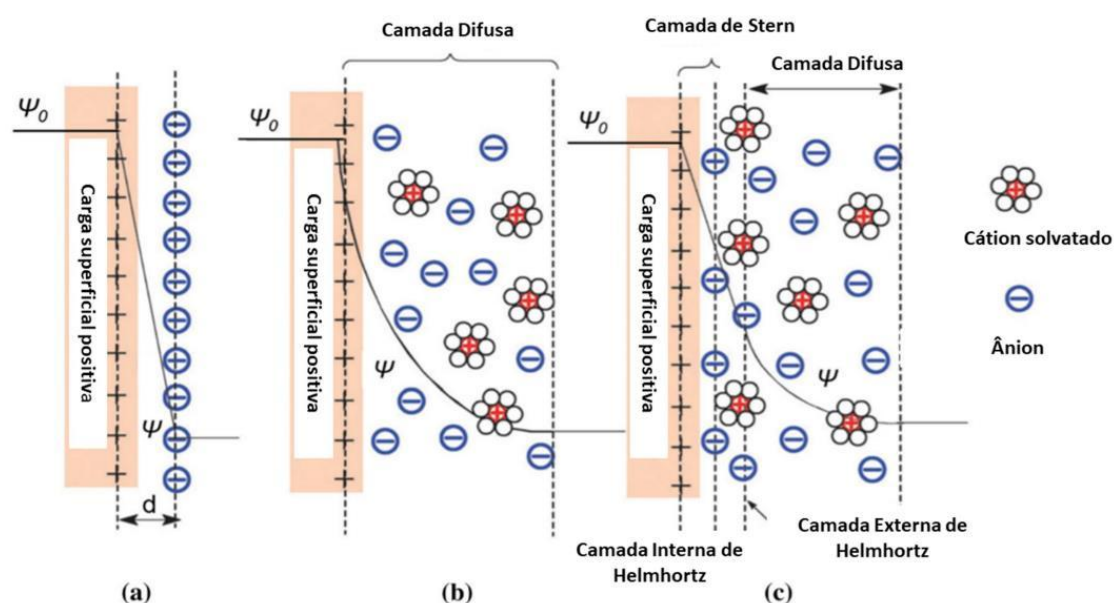


Figura 8. Modelos de EDLCs: (a) o modelo Helmholtz, (b) o modelo Gouy-Chapman e (c) o modelo Stern. Figura traduzida por Gomes, (2020) original de L. Zhang & Zhao, (2009).

3.4 Técnicas voltamétricas

Existem várias técnicas eletroanalíticas para a aquisição de dados. Essas técnicas se diferenciam pelo modo como o potencial é aplicado na célula eletroquímica. As principais diferenças entre elas são a sensibilidade, amplitude das taxas de varreduras e a qualidade da informação adquirida (COMPTON *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2003). As principais são melhor apresentadas abaixo e resumidas na Figura 8:

As técnicas voltamétricas são amplamente difundidas para o desenvolvimento dos sensores. Seu modo mais básico consiste em aplicar uma varredura de potencial sobre o Et, gerando uma reação redox na superfície do eletrodo. Quando os potenciais fazem a varredura catódica, ou seja, no sentido negativo, o eletrodo torna-se uma fonte de elétrons para as espécies reativas e favorece a redução das mesmas ao redor do eletrodo; em potenciais na varredura anódica o processo é inverso (sentido positivo), ocorre o processo de oxidação das espécies removendo elétrons (LIMA, 2020).

A voltametria de varredura linear (Linear Sweep Voltammetry, LSV) é a mais simples e consiste basicamente em aplicar um potencial que varia linearmente ao longo de uma faixa de potencial. Como desvantagem, pode apresentar alta corrente capacitiva, que pode dificultar a identificação de processos de oxidação e redução em eletrodos de sensores eletroquímicos, diminuindo seu limite de detecção (COMPTON *et al.*, 2018).

A voltametria cíclica (Cyclic Voltammetry, CV) é amplamente utilizada para sensores, tem como princípio a aplicação de um potencial linear em forma de onda triangular, ou seja, o potencial é varrido em uma direção até atingir um valor limite, então a direção da varredura é invertida e o potencial é varrido de volta ao valor inicial (COMPTON *et al.*, 2018), completando um ciclo de análise.

A voltametria de Pulso Diferencial (Differential Pulse Voltammetry, DPV) envolve a aplicação de pulsos de potencial constantes espaçados em um determinado tempo, enquanto um potencial em formato de rampa é aplicado, sendo a leitura realizada em dois momentos, antes e após o estímulo do pulso. A amostragem de corrente ocorre em dois momentos e a subtração entre esses valores fornece a

variação de correntes associadas aos processos faradáicos e a obtenção do sinal DPV, que é uma curva de corrente em relação ao potencial aplicado, revelando picos de corrente associados a reações específicas (ALEIXO, 2018; COMPTON *et al.*, 2018).

Voltametria de onda quadrada (Square Wave Voltammetry, SWV) pode ser considerada uma técnica semelhante ao DPV, porém, com a aplicação na forma de onda quadrada simétrica sobreposta a uma rampa de potencial em forma de escada, podendo ser aplicadas taxas de varreduras em velocidade mais elevadas sem perda de sensibilidade dos resultados. Durante a análise, a corrente é medida duas vezes em cada ciclo do potencial quadrado: uma vez no ápice positivo e outra no ápice negativo (PACHECO *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2003). A diferença entre essas duas correntes é registrada e utilizada para construir o voltamograma. Tanto o DPV quanto LSV são consideradas técnicas mais sensíveis quando comparados a LSV e CV (SOUZA *et al.*, 2003).

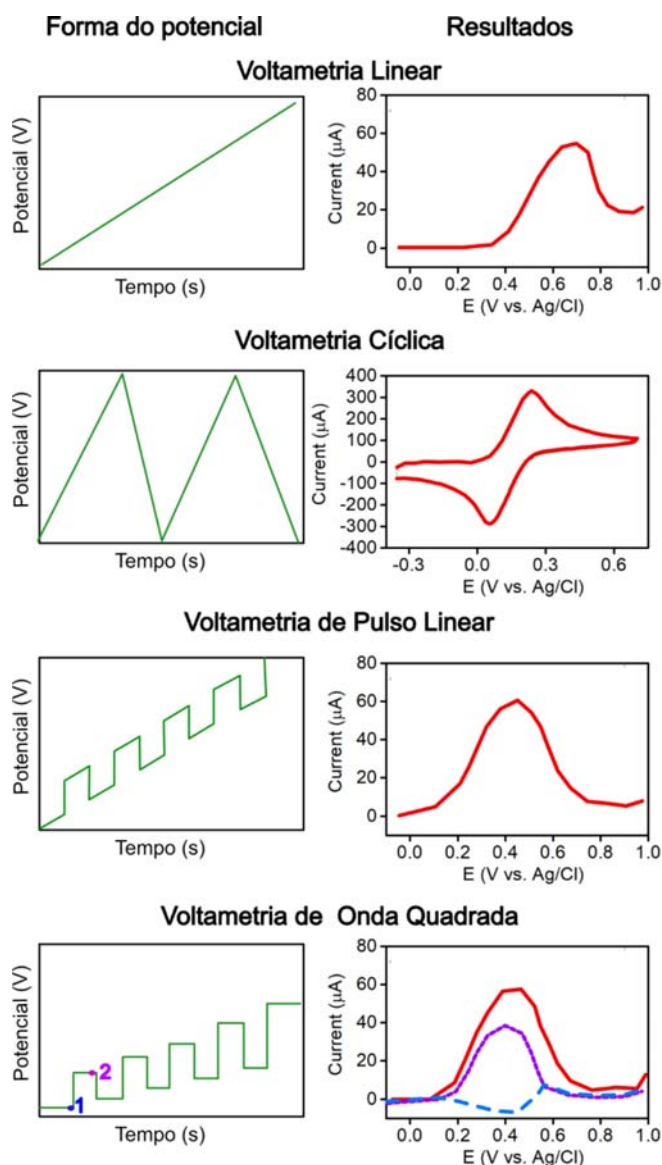


Figura 9. Técnicas voltamétricas aplicadas em sensores eletroquímicas.

A Voltametria Cíclica é uma técnica eletroquímica fundamental e amplamente empregada na caracterização e análise da cinética de sistemas redox, como oxidação, redução, adsorção e dessorção em sensores eletroquímicos. Sua aplicação não se restringe apenas a estudos fundamentais, mas também é amplamente utilizada em aplicações analíticas para determinar concentrações de analitos em solução, especialmente em amostras complexas (LIMA, 2020).

Um exemplo tradicional de CV é a varredura do potencial, que se inicia em uma região na qual ainda não ocorrem processos redox, sendo registrada apenas corrente residual ou capacitiva, proveniente do carregamento da dupla camada elétrica. Com

a sequência da varredura, no sentido anódico, é apresentado um aumento da corrente denominado pico anódico (i_{pa}). Quando o sistema se inverte para o sentido catódico, com o passar do tempo, ocorre um aumento negativo de corrente denominado pico catódico (i_{pc}) (Figura 10) (ALEIXO, 2018).

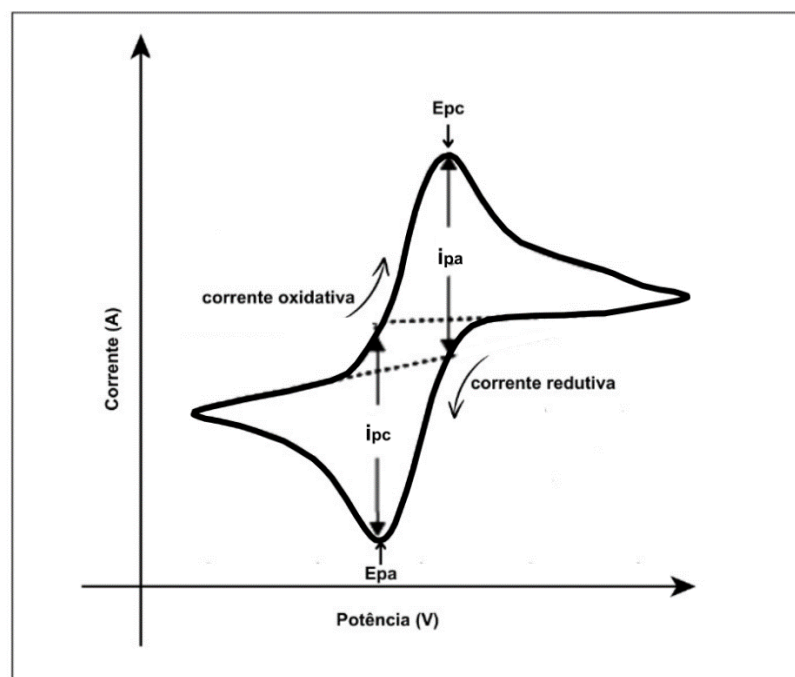


Figura 10. Voltametria cíclica demonstrando E_{pc} e E_{pa} potenciais de pico catódico e anódico; i_{pa} e i_{pc} correntes de pico catódico e anódico. Adaptado de Thomson (2018).

Essa técnica é frequentemente usada para analisar o grau de reversibilidade de reações redox (COMPTON *et al.*, 2018). Em um sistema reversível ideal, se estabelece um equilíbrio dinâmico na superfície do eletrodo, onde a quantidade de espécie eletroativa na superfície do eletrodo de trabalho é constante e a corrente é apenas influenciada pela difusão. Isso faz com que o resultado apresente picos anódicos e catódicos próximos e bem definidos. Já sistemas quase irreversíveis apresentam características de processos reversíveis e irreversíveis, com picos redox afastados e pouco definidos. Os processos irreversíveis ocorrem quando as reações são lentas, envolvem reações químicas na solução ou possuem barreiras de ativação significativas, geralmente mostrando picos amplos e assimétricos, indicando a irreversibilidade da reação redox (Figura 11).

Em um processo reversível, as correntes de pico são iguais, e a separação de potencial de pico (ΔE_p) é próxima de 59 mV a 25°C (valor teórico para um processo reversível de um elétron). Em um processo irreversível, as correntes de pico são desiguais, e a separação de potencial de pico é maior que 59 mV. Em um processo quase-reversível, as correntes de pico são desiguais, mas a separação de potencial de pico é inferior a 59 mV.

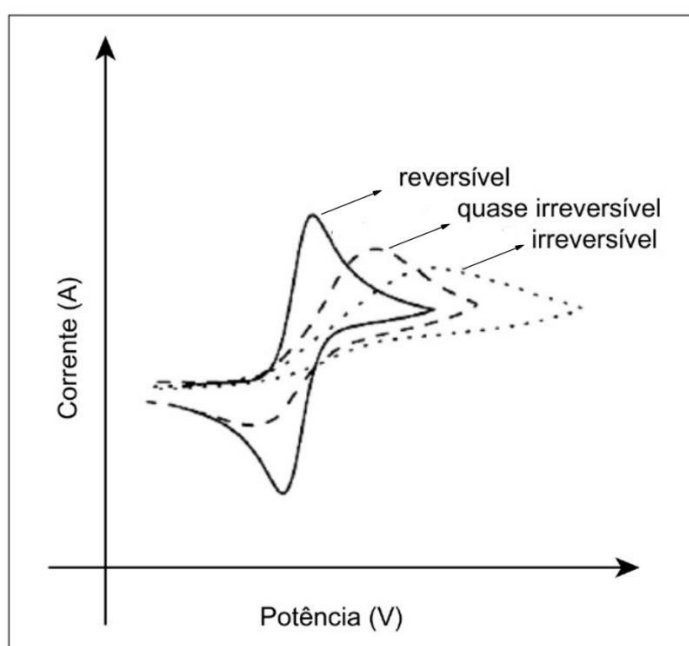


Figura 11. Padrões de reversibilidade do comportamento Redox em sensores eletroquímico adaptado de Lima (2020).

A CV também é usada para determinar a área eletroquímica. Usando a equação 1 de Randles-Sevcik, que descreve a relação entre a corrente de pico e a área do eletrodo em processos de difusão. Esta equação é particularmente útil para eventos redox simples, como o par ferroceno/ferrocênio, onde a corrente de pico depende não apenas da concentração e das propriedades de difusão da espécie eletroativa, mas também da taxa de varredura (COMPTON *et al.*, 2018).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v_s^{1/2} \quad (1)$$

Onde I_p corresponde ao valor de pico da corrente em Amperes encontrado na medição experimental, n é o número de elétrons envolvidos, A area eletroativa na

superfície do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em cm^2/s , C é a concentração da espécie eletroativa em mol/cm^3 , e v_s^{-1} é a taxa de varredura (em V/s).

Um fator importante no momento utilizar o modelo de Randles-Sevcik é a linearidade entre a corrente de pico e a raiz quadrada da taxa de varredura, pois ajuda a identificar condições experimentais ideais e detecta anomalias que podem afetar a resposta eletroquímica. Além disso, essa linearidade é essencial em aplicações práticas, como sensores eletroquímicos, garantindo que a resposta do sensor seja proporcional à concentração do analito, permitindo quantificação precisa e calibração dos dispositivos.

Outros métodos eletroquímicos de caracterizações de sensores eletroquímicos incluem técnicas diversas e complementares. O Método de Carga aplica uma carga conhecida ao eletrodo e mede a corrente resultante, permitindo o cálculo da área eletroquímica a partir da carga transferida e da densidade de corrente. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) analisa a resposta do eletrodo a uma pequena perturbação de potencial, fornecendo informações sobre a capacitância da dupla camada e, conseqüentemente, sobre a área do eletrodo. Já os Métodos de Adsorção determinam a área eletroquímica através da medição da quantidade de um composto conhecido adsorvido na superfície do eletrodo (COMPTON *et al.*, 2018).

3.5 Sensores Eletroquímicos de Glifosato

O campo de pesquisa dos sensores e biossensores eletroquímicos tem se destacado nas últimas décadas devido ao baixo custo e facilidade de uso quando comparado a técnicas cromatográficas para detecção de agrotóxicos. A dificuldade de fiscalização, resultante dos altos custos do monitoramento ambiental desses resíduos, torna essas soluções alternativas de detecção importantes para mitigar seus efeitos adversos no meio ambiente e na saúde pública. A evolução dos sensores eletroquímicos para identificação do glifosato se deu em conjunto com o desenvolvimento de novas tecnologias ao longo do tempo. A progressão temporal descrita a seguir ilustra como os sensores eletroquímicos têm se aprimorado,

oferecendo uma abordagem promissora para enfrentar os desafios associados ao monitoramento de resíduos de agrotóxicos, especialmente o glifosato.

Há duas décadas Teófilo et al., (2004) e seus colaboradores trabalharam com um eletrodo suspenso de mercúrio (HMDE), otimizando os parâmetros voltamétricos, obtendo faixas de resposta linear e a sensibilidade para a determinação do glifosato, na faixa de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ a $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. Garcia & Rollemberg, (2007) montaram eletrodos metálicos de cobre para identificação de glifosato, na faixa de $59 \mu\text{g L}^{-1}$ e $196 \mu\text{g L}^{-1}$. Os autores relatam que o método proposto pode ser aplicado para determinações diretas do herbicida em amostras de água superficial.

Sierra et al., (2008) estudaram a utilização de dois eletrodos distintos de níquel e de cobre e sua oxidação eletroquímica do glifosato. O eletrodo de cobre mostrou um melhor comportamento quando comparado ao de níquel. Os limites de detecção para o sensor de cobre foram de $5,07 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o de níquel não permitiu uma detecção quantificável, apenas um aumento não linear da presença do glifosato.

Moraes et al., (2010a) modificaram um eletrodo de carbono vítreo com filme de ftalocianina de cobre e nanotubo de carbono de múltiplas paredes para a determinação de glifosato. O sensor possui um limite de detecção de $2,02 \mu\text{g L}^{-1}$, o qual é menor LMD exigido pela legislação ambiental brasileira para águas superficiais, demonstrando que o sensor pode ser utilizado como uma ferramenta de monitoramento de detecção do poluente.

Pintado et al., (2012) construíram eletrodos de carbono vítreo e de pasta de carbono com eletrodeposição de cobre para detecção do glifosato. Por ter uma área maior, o eletrodo de pasta de carbono foi capaz de identificar concentrações de $845,35 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato. Tais resultados foram aplicados em amostras de água potável da cidade de Córdoba, na Argentina.

Bettazzi et al., (2018) utilizaram sensores de carbono impresso em tela (Carbon screen-printed electrochemical cells, SPCE) ancorados com a enzima tetrametilbenzidina (TMB), sendo possível mensurar o herbicida glifosato com um limite de detecção de 5 ng L^{-1} e limite de quantificação de 30 ng L^{-1} .

Noori et al., (2018) aplicaram eletrodos de ouro para detecção em fontes de água potável. Os autores concluíram um limite de detecção de $50.721 \mu\text{g L}^{-1}$, com

uma baixa exatidão na proporcionalidade do analito com o sinal elétrico do sensor, porém apresentaram uma boa seletividade quando comparado com a molécula do AMPA.

Oliveira et al., (2018) desenvolveram um método eletroquímico utilizando um eletrodo de pasta de carbono para determinar glifosato em amostras de leite, suco de laranja e formulações agrícolas. A reação de oxidação foi caracterizada por voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV), com um pico de oxidação irreversível em +0,95 V. A faixa de detecção foi de 7,44 a 473,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, com um limite de detecção de 0,34 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método demonstrou alta sensibilidade, especificidade e reprodutibilidade, com valores de recuperação entre 98,31% e 103,75% em amostras reais de leite, suco de laranja e formulações comerciais.

No trabalho de revisão dos autores Reynoso et al., (2019), são descritas as novas tendências como a utilização de nanomateriais para amplificar o sinal, melhorar a ancoragem dos elementos biológicos de detecção e miniaturização dos sensores. Muitos sensores são capazes de caracterizar e quantificar pesticidas (exemplos citados: glifosato, organofosforados e neonicotinóides) em diversas categorias de amostras ambientais e de alimentos.

Regiart, et al., (2020b) modificaram eletrodos de carbono impresso em tela (SPCE) com carbono mesoporoso ordenado (CMK-8) e nanopartículas de cobre (NPsCu) para detectar GLY em amostras de água de rio. Este material de carbono mesoporoso fornece a sensibilidade para determinação indireta das moléculas do GLY. O limite de detecção alcançado pelo dispositivo eletroquímico projetado foi de 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ com uma faixa linear de 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 19,75 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Setznagl & Cesarino, (2020), modificando o eletrodo de carbono vítreo com grafeno oxidado reduzido (GOr) e NPsCu, quantificaram o GLY foi feita por DPV em uma faixa de detecção de 16,9 a 185,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ com um limite de detecção de 32,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente o sensor foi testado em amostras de água potável.

Johnson et al., (2022) desenvolveram um biossensor eletroquímico utilizando grafeno induzido por laser (LIG) decorado com platina e funcionalizado com a enzima glicina oxidase (GlyOx) para detecção de glifosato. O sensor apresentou uma faixa linear de detecção de aproximadamente 1,69 a 43,96 mg L^{-1} e um limite de detecção

de cerca de $0,51 \text{ mg L}^{-1}$. O dispositivo foi testado com sucesso em amostras reais de água de rio e resíduos de culturas, demonstrando potencial para aplicações em monitoramento ambiental e agrícola.

Giancarla et al., (2024) descrevem o uso de um sensor eletroquímico baseado em nanopartículas de ouro funcionalizadas com íons de cobre complexados em cisteamina para a detecção de glifosato. Este sensor aplicou a técnica PLS (Partial Least Squares) apresentou uma faixa de detecção linear de aproximadamente 17 a $16900 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e um limite de detecção de $5,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, e por fim, testou a aplicação do mesmo em amostras de água potável.

A evolução dos sensores eletroquímicos para detecção de glifosato nas últimas duas décadas demonstra um progresso notável na tecnologia de monitoramento ambiental. Desde os primeiros estudos com eletrodos de mercúrio em 2004 até os recentes sensores e biossensores.

Os avanços incluem a utilização de novos materiais, como nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas e grafeno, bem como a incorporação de elementos biológicos, como enzimas. Esses desenvolvimentos resultaram em limites de detecção cada vez mais baixos, chegando a níveis de ng L^{-1} , e em faixas de detecção mais amplas e adequadas às concentrações encontradas em amostras reais.

Além disso, a aplicabilidade desses sensores expandiu-se significativamente, passando de análises em água para incluir matrizes mais complexas como alimentos processados e resíduos de culturas. Isso demonstra o potencial dessa tecnologia para o monitoramento abrangente do glifosato em diversos contextos ambientais e agrícolas.

O desenvolvimento contínuo desses sensores eletroquímicos é de suma importância para enfrentar os desafios associados ao monitoramento de resíduos de agrotóxicos. Eles oferecem uma alternativa mais acessível, rápida e prática em comparação com as técnicas cromatográficas tradicionais, facilitando a fiscalização e o controle do uso de herbicidas como o glifosato. Consequentemente, essa tecnologia poderá contribuir significativamente para a mitigação dos efeitos adversos desses poluentes no meio ambiente e na saúde pública, representando um avanço crucial na proteção ambiental e na segurança alimentar.

3.6 Técnicas de caracterizações de materiais para sensores eletroquímicos

Equipamentos e técnicas de caracterização de materiais são essenciais para a compreensão, o desenvolvimento e otimização de sensores eletroquímicos. Esses métodos permitem analisar as propriedades físicas, químicas e estruturais dos materiais utilizados na fabricação dos sensores, fornecendo informações cruciais para melhorar seu desempenho e aplicabilidade.

A busca por entender estruturas não visíveis a olho nu tem permeado a humanidade por séculos. No entanto, a microscopia tem suas raízes no século XVII, quando cientistas como Robert Hooke e Anton van Leeuwenhoek começaram a explorar o mundo microscópico com lentes aprimoradas. Hooke foi o primeiro a usar o termo "célula" ao descrever a estrutura de cortiça em seu livro *Micrographia* (1665). Leeuwenhoek, por sua vez, produziu lentes que permitiram a observação de bactérias e células sanguíneas. A grande revolução na microscopia ocorreu em 1931, quando Ernst Ruska desenvolveu o primeiro microscópio eletrônico, que utilizava feixes de elétrons em vez de luz para obter imagens de alta resolução (ANTÔNIO; DE CASTRO, 2002; JARED CARLOS, 2015).

Este avanço permitiu a visualização de estruturas em uma escala muito menor do que a possível com microscópios ópticos. Em pesquisas modernas, um dos equipamentos utilizados é o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O MEV utiliza um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, gerando imagens tridimensionais de alta resolução. Os elétrons interagem com a superfície da amostra, produzindo sinais que são coletados para formar a imagem. Esta técnica é ideal para analisar a morfologia e a composição superficial dos sensores eletroquímicos, como área superficial, porosidade, rugosidade, dispersão e homogeneização da dispersão dos compósitos e defeitos (ANINA DEDAVID *et al.*, 2007).

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) baseia-se na transmissão de elétrons através da amostra, permitindo a visualização de estruturas em escala atômica. Quando aplicado a sensores eletroquímicos, o TEM oferece informações além da morfologia, possibilitando identificar a estrutura cristalina dos materiais

utilizados. O estudo da estrutura cristalina dos materiais é crucial para o desenvolvimento e entendimento de sensores, pois influencia diretamente suas propriedades, como atividade catalítica, estabilidade química e mecânica, e interação com os analitos, impactando a sensibilidade, seletividade e durabilidade dos sensores. Essas informações são fundamentais para otimizar o design e a fabricação de sensores eletroquímicos mais eficientes e sensíveis (HARRIS, 2018) .

Outra técnica utilizada para estudar a estrutura cristalina dos materiais aplicados em sensores eletroquímicos é a difração de raios X (DRX). A técnica baseia-se na difração de raios X ao interagir com os planos atômicos de um cristal, gerando um padrão de difração característico que pode ser comparado com bancos de dados para identificar materiais (SALIH *et al.*, 2016). A DRX fornece informações sobre a composição de fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos e tensões residuais, essenciais para a compreensão e otimização dos (Gouveia-Caridade *et al.*, 2008).

Para análises elementares da superfície dos materiais é utilizada espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) permite, identificando e quantificando os elementos presentes, essencial para entender a composição química dos sensores e otimizar suas propriedades eletroquímicas. A espectroscopia Raman fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular e cristalina dos materiais, permitindo a detecção de mudanças estruturais e a identificação de compostos específicos, sendo particularmente útil na caracterização de matérias de carbono e para monitorar reações eletroquímicas em tempo real e entender os mecanismos de detecção (GÜNAYDIN *et al.*, 2010; KAKIHANA; OSADA, 2003).

Outras formas que podem ser utilizadas para caracterizar os materiais empregados em sensores são a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), que fornece informações sobre a composição elementar e os estados de oxidação dos elementos na superfície; a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que identifica grupos funcionais e ligações químicas; a Microscopia de Força Atômica (AFM), que permite a obtenção de imagens de alta resolução da superfície em escala nanométrica; e a Análise Termogravimétrica (TGA), utilizada para estudar a estabilidade térmica e a composição dos materiais.

4 Artigos

O artigo¹ revisa o uso do grafeno induzido por laser (LIG) na construção de sensores para agricultura de precisão, destacando sua importância crescente devido à demanda mundial por alimentos e à necessidade de práticas agrícolas mais eficientes e sustentáveis. O LIG é valorizado por sua simplicidade de fabricação, baixo custo e alta biocompatibilidade, além de oferecer uma grande área de superfície que pode ser aprimorada para aumentar a sensibilidade dos sensores.

A revisão abrange os avanços na síntese do LIG, os materiais precursores utilizados, e as aplicações desses sensores na agricultura. Os sensores eletroquímicos baseados em LIG têm se mostrado eficazes na detecção de íons metálicos, como alumínio, em solos agrícolas, oferecendo uma alternativa rápida e precisa para o monitoramento in situ. Além disso, o uso de precursores sustentáveis para a produção de LIG contribui para a redução de resíduos eletrônicos, alinhando-se com práticas ambientalmente amigáveis.

A metodologia do artigo envolveu uma revisão de literatura abrangente, utilizando bases de dados como Google Scholar e Scopus, focando em artigos publicados entre 2017 e 2024. A pesquisa destacou a versatilidade do LIG, que pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais precursores, incluindo polímeros sintéticos e biomassa natural, ampliando significativamente o escopo de materiais disponíveis para sua produção.

O artigo conclui que os sensores baseados em LIG representam um avanço significativo para a agricultura de precisão, promovendo práticas agrícolas mais eficientes e sustentáveis. A possibilidade de fabricar LIG a partir de polímeros naturais biodegradáveis adiciona uma dimensão de sustentabilidade, reduzindo o impacto ambiental e atendendo às crescentes demandas por tecnologias agrícolas mais ecológicas.

O artigo 2, intitulado "Direct-Detection of Glyphosate in Drinking Water Via a Scalable and Low-cost Laser-Induced Graphene Sensors". Resultante do Período Sanduíche realizado na University of Surrey através da bolsa CAPES-PRInt, foi submetido à revista *analytic process*. O artigo aborda o desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em grafeno induzido por laser (LIG) para a detecção

direta de glifosato em água potável, destacando a importância dessa tecnologia no contexto de segurança ambiental e saúde pública. O glifosato, um dos herbicidas mais utilizados globalmente, tem sido associado a preocupações ambientais e de saúde devido à sua persistência no ambiente e potencial carcinogênico. A detecção eficaz de glifosato é crucial, pois ele pode contaminar fontes de água potável, representando riscos à saúde humana.

O estudo destaca que os métodos tradicionais de detecção de glifosato, como cromatografia e espectrometria de massa, são caros e requerem equipamentos sofisticados, além de pessoal treinado. Em contraste, o sensor LIG desenvolvido oferece uma alternativa econômica e portátil, capaz de detectar glifosato com alta sensibilidade e seletividade, sem necessidade de modificações complexas na superfície do sensor. O sensor demonstrou limites de detecção e quantificação de $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, estando abaixo dos níveis máximos permitidos em legislações de países como Brasil e Estados Unidos.

A capacidade de produzir sensores LIG de forma escalável e com baixo custo, utilizando técnicas de escrita direta a laser em filmes de poliimida, torna essa tecnologia promissora para aplicações em campo, permitindo a triagem rápida de amostras de água contaminadas com glifosato. Assim, o desenvolvimento deste sensor representa um avanço significativo na monitorização ambiental, contribuindo para a proteção da saúde pública e promovendo práticas agrícolas mais sustentáveis.

4.1 Artigo 1

GRAFENO POR INDUÇÃO A LASER: PERCURSORES, LASERS E APLICAÇÕES EM SENSORES PARA AGRICULTURA DE PRECISÃO

BV LOPES¹, RDC BALBONI¹, GK MARON¹, NLV CARRENO¹

¹Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico
E-mail para contato: neftali@ufpel.edu.br

RESUMO

A agricultura de precisão tem se tornado essencial para atender à crescente demanda mundial por alimentos, focando no controle de qualidade e na eliminação de desperdícios. Nesse contexto, os sensores eletroquímicos emergem como ferramentas cruciais para diversos monitoramentos agrícolas. Um material que vem ganhando destaque na construção desses sensores é o grafeno induzido por laser (LIG). Este material é valorizado por sua fabricação simples, de baixo custo e alta biocompatibilidade, além de oferecer uma grande área de superfície que pode ser aumentada através de tratamentos específicos, melhorando a sensibilidade dos sensores. Este artigo de revisão aborda os avanços na síntese do LIG, os materiais precursores utilizados e as aplicações desses sensores na agricultura. Estudos recentes demonstram a eficácia dos sensores eletroquímicos baseados em LIG na detecção de íons metálicos, como o alumínio, em solos agrícolas, oferecendo uma alternativa rápida, precisa e economicamente viável para o monitoramento *in situ*. A utilização de precursores sustentáveis para a produção de LIG também abre caminho para aplicações ambientalmente amigáveis, contribuindo para a redução de resíduos eletrônicos. Em suma, os sensores eletroquímicos baseados em LIG representam um avanço significativo para a agricultura de precisão, promovendo práticas agrícolas mais eficientes e sustentáveis.

INTRODUÇÃO

A agricultura de precisão (AP) tem se consolidado como uma prática essencial para aumentar a eficiência e a sustentabilidade dos sistemas agrícolas globais. No Brasil, a adoção de tecnologias de AP começou no final dos anos 1990, inicialmente focada no reconhecimento e mapeamento da variabilidade espacial da produção agrícola, e ao longo do tempo cresceu significativamente em todos os campos (BOLFE *et al.*, 2020). A AP permite o manejo mais preciso dos recursos de produção, resultando em benefícios econômicos, sociais e ambientais (LOWENBERG-DEBOER; ERICKSON, 2019). No cenário brasileiro, a pesquisa em AP tem se

concentrado principalmente no manejo do solo e das plantas, com um aumento recente no uso de sensores proximais e ferramentas de suporte à decisão (CHERUBIN *et al.*, 2022).

Dentro dos sensores proximais, os sensores eletroquímicos tem se destacado, e podem ser definidos como dispositivos que medem a concentração de substâncias químicas através de reações eletroquímicas (KIM; LEE, 2022). Estes têm se mostrado particularmente úteis na agricultura de precisão, permitindo o monitoramento em tempo real da saúde das plantas, solos, água e ar (CHUGH *et al.*, 2021). Esses sensores são valorizados por sua portabilidade, alta precisão, fácil aplicação e baixo custo quando comparados às técnicas convencionais, como as cromatográficas, tornando-os ideais para aplicações em campo (CHUGH *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021).

O desenvolvimento de nanomateriais tem impulsionado significativamente o avanço dos sensores eletroquímicos (JEEVANANDAM *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2018). Nanomateriais como óxidos metálicos, nanopartículas de metais e grafeno têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades únicas, como alta área superficial e excelente condutividade elétrica (TYAGI *et al.*, 2020). Esses materiais melhoram a sensibilidade e a seletividade dos sensores, permitindo a detecção precisa de diversos analitos em ambientes agrícolas (AGHBOLAGH SHARIFI; PIRSA, 2020).

Dentre os materiais, o grafeno induzido por laser (*Laser Induced Graphene* - LIG) tem emergido como um nanomaterial promissor para a construção de sensores eletroquímicos (LAHCEN *et al.*, 2020). O LIG é produzido pela carbonização de filmes poliméricos sintéticos ou naturais através de um laser, resultando em uma estrutura de grafeno poroso com alta área superficial, excelente condutividade elétrica e capacidade de biocompatibilidade (MUZYKA; XU, 2022; YE *et al.*, 2018). A simplicidade do processo de fabricação e o baixo custo tornam o LIG uma opção atraente para aplicações em sensores e diversas áreas (LIN *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2021).

O LIG possui várias características que o tornam ideal para sensores eletroquímicos. Possui uma grande área de superfície que pode ser aumentada através de tratamentos específicos, e oferece alta sensibilidade e seletividade na detecção de analitos (JEONG *et al.*, 2022a; KIM; LEE, 2022). O potencial do LIG na

criação de sensores eletroquímicos avançados abre novas possibilidades para o manejo preciso dos recursos agrícolas, alinhando-se perfeitamente com os objetivos da agricultura de precisão de maximizar a produção enquanto minimiza o impacto ambiental.

METODOLOGIA

A metodologia aplicada consistiu em uma revisão de literatura em periódicos acadêmicos publicados entre os anos de 2017 e 2024, utilizando os buscadores Google Scholar e Scopus. Foram utilizadas três palavras-chave: “*Laser-induced Graphene, sensors e agriculture*”, juntamente com seus sinônimos. No Scopus, foram encontrados 19 artigos e no Google Scholar, 106 artigos. A seleção foi baseada na relevância das citações e, então, primeiramente foi feita a busca pelos materiais precursores do LIG, tipos de laser mais utilizados para a fabricação de sensores à base de LIG, morfologia do material e, por fim, um levantamento dos artigos que utilizam esse material com aplicação na agricultura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tipos de materiais precursores do LIG

O grafeno induzido por laser (LIG) emergiu como uma técnica versátil e promissora para criar estruturas de grafeno condutivo em diversos substratos. Inicialmente desenvolvido utilizando poliimida como material precursor, os pesquisadores desde então exploraram uma ampla gama de materiais alternativos para a formação de LIG (LIN *et al.*, 2014). Estes incluem tanto polímeros sintéticos quanto fontes derivadas de biomassa natural. De modo geral, os materiais precursores do Grafeno Induzido por Laser (LIG) devem apresentar características específicas para uma transformação eficiente. Primeiramente, é essencial que sejam abundantes em carbono, elemento fundamental na estrutura do grafeno. Além disso, a estabilidade térmica é crucial, permitindo que o material suporte as altas temperaturas geradas durante o processo de irradiação a laser sem se decompor completamente.

A presença de anéis aromáticos na estrutura molecular do precursor é uma característica que potencializa significativamente a transformação em LIG. No entanto, é importante ressaltar que, embora a presença de anéis aromáticos seja altamente favorável, não é um requisito absoluto para todos os materiais precursores. A pesquisa na área tem demonstrado que diversos tipos de biomassa e polímeros, mesmo sem estruturas aromáticas evidentes, têm sido utilizados com sucesso na produção de LIG. Esses materiais alternativos podem ser eficazes desde que atendam aos critérios principais de abundância de carbono e estabilidade térmica.

Esta versatilidade na seleção de precursores amplia significativamente o escopo de materiais que podem ser utilizados para a produção de LIG, incluindo uma variedade de fontes sustentáveis e economicamente viáveis. Tal flexibilidade não apenas enriquece o campo de pesquisa, mas também abre caminho para aplicações inovadoras em diversos setores tecnológicos.

A diversidade de materiais permite a produção de LIG com características específicas, adaptadas a diferentes aplicações. Entre os polímeros sintéticos, a polietersulfona (PES) tem sido utilizada com sucesso 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 LOGUERCIO *et al.*, 2022; HAWES *et al.*, 2019). Nesse contexto, a poliimida permanece como o polímero sintético mais utilizado sendo utilizado para diversas finalidades (LIU *et al.*, 2023; OLIVEIRA *et al.*, 2022; ROSSATO *et al.*, 2022).

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), celulose (BUTLER *et al.*, 2023), casca de coco, casca de batata, pão (CHYAN *et al.*, 2018), madeira (DREIMOL *et al.*, 2022; YE *et al.*, 2017), cortiça (VAUGHAN *et al.*, 2023), e outros resíduos.

A lignina, um componente principal das paredes celulares das plantas e subproduto da indústria de papel e celulose, quando convertida em LIG, tem potencial

de aplicações em supercapacitores e sensores. Este material abundante e renovável torna-se uma escolha sustentável para a produção de LIG (MENG *et al.*, 2022; YE *et al.*, 2017). Yang et al. (2023) exploraram o uso de LIG derivado de lignina para criar um sensor de deformação ultrasensível, demonstrando o potencial desse material para aplicações em dispositivos vestíveis.

A celulose, outro biopolímero abundante, também foi usada para produzir sensores e biossensores à base de LIG (BUTLER *et al.*, 2023). Bressi et al. (2023) desenvolveram um sensor eletroquímico para detecção de dopamina utilizando LIG sintetizado a partir de um filme composto por lignina kraft e nanofibras de celulose (BRESSI *et al.*, 2023).

Resíduos de casca de coco, pão e casca de batata demonstraram excelente condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas quando convertidos em LIG (CHYAN *et al.*, 2018). Em um estudo notável, passas de uva Corinto secas foram transformadas em grafeno turbostrático de alta qualidade usando irradiação a laser (ATHANASIOU *et al.*, 2021).

A madeira, como material lignocelulósico, tem sido estudada para aplicações em supercapacitores e sensores (DREIMOL *et al.*, 2022; YE *et al.*, 2017). Embora a madeira possa produzir LIG de boa qualidade, sua heterogeneidade pode prejudicar a reprodutibilidade de sensores eletroquímicos (YE *et al.*, 2017). Segundo Dreimol et al. (2022) essa problemática foi contornada utilizando uma tinta à base de ácido tânico e ferro sobre a superfície da madeira, resultando em estruturas de grafeno altamente condutivas e homogêneas após tratamento com laser de CO₂.

A utilização de resíduos agrícolas, florestais e alimentares como precursores para LIG representa um avanço significativo em direção a tecnologias mais ecológicas e economicamente viáveis. A diversidade de aplicações - desde supercapacitores até sensores vestíveis - evidencia o amplo potencial do LIG derivado de biomassa na revolução dos dispositivos eletrônicos flexíveis e biossensores passíveis de aplicação na agricultura de precisão.

Técnicas de produção e lasers

Existem diferentes técnicas para a produção de Grafeno Induzido por Laser (LIG), sendo as mais comuns a Direct Laser Writing (DLW) e o Laser Scribing (LS) e ambas são amplamente utilizadas para criar dispositivos eletrônicos à base de LIG (PINHEIRO *et al.*, 2024). Os lasers de dióxido de carbono (CO₂) são comumente utilizados devido à sua capacidade de fornecer energia contínua de forma eficiente para processos de corte, gravação e tratamento de materiais, sendo amplamente utilizados na indústria por serem economicamente viáveis (JIAO *et al.*, 2019; PEDRO *et al.*, 2022). Os lasers de diodo, operam com pulsos, são uma fonte de laser compacta e versátil, também aplicados em uma variedade de aplicações e semelhantes aos lasers de CO₂ apesar de terem menor potência, trabalhando na faixa de 2 a 5 W, são eficazes para a gravação de dispositivos à base de LIG (THAWEESKULCHAI; SCHULTE, 2022).

Outros tipos de laser menos abordados na literatura para a formação de LIG incluem os lasers de femtossegundo, que emitem pulsos extremamente curtos na escala de femtossegundos, permitindo um controle preciso e mínimo de danos térmicos durante o processamento do grafeno. Os lasers de ítrio-alumínio-granada de 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).

A seleção do laser apropriado para a fabricação de LIG é um processo crítico que depende de múltiplos fatores, incluindo as propriedades desejadas do material final, a aplicação específica e os requisitos do processo de fabricação. Cada tipo de laser, seja CO₂, diodo, femtossegundo, Nd:YAG ou excímero, possui características únicas que influenciam diretamente o resultado da síntese do grafeno. O comprimento de onda do laser é um parâmetro particularmente importante, com lasers UV produzindo efeitos fotoquímicos significativos, enquanto lasers IR, como os de CO₂, oferecem alta energia a custos relativamente baixos. Esta diversidade de opções permite aos pesquisadores e fabricantes otimizar o processo de produção de LIG para atender às necessidades específicas de cada aplicação, equilibrando fatores como qualidade do grafeno, eficiência energética e viabilidade econômica.

Características químicas, morfológicas e estruturais do LIG

Nesse tópico abordaremos o LIG formado a partir dos substratos de poliimida com laser contínuo de CO₂, pois são os mais utilizados nas pesquisas científicas relacionadas com sensores eletroquímicos. Usualmente, abordam-se três técnicas de caracterização nos trabalhos. Focaremos em dois métodos de microscopia: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), além da técnica de Espectroscopia Raman. Através da MEV, geralmente é observada uma estrutura tipo espuma, com poros distribuídos uniformemente, o que beneficia a aplicação em sensores devido à alta área de superfície específica (ABDULHAFEZ *et al.*, 2021; GERARDO *et al.*, 2024; OLIVEIRA *et al.*, 2022; ROSSATO *et al.*, 2022; YU *et al.*, 2023). Além disso, a variação dos parâmetros do laser, como potência, velocidade de varredura e distanciamento focal, pode modificar significativamente a morfologia superficial do LIG, permitindo a otimização de suas propriedades para diferentes aplicações. No estudo realizado por (ABDULHAFEZ *et al.*, 2021), foi demonstrado que a otimização dos parâmetros do laser, incluindo a distância focal, é crucial para controlar a qualidade e as propriedades do LIG produzido, com os dados sendo cruzados com os obtidos através da espectroscopia Raman. (CHU *et al.*, 2023) Observou-se que conforme a potência do laser aumenta, ocorre também uma maior degradação e alteração na morfologia da superfície do material, ou seja, maiores energias introduzem mais deformações e possíveis modificações estruturais na superfície do material.

Os principais picos característicos observados na espectroscopia Raman do material LIG são a Banda D, localizada em torno de 1350 cm⁻¹, associada a defeitos e desordem na estrutura do grafeno, e a Banda G, que aparece em aproximadamente 1580-1600 cm⁻¹, característica de materiais gráfiticos e relacionada às vibrações no plano de átomos de carbono sp² (ABDULHAFEZ *et al.*, 2021; GERARDO *et al.*, 2024; LAN *et al.*, 2020; TSENG *et al.*, 2023; YU *et al.*, 2023). Em alguns casos, a Banda 2D pode aparecer, e geralmente é observada em torno de 2700 cm⁻¹. Essa banda de segunda ordem pode fornecer informações sobre o número de camadas e a qualidade do grafeno, com base na sua intensidade e forma (ABDULHAFEZ *et al.*, 2021; STANFORD *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017). A presença e intensidade relativa dessas bandas, especialmente a razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG), fornecem informações importantes sobre a qualidade do grafeno produzido, o grau de desordem estrutural e a presença de defeitos. Uma razão mais baixa

geralmente indica uma melhor qualidade do grafeno com menos defeitos (MUZYKA; XU, 2022).

Uma visão geral das análises de MET no LIG demonstra flocos de carbono. Nas magnificações mais baixas, podem ser observadas regiões com padrões de cristalização com padrões hexagonais (D'AMORA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017). Outros trabalhos mostram tanto a cristalização referente ao grafeno, com franjas com distanciamento entre elas de 0,34 nm, característicos do empilhamento do grafeno, quanto deformações curvilíneas nas camadas de carbono que lembram fragmentos de fulerenos, indicando um processo de grafitação incompleto e resultando em desordem e imperfeições (JOHNS *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017).

Métodos de modificação dos sensores e biossensores de LIG

Os sensores e biossensores eletroquímicos baseados em LIG podem ser aprimorados por diversas técnicas para otimizar seu desempenho. A técnica mais comum é o drop-casting, que consiste na deposição de uma solução contendo o material modificador diretamente na superfície do eletrodo LIG, seguida pela evaporação do solvente (GIANCARLA *et al.*, 2024; KALIYARAJ SELVA KUMAR *et al.*, 2020; ROSSATO *et al.*, 2022; TSENG *et al.*, 2023). Uma característica importante do LIG é sua hidrofiliabilidade, que pode ser controlada durante o processo de fabricação (NASSER *et al.*, 2020). Li *et al.*, (2017) demonstraram que o LIG pode variar de superhidrofílico a superhidrofóbico dependendo da atmosfera de fabricação.

A secagem na superfície dos sensores LIG após o drop-casting é um processo crucial que influencia a morfologia e distribuição do material depositado (KALIYARAJ SELVA KUMAR *et al.*, 2020). Para minimizar este efeito, técnicas como secagem controlada ou uso de aditivos na solução de drop-casting podem ser empregadas. Na biofuncionalização, o drop-casting é utilizado tanto para a imobilização de ancoradores quanto para a adição de biomoléculas como enzimas, anticorpos ou aptâmeros (JOHNSON *et al.*, 2022; LAHCEN *et al.*, 2020; MENG *et al.*, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2022; VANEGAS *et al.*, 2018).

Outra técnica relevante é a eletrodeposição, que envolve a deposição controlada de uma fina camada de material, geralmente metálico, sobre a superfície do sensor através da aplicação de um potencial fixo ou variado (ADIRAJU *et al.*, 2024;

CAO *et al.*, 2023; HAN *et al.*, 2022; HUI *et al.*, 2019). Essas técnicas de modificação permitem ajustar as propriedades físicas, químicas e eletroquímicas do LIG, aperfeiçoando seu desempenho.

Aplicação do LIG em sensores para agricultura

Sensores eletroquímicos baseados em grafeno induzido por laser (LIG) emergiram como ferramentas promissoras para diversas aplicações agrícolas, abrangendo análise do solo, monitoramento de plantas e detecção de pesticidas. Estes sensores se destacam por suas vantagens, incluindo alta sensibilidade, resposta rápida e potencial para medições *in situ*.

Os sensores baseados em LIG demonstraram notável potencial na análise do solo, destacando sua capacidade de detectar e monitorar diversos parâmetros relevantes. REYES-LOAIZA *et al.* (2024) desenvolveram um sensor de LIG modificado com bismuto para a detecção quantitativa de íons de alumínio (Al^{3+}) em extratos de solo. Da mesma forma, GARLAND *et al.* (2018) criaram um sensor modificado com uma membrana seletiva de íons de nitrogênio para monitorar a disponibilidade de nitrogênio diretamente aplicável no solo. Em outro estudo, foi desenvolvido um sensor multi-parâmetro baseado em grafeno induzido a laser, dopado com óxido de vanádio (VOX), projetado especificamente para monitorar a perda de nitrogênio e temperatura no solo (YANG *et al.*, 2023)

No monitoramento da saúde das plantas os trabalhos a com sensores a base de LIG fornecerem métodos não invasivos e altamente precisos para medir parâmetros cruciais como transpiração, níveis de estresse e crescimento.

LAN *et al.*, (2020) desenvolveram sensores de umidade flexíveis baseados em grafeno induzido por laser para rastrear em tempo real a transpiração das plantas. PERDOMO *et al.*, (2024) criaram um sensor de grafeno induzido a laser para monitorar níveis de ácido salicílico em abacateiros sob estresse hídrico e salino, utilizando iontoforese reversa para detecção não destrutiva. O estudo de ZHANG *et al.*, (2024) apresenta sensores vestíveis 3D inspirados em origami, que oferecem alta elasticidade e respirabilidade, permitindo o monitoramento *in situ* de informações fisiológicas e microambientais das plantas sem interferir em seu crescimento. Estas

tecnologias abrem caminho para novas pesquisas em plantas e na interface planta-ambiente, impulsionando o desenvolvimento da agricultura inteligente.

Sensores baseados em grafeno induzido a laser (LIG) têm demonstrado grande potencial na detecção de poluentes emergentes, como metais pesados e agrotóxicos. Pesquisadores desenvolveram sensores para diversos contaminantes, incluindo carbendazim e glifosato em amostras de água e resíduos agrícolas (JOHNSON *et al.*, 2022; WANG, L. *et al.*, 2023). Sensores de LIG para multimetais como cádmio e chumbo em água potável (CHU *et al.*, 2023; JEONG *et al.*, 2022b). SAIN *et al.*, (2022) um sensor para detecção do herbicida paraquat em água. Além disso, ZHANG *et al.*, (2023) desenvolveram um sensor eletroquímico flexível para detecção do pesticida organofosforado clorpirifós, utilizando tecnologia de LIG e nanopartículas de óxido de cério (CeO_2). WANG *et al.*, (2024) desenvolveram uma plataforma eletroquímica inovadora utilizando LIG e nanosheets de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ para a detecção rápida e sensível do pesticida benomyl. (JARED *et al.*, 2024) apresentaram um sistema inovador de monitoramento de pesticidas, utilizando um patch biomimético inspirado na folha de samambaia, feito de LIG, que coleta sprays de pesticidas de forma eficiente, com uma capacidade de coleta de água 11 vezes maior que a de uma folha natural. Este sistema inclui um biossensor que detecta glifosato.

O monitoramento ambiental por meio de sensores, especialmente aqueles baseados em grafeno induzido a laser (LIG), é crucial para a detecção precoce e precisa de contaminantes em diversos ambientes. Essa tecnologia permite respostas rápidas a ameaças ambientais, protegendo a saúde pública e promovendo práticas agrícolas sustentáveis. A versatilidade e abrangência desses sensores oferecem soluções inovadoras para desafios complexos no setor ambiental e agrícola, ampliando nossa capacidade de monitorar e mitigar os impactos de poluentes emergentes.

CONCLUSÃO

Em conclusão, os sensores eletroquímicos baseados em grafeno induzido por laser (LIG) representam uma inovação promissora para a agricultura de precisão no Brasil, alinhando-se perfeitamente com os objetivos de aumentar a eficiência e

sustentabilidade dos sistemas agrícolas. A versatilidade do LIG na detecção de diversos analitos, desde íons metálicos e agrotóxicos no solo até o monitoramento da saúde das plantas e qualidade da água, oferece um potencial significativo para otimizar o manejo de recursos agrícolas.

A possibilidade de fabricar LIG a partir de polímeros naturais biodegradáveis, como lignina e celulose, adiciona uma dimensão de sustentabilidade a esses sensores. Isso não apenas reduz o impacto ambiental, mas também se alinha com as crescentes demandas por tecnologias agrícolas mais ecológicas. A biocompatibilidade do LIG permite ainda a incorporação de moléculas biológicas e nanopartículas, ampliando suas capacidades de detecção e especificidade.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Código Financeiro 001 / número do processo: 88887.310585/2018-0), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (EDITAL FAPERGS 07/2021 - PROGRAMA PESQUISADOR GAÚCHO – PqG 21/2551-0002237-0), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq número 407686/2022-3).

REFERÊNCIAS

ABDULHAFEZ, M.; TOMARAEI, G. N.; BEDEWY, M. Fluence-Dependent Morphological Transitions in Laser-Induced Graphene Electrodes on Polyimide Substrates for Flexible Devices. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 2973–2986, 2021.

ADIRAJU, A.; JALASUTRAM, A.; WANG, J.; TEGENKAMP, C.; KANOUN, O. Electrodeposited Silver Dendrites on Laser-Induced Graphene for Electrochemical Detection of Nitrate with Tunable Sensor Properties. **Advanced Materials Interfaces**, [s. l.], 2024.

AGHBOLAGH SHARIFI, K.; PIRSA, S. Chemical Review and Letters Electrochemical sensors; Types and applications in the food industry. **Chem Rev Lett**, [s. l.], v. 3, p. 192–201, 2020.

ATHANASIOU, M.; SAMARTZIS, N.; SYGELLOU, L.; DRACOPOULOS, V.; IOANNIDES, T.; YANNOPOULOS, S. N. High-quality laser-assisted biomass-based turbostratic graphene for high-performance supercapacitors. **Carbon**, [s. l.], v. 172, p. 750–761, 2021.

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**, [s. l.], v. 11, n. 1, 2020.

BOLFE, É. L.; JORGE, L. A. de C.; SANCHES, I. D.; JÚNIOR, A. L.; COSTA, C. C. da; VICTORIA, D. de C.; INAMASU, R. Y.; GREGO, C. R.; FERREIRA, V. R.; RAMIREZ, A. R. Precision and digital agriculture: Adoption of technologies and perception of Brazilian farmers. **Agriculture (Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 1–16, 2020.

BRESSI, A. C.; DALLINGER, A.; STEKSOVA, Y.; GRECO, F. **Bioderived Laser-Induced Graphene for Sensors and Supercapacitors**. [S. l.]: American Chemical Society, 2023.

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**, [s. l.], v. 378, 2023.

CAO, R.; ZHANG, J.; WANG, D.; SUN, F.; LI, N.; LI, J. Electrodeposition cobalt sulfide nanosheet on laser-induced graphene as capacitive deionization electrodes for uranium adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 461, 2023.

CHERUBIN, M. R.; DAMIAN, J. M.; TAVARES, T. R.; TREVISAN, R. G.; COLAÇO, A. F.; EITELWEIN, M. T.; MARTELLO, M.; INAMASU, R. Y.; PIAS, O. H. de C.; MOLIN, J. P. **Precision Agriculture in Brazil: The Trajectory of 25 Years of Scientific Research**. [S. l.]: MDPI, 2022.

CHU, G.; ZHANG, Y.; ZHOU, Z.; ZENG, W.; CHEN, D.; YU, S.; WANG, J.; GUO, Y.; SUN, X.; LI, M. Rapid CO₂-laser scribing fabrication of an electrochemical sensor for the direct detection of Pb²⁺ and Cd²⁺. **Nano Research**, [s. l.], v. 16, n. 5, p. 7671–7681, 2023.

CHUGH, B.; THAKUR, S.; SINGH, A. K.; JOANY, R. M.; RAJENDRAN, S.; NGUYEN, T. A. Electrochemical sensors for agricultural application. *Em: NANOSENSORS FOR SMART AGRICULTURE*. [S. l.]: Elsevier, 2021. p. 147–164.

CHYAN, Y.; YE, R.; LI, Y.; SINGH, S. P.; ARNUSCH, C. J.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. **ACS Nano**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 2176–2183, 2018.

D'AMORA, M.; LAMBERTI, A.; FONTANA, M.; GIORDANI, S. Toxicity assessment of laser-induced graphene by zebrafish during development. **Journal of Physics: Materials**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 034008, 2020.

DREIMOL, C. H.; GUO, H.; RITTER, M.; KEPLINGER, T.; DING, Y.; GÜNTHER, R.; POLONI, E.; BURGERT, I.; PANZARASA, G. Sustainable wood electronics by iron-catalyzed laser-induced graphitization for large-scale applications. **Nature Communications**, [s. l.], v. 13, n. 1, 2022.

FERNANDES LOGUERCIO, L.; THESING, A.; DA SILVEIRA NOREMBERG, B.; VASCONCELLOS LOPES, B.; KURZ MARON, G.; MACHADO, G.; POPE, M. A.; LENIN VILLARREAL CARRENO, N. Direct Laser Writing of Poly(furfuryl Alcohol)/Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 9, n. 17, 2022.

GARLAND, N. T.; MCLAMORE, E. S.; CAVALLARO, N. D.; MENDIVELSO-PEREZ, D.; SMITH, E. A.; JING, D.; CLAUSSEN, J. C. Flexible Laser-Induced Graphene for Nitrogen Sensing in Soil. research-article. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 45, p. 39124–39133, 2018.

GERARDO, D.; HOUEIX, Y.; ROMERO, F. J.; MORAILA, C. L.; BLASCO-PASCUAL, I.; PÉREZ-CADENAS, M.; MORALES, D. P.; RODRIGUEZ, N.; SALINAS-CASTILLO, A. Optimization of dry laser-induced graphene (LIG) electrodes for electrocardiography (ECG) signals monitoring. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 130, n. 3, 2024.

GIANCARLA, A.; ZANONI, C.; MERLI, D.; MAGNAGHI, L. R.; BIESUZ, R. A new cysteamine-copper chemically modified screen-printed gold electrode for glyphosate determination. **Talanta**, [s. l.], v. 269, 2024.

HAN, J. H.; HYUN PARK, S.; KIM, S.; JUNGHO PAK, J. A performance improvement of enzyme-based electrochemical lactate sensor fabricated by electroplating novel PdCu mediator on a laser induced graphene electrode. **Bioelectrochemistry**, [s. l.], v. 148, 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**, [s. l.], v. 2, n. 10, p. 6312–6324, 2019.

HUI, X.; XUAN, X.; KIM, J.; PARK, J. Y. A highly flexible and selective dopamine sensor based on Pt-Au nanoparticle-modified laser-induced graphene. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 328, 2019.

JARED, N. M.; JOHNSON, Z. T.; POLA, C. C.; BEZ, K. K.; BEZ, K.; HOOE, S. L.; BREGER, J. C.; SMITH, E. A.; MEDINTZ, I. L.; NEIHART, N. M.; CLAUSSEN, J. C. Biomimetic laser-induced graphene fern leaf and enzymatic biosensor for pesticide spray collection and monitoring. **Nanoscale Horizons**, [s. l.], 2024.

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.

JEONG, S. E.; KIM, S.; HAN, J. H.; PAK, J. J. Simple laser-induced graphene fiber electrode fabrication for high-performance heavy-metal sensing. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 172, 2022a.

JEONG, S. E.; KIM, S.; HAN, J. H.; PAK, J. J. Simple laser-induced graphene fiber electrode fabrication for high-performance heavy-metal sensing. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 172, 2022b.

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**, [s. l.], v. 9, n. 1, 2019.

JOHNS, S.; HE, L.; BUSTILLO, K.; WINDES, W. E.; UBIC, R.; KARTHIK, C. Fullerene-like defects in high-temperature neutron-irradiated nuclear graphite. **Carbon**, [s. l.], v. 166, p. 113–122, 2020.

JOHNSON, Z. T.; JARED, N.; PETERSON, J. K.; LI, J.; SMITH, E. A.; WALPER, S. A.; HOOE, S. L.; BREGER, J. C.; MEDINTZ, I. L.; GOMES, C.; CLAUSSEN, J. C. Enzymatic Laser-Induced Graphene Biosensor for Electrochemical Sensing of the Herbicide Glyphosate. **Global Challenges**, [s. l.], v. 6, n. 9, 2022.

KALIYARAJ SELVA KUMAR, A.; ZHANG, Y.; LI, D.; COMPTON, R. G. **A mini-review: How reliable is the drop casting technique?**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020.

KIM, M. Y.; LEE, K. H. **Electrochemical Sensors for Sustainable Precision Agriculture—A Review**. [S. l.]: Frontiers Media S.A., 2022.

LAHCEN, A. A.; RAUF, S.; BEDUK, T.; DURMUS, C.; ALJEDAIBI, A.; TIMUR, S.; ALSHAREEF, H. N.; AMINE, A.; WOLFBEIS, O. S.; SALAMA, K. N. **Electrochemical sensors and biosensors using laser-derived graphene: A comprehensive review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

LAN, L.; LE, X.; DONG, H.; XIE, J.; YING, Y.; PING, J. One-step and large-scale fabrication of flexible and wearable humidity sensor based on laser-induced graphene for real-time tracking of plant transpiration at bio-interface. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 165, n. March, p. 112360, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112360>.

LI, G. Direct laser writing of graphene electrodes. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 127, n. 1, 2020.

LI, Y.; LUONG, D. X.; ZHANG, J.; TARKUNDE, Y. R.; KITTRELL, C.; SARGUNARAJ, F.; JI, Y.; ARNUSCH, C. J.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene in Controlled Atmospheres: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 27, 2017.

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**, [s. l.], v. 5, p. 1–8, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms6714>.

LIU, X.; HUANG, L.; QIAN, K. **Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors: Mechanism, Preparation, and Application in Biomedicine**. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc, 2021.

LIU, X.; ZHANG, F.; ZHANG, Q.; WAN, Z.; CHEN, X. **Laser-scribed graphene for sensors: preparation, modification, applications, and future prospects**. [S. l.]: Ji Hua Laboratory, 2023.

LOWENBERG-DEBOER, J.; ERICKSON, B. **Setting the record straight on precision agriculture adoption**. [S. l.]: American Society of Agronomy, 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**, [s. l.], v. 218, 2022.

MUZYKA, K.; XU, G. **Laser-induced Graphene in Facts, Numbers, and Notes in View of Electroanalytical Applications: A Review**. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc, 2022.

NASSER, J.; LIN, J.; ZHANG, L.; SODANO, H. A. Laser induced graphene printing of spatially controlled super-hydrophobic/hydrophilic surfaces. **Carbon**, [s. l.], v. 162, p. 570–578, 2020.

OLIVEIRA, M. E.; LOPES, B. V.; ROSSATO, J. H. H.; MARON, G. K.; GALLO, B. B.; LA ROSA, A. B.; BALBONI, R. D. C.; ALVES, M. L. F.; FERREIRA, M. R. A.; DA SILVA PINTO, L.; CONCEIÇÃO, F. R.; PIVA, E.; DE PEREIRA, C. M. P.; ESCOTE, M. T.; CARREÑO, N. L. V. Electrochemical Biosensor Based on Laser-Induced Graphene for COVID-19 Diagnosing: Rapid and Low-Cost Detection of SARS-CoV-2 Biomarker Antibodies. **Surfaces**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 187–201, 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**. [S. l.]: American Institute of Physics Inc., 2022.

PERDOMO, S. A.; VALENCIA, D. P.; VELEZ, G. E.; JARAMILLO-BOTERO, A. Advancing abiotic stress monitoring in plants with a wearable non-destructive real-time salicylic acid laser-induced-graphene sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 255, 2024.

PINHEIRO, T.; MORAIS, M.; SILVESTRE, S.; CARLOS, E.; COELHO, J.; ALMEIDA, H. V.; BARQUINHA, P.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R. **Direct Laser Writing: From Materials Synthesis and Conversion to Electronic Device Processing**. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc, 2024.

REYES-LOAIZA, V.; DE LA ROCHE, J.; HERNANDEZ-RENJIFO, E.; IDÁRRAGA, O.; DA SILVA, M.; VALENCIA, D. P.; GHNEIM-HERRERA, T.; JARAMILLO-BOTERO, A. Laser-induced graphene electrochemical sensor for quantitative detection of phytotoxic aluminum ions (Al^{3+}) in soils extracts. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 14, n. 1, 2024.

ROSSATO, J. H. H.; OLIVEIRA, M. E.; LOPES, B. V.; GALLO, B. B.; LA ROSA, A. B.; PIVA, E.; BARBA, D.; ROSEI, F.; CARREÑO, N. L. V.; ESCOTE, M. T. A Flexible Electrochemical Biosensor Based on $NdNiO_3$ Nanotubes for Ascorbic Acid Detection. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 3394–3405, 2022.

SAIN, S.; ROY, S.; MATHUR, A.; RAJESH, V. M.; BANERJEE, D.; SARKAR, B.; ROY, S. S. Electrochemical Sensors Based on Flexible Laser-Induced Graphene for the Detection of Paraquat in Water. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 17516–17525, 2022.

STANFORD, M. G.; YANG, K.; CHYAN, Y.; KITTRELL, C.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene for Flexible and Embeddable Gas Sensors. **ACS Nano**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 3474–3482, 2019.

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**, [s. l.], v. 6, n. 19, p. 17802–17813, 2023.

THAWEESKULCHAI, T.; SCHULTE, A. micromachines Diode Laser and Polyimide Tape Enables Cheap and Fast Fabrication of Flexible Microfluidic Sensing Devices. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/mi>.

TSENG, S. F.; CHEN, P. S.; HSU, S. H.; HSIAO, W. T.; PENG, W. J. Investigation of fiber laser-induced porous graphene electrodes in controlled atmospheres for ZnO nanorod-based NO₂ gas sensors. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 620, 2023.

TYAGI, D.; WANG, H.; HUANG, W.; HU, L.; TANG, Y.; GUO, Z.; OUYANG, Z.; ZHANG, H. Recent advances in two-dimensional-material-based sensing technology toward health and environmental monitoring applications. **Nanoscale**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 3535–3559, 2020.

VANEGAS, D. C.; PATIÑO, L.; MENDEZ, C.; DE OLIVEIRA, D. A.; TORRES, A. M.; GOMES, C. L.; MCLAMORE, E. S. Laser scribed graphene biosensor for detection of biogenic amines in food samples using locally sourced materials. **Biosensors**, [s. l.], v. 8, n. 2, 2018.

VAUGHAN, E.; SANTILLO, C.; SETTI, M.; LARRIGY, C.; QUINN, A. J.; GENTILE, G.; LAVORGNA, M.; IACOPINO, D. Sustainable Laser-Induced Graphene Electrochemical Sensors from Natural Cork for Sensitive Tyrosine Detection. **Advanced Sensor Research**, [s. l.], v. 2, n. 12, 2023.

WANG, L.; LI, M.; LI, B.; WANG, M.; ZHAO, H.; ZHAO, F. Electrochemical Sensor Based on Laser-Induced Graphene for Carbendazim Detection in Water. **Foods**, [s. l.], v. 12, n. 12, 2023.

WANG, Z.; LIU, M.; SHI, S.; ZHOU, X.; WU, C.; WU, K. Ti3C2Tx/laser-induced graphene-based micro-droplet electrochemical sensing platform for rapid and sensitive detection of benomyl. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1304, 2024.

WANG, F.; WANG, K.; DONG, X.; MEI, X.; ZHAI, Z.; ZHENG, B.; LV, J.; DUAN, W.; WANG, W. Formation of hierarchical porous graphene films with defects using a nanosecond laser on polyimide sheet. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 419, p. 893–900, 2017.

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**, [s. l.], v. 375, 2023.

WANG, F.; WANG, K.; ZHENG, B.; DONG, X.; MEI, X.; LV, J.; DUAN, W.; WANG, W. Laser-induced graphene: preparation, functionalization and applications. **Materials Technology**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 340–356, 2018.

YANG, L.; YAN, J.; MENG, C.; DUTTA, A.; CHEN, X.; XUE, Y.; NIU, G.; WANG, Y.; DU, S.; ZHOU, P.; ZHANG, C.; GUO, S.; CHENG, H. Vanadium Oxide-Doped Laser-Induced Graphene Multi-Parameter Sensor to Decouple Soil Nitrogen Loss and Temperature. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 35, n. 14, 2023.

YE, R.; CHYAN, Y.; ZHANG, J.; LI, Y.; HAN, X.; KITTRELL, C.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene Formation on Wood. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 37, 2017.

YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene. research-article. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 1609–1620, 2018.

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**, [s. l.], v. 32, n. 15, 2020.

YU, H.; GAI, M.; LIU, L.; CHEN, F.; BIAN, J.; HUANG, Y. **Laser-induced direct graphene patterning: from formation mechanism to flexible applications**. [S. l.]: OAE Publishing Inc., 2023.

ZHANG, C.; KONG, J.; WANG, Z.; TU, C.; LI, Y.; WU, D.; SONG, H.; ZHAO, W.; FENG, S.; GUAN, Z.; DING, B.; CHEN, F. Origami-inspired highly stretchable and breathable 3D wearable sensors for in-situ and online monitoring of plant growth and microclimate. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 259, p. 116379, 2024.

ZHANG, W.; SUN, Q.; ZHANG, X.; YUAN, W.; WU, J. A Laser-Induced Graphene-Based Sensor Modified with CeO₂ for Determination of Organophosphorus Pesticides with Improved Performance. **Sensors**, [s. l.], v. 23, n. 23, 2023.

ZHU, J.; HUANG, X.; SONG, W. **Physical and Chemical Sensors on the Basis of Laser-Induced Graphene: Mechanisms, Applications, and Perspectives**. [S. l.]: American Chemical Society, 2021.

4.2 Artigo 2

Direct-Detection of Glyphosate in Drinking Water Via a Scalable and Low-cost Laser-Induced Graphene Sensors

*Bruno Vasconcellos Lopes^a, Guilherme Kurz Maron^a, Mateus G. Masteghin^b, Raphael Dorneles Caldeira Balboni^a, S. Ravi P. Silva^b, Neftali Lenin Villarreal Carreno^{*a}*

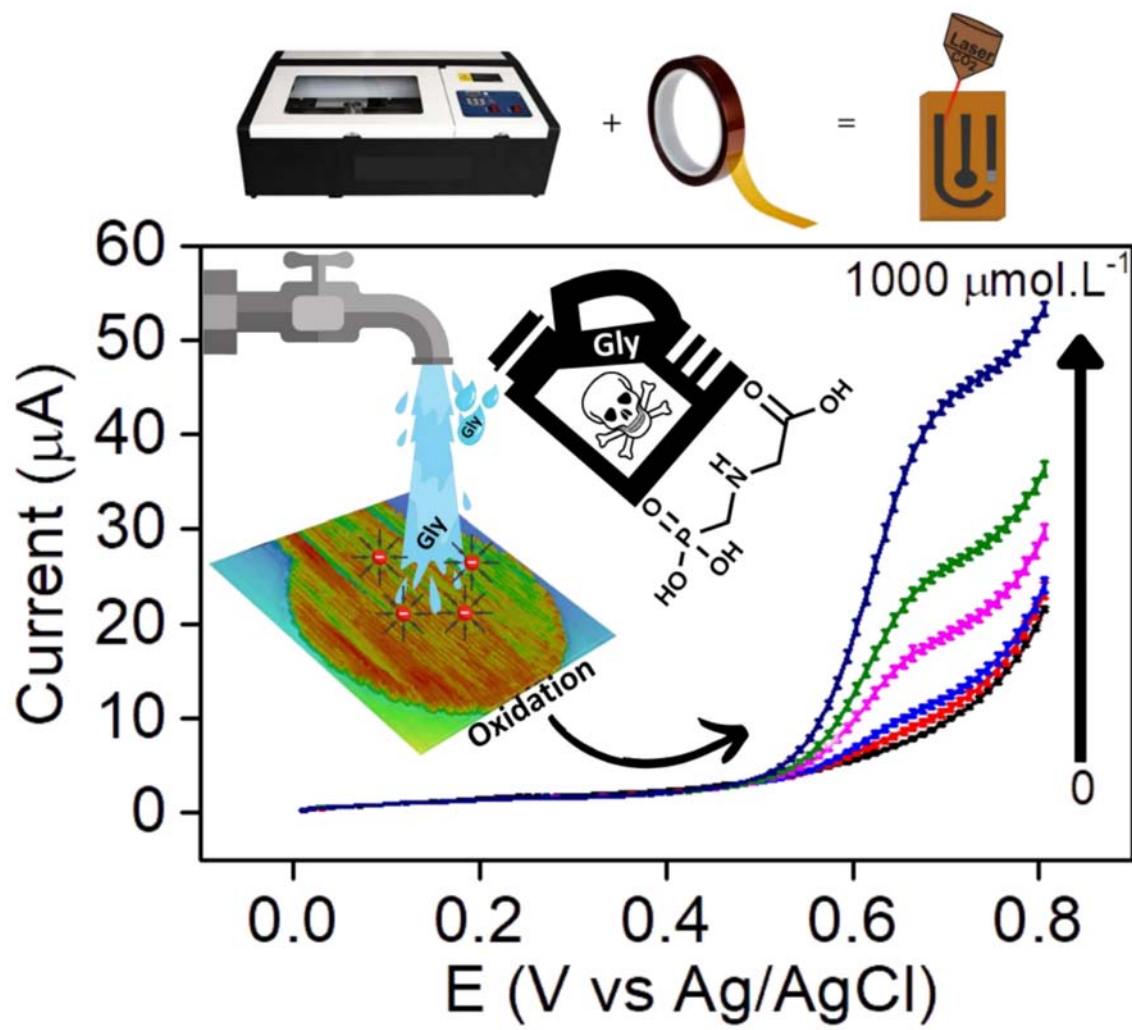
^a Graduate Program in Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-000 Pelotas, Rio Grande do Sul, Brazil

^b Advanced Technology Institute, University of Surrey, Guildford GU2 7XH, United Kingdom

Corresponding author: Carreno, N. L. V. (e-mail: neftali@ufpel.edu.br)

Abstract.

The use of pesticides has significantly increased and proliferated following the technological advancements established by the green revolution, aimed at boosting agricultural productivity. The extensive use of man-made chemicals for fertilizer and pesticides has consequently led to large-scale application, which has led to a number of environmental and human health problems. This study has helped to develop a "Laser-induced graphene" (LIG) sensor for the detection of the most widely used herbicide in the world, Glyphosate. The electrochemical sensor produced is based on a three-dimensional porous and fibrous structure with nanosheets, which is scalable for manufacture. The study was conducted utilising a linear voltammetry technique demonstrates the potential to identify glyphosate with good sensitivity. The sensor exhibited detection and quantification limits of $2.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $9.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, and showed good selectivity without significant interference from other elements. The sensor presents advantages suitable for scaled production, with case studies in screening of glyphosate-contaminated samples.



Keywords: Laser-inducer graphene, electrochemical sensor, Glyphosate, herbicide.

1. Introduction

The Green Revolution, with its technological advancements aimed at increasing agricultural production in response to rapid population growth, significantly boosted the use of pesticides in modern agriculture. (HAMDAN *et al.*, 2022). Pesticides are chemical to manage, mitigate, eradicate, and eliminate pathogenic substance in plantations and, therefore, enhance crop yields (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016). Amongst the commercially available pesticides, glyphosate (Gly) is the most used worldwide both in terms of volume and land area covered (BOMBARDI, 2017). The Gly (N-(phosphonomethyl)glycine) is an organophosphorus herbicide capable of eliminating crop competitors via the inhibition of the enzyme 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (EPSPS) (PORTIER, 2020). This enzyme holds a pivotal role in the shikimic acid metabolic pathway across various organisms such as plants, fungi, and bacteria (SINGH *et al.*, 2023). Consequently, glyphosate-resistant plants can thrive due to increased availability of nutrients, light, and water resources, stemming from reduced competition. Despite the positive impact of Gly on the agricultural yield, its widespread use and persistence in the environment have led to water and soil contamination, thereby resulting in significant threats to human health. The International Agency for Research on Cancer (WHO, 2017) has classified Gly as a possible carcinogenetic, with reported impacts on the immune system and adverse effects on reproductive health. Further studies have stipulated that Gly has low target selectivity, resulting in collateral damage to insects, worms, marine animals, ground water, and even the crop supply chain (RICHMOND, 2018; SINGH *et al.*, 2020; THONGPRAKAISANG *et al.*, 2013). Based on this, it is paramount to monitor Gly in the environment and, most importantly, in drinking water due to its complex chemical structure resistant to degradation processes that does not allow for conventional treatments to fully eliminate glyphosate from water sources (ESPINOZA-MONTERO *et al.*, 2020). The maximum permitted level of Gly in drinking water depends on the regulating agency, ranging from 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0,000591 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in the European Union (EU) to 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (2.96 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in Brazil (ANVISA, 2019), and up to 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ (4.14 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in the United States of America (USA).

There are numerous methods commonly applied for the detection and quantification of Gly (SINGH *et al.*, 2020). Typically, these techniques are based on Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) (CONNOLLY *et al.*, 2020), High-

Performance Liquid Chromatography (HPLC) (SUN *et al.*, 2017) and UV Spectrophotometry (MS) (VALLE *et al.*, 2019). Nevertheless, these techniques present drawbacks such as high operational costs, limited portability, and the need for trained personal (ALCÁNTARA-DE LA CRUZ *et al.*, 2020). To overcome these limitations, it is necessary to develop alternative low-cost and portable electrochemical sensors (DU *et al.*, 2021)(Du *et al.*, 2021). These sensors work as analytical instruments that integrate recognition and electrical components into a compact device, enabling on-site quantification of analytes (BARBOSA *et al.*, 2019). The development of high-performance electrochemical sensors has been driven by the use of nanomaterials, broadening their potential application with increased selectivity and reproducibility. (JEEVANANDAM *et al.*, 2018; KRISHNAN *et al.*, 2019; KUMARI *et al.*, 2020; WARWICK *et al.*, 2013). Namely, graphene derivatives have been investigated as electrodes due to their high electrical conductivity, large surface area (mainly due to porosity), and numerous electrochemically active sites that promote detection reactions with the target analytes (OLIVEIRA *et al.*, 2018; SETZNAGL; CESARINO, 2022). Particularly, the use of laser-induced graphene (LIG) for the development of electrochemical sensors has attracted significant attention due to its low resistivity and three-dimensional structure that enable the electrochemical sensing of numerous molecules (BEHRENT *et al.*, 2021). LIG can be produced at a large scale through a simple and inexpensive direct laser writing (DLW) process, allowing a rapid fabrication of patterned electrodes with on-demand design. Typically, LIG sensors are produced by irradiating commercial polyimide films with a CO₂ laser, resulting in a porous carbon conductive platform (MARON *et al.*, 2023).

This work presents an efficient procedure to produce electrochemical sensors for the direct detection of glyphosate in drinking water. The electrodes were produced using a simple and scalable technique of direct laser writing via CO₂ laser irradiation directly on commercial polyimide films. Glyphosate was rapidly detected directly on the surface of the LIG films by voltametric techniques without any further surface modification, allowing this material to be applied for the portable, rapid and accurate determination of glyphosate contamination in drinking water.

2. Experimental

2.1. Materials

Potassium (III) ferrocyanide ($K_3Fe(CN)_6$ Sigma-Aldrich), sodium phosphate monobasic (NaH_2PO_4 , Dinâmica), sodium phosphate dibasic (Na_2HPO_4 , Dinâmica), sodium hydroxide ($NaOH$, Dinâmica), glyphosate ($(HO)_2P(O)CH_2NHCH_2CO_2H$, Sigma aldrich), potassium sulfate (K_2SO_4 , Synth), iron(III) chloride ($FeCl_3$, Synth); potassium chloride (KCl , Synth), trisodium phosphate (Na_3PO_4 , Sigma Aldrich), sodium chloride ($NaCl$, Synth) and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4D, Sigma Aldrich) were used as received. Silver chloride paint (Ag/AgCl ink from ALS product N°.011464, distributed by BAS Inc. Tokyo, Japan) was used to cover the reference electrodes of the sensors. Aqueous solutions were prepared with deionized water (conductivity of $2.9 \mu S/cm$).

2.2. Electrode preparation

The LIG sensors were produced through a single-step DLW on Kapton polyimide films, using a $10.6 \mu m$ CO_2 laser engraving machine (Router, VS3020P, Visutec), in a three-electrode configuration under ambient conditions. Different laser powers varying from 2.94 to 3.02 W were studied while the scanning speed was fixed at 100 mm s^{-1} . The working, counter and reference electrodes were engraved with geometric areas of 10.4 mm^2 , 6.25 mm^2 and 24 mm^2 , respectively. The reference electrode was coated with a thin layer of Ag/AgCl ink. Then, Kapton PI film was used to isolate the electrodes from the electrolyte.

2.3. Structural and morphological characterizations

Raman spectra of LIG was obtained in a Horiba Xplora Plus micro-Raman spectrometer. A 532nm (green) excitation laser ensured a power of 1mW and a spot size of about $10 \mu m$ after filters and a 50x objective lens. Optical images were acquired using a Keyence VHX5000 fitted with a 100x VH zoom lens, both during images stitching and depth-profiling map. Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired using a Tescan MIRA II accelerated at 2 keV at beam intensity 10. Transmission electron microscopy (TEM) analyses were carried out in a field emission

Talos F200i, Thermo Scientific, using a 80 keV beam set to spot-size 5. We note that Raman, SEM, and TEM kits were set to prevent beam-related damage.

2.4. Electrochemical characterization

All electrochemical experiments were conducted at room temperature in a 302 N AUTOLAB potentiostat/galvanostat. Tests for the determination of GLY were performed in phosphate buffer solution (PBS 0.1 mol L⁻¹, pH 7), except for the measurements used to investigate the influence of solution pH on the sensors response and the tests in drinking water. A small volume of 200 µL of electrolyte was used during all experiments. Prior to analyses, the sensor was activated by applying 30 cycles of cyclic voltammetry in the potential range between 0.01 and 0.9 V at a scan rate of 100 mV.s⁻¹ in PBS electrolyte.

The LIG sensor response was first studied by cyclic voltammetry (CV) measurements in the potential range from -0.01 to 0.8 V in PBS 0.1 mol.L⁻¹ containing 1 mmol l⁻¹ of GLY. The influence of pH was investigated by repeating the same procedure in samples with pH solutions varying from 5 to 9. The analytical curve for the determination of GLY in PBS samples was obtained in solutions with concentrations from 1 to 1000 µmol l⁻¹ using linear sweep voltammetry (LSV) in the range from -0.01 to 0.8 V at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

The selectivity of the sensors was investigated through anti-interference analyses using linear sweep voltammetry (LSV) in the range from -0.01 to 0.8 V at a scan rate of 50 mV s⁻¹. For the cross-investigation of interferences, the pesticide 2,4D and the substances FeCl, K₂SO₄, KCl, NaHPO₄ and NaCl were used. The interferences were evaluated in the presence of a fixed concentration of glyphosate of 20 µmol L⁻¹, in proportions of 20:300 for the ions and 20:2000 for the 2,4D, along with the PBS. For the experiments conducted using drinking water, water from the public supply of the city of Pelotas, Brazil, was utilized (with a pH of 6.7, at a temperature of 23 °C, and electrical conductivity of 133 µS.cm⁻¹). 0.1 M PBS was added to the drinking water samples, which were then purposely contaminated with varying Gly concentrations of 50, 100, 300, 500, and 1000 µmol L⁻¹. All analyses were performed in triplicate.

3. Results and discussion

3.1. interaction with Gly

To investigate the electrochemical detection ability of the LIG electrode, CV measurements were carried out in the potential range from -0.01 to 0.8 V, both in the absence and presence of 1mM Gly (Figure 1), in a PBS buffer solution. No peaks were observed for samples tested with PBS electrolyte only, indicating that no oxidation processes occurred. However, in the presence of Gly, the CV curve exhibited a well-defined oxidation peak in the potential range of 0.6 to 0.7 V, which is ascribed to the irreversible oxidation process of amine groups (GHOLIVAND *et al.*, 2018)(SCANDURRA *et al.*, 2022). Consequently, a substantial decrease in peak current values was noticed after one CV scan, which can be attributed to the absorption of GLY on the electrode surface, leading to saturation. Therefore, all analyses considered only the initial cycle.

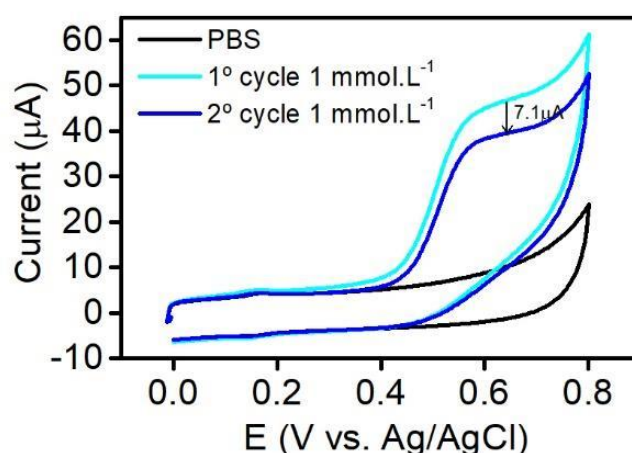


Figure 12: Cyclic voltammetry (CV) in the presence (1° cycle and the 2° cycle) and absence (PBS, black line) of glyphosate (Gly), all of which using a PBS electrolyte with pH 7.

The effect of laser power on the sensor response to Gly detection was investigated through CV measurements, and the results of peak current for sensors produced at different laser power values are shown in Figure 2A. An increase in the peak current values was noticed as the power increases from 2.92 W to 3.20 W, reaching a value of 40 μA for the electrodes produced at 3.12 W. However, for higher power values, no significant variation in the peak current values were observed. Additionally, LIG films produced at laser power superior to 3.20 W started to present visible cracks and were not further tested. Therefore, based on the CV measurements,

the sensor produced at 3.12 W was selected. Studies of laser power are crucial for promoting better operating conditions of the material, thus understanding the relationship between the interaction of the laser machine's power and the substrate of LIG formation (ABDULHAFEZ *et al.*, 2021; HAWES *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

The molecular charge of the glyphosate is directly influenced by the pH. This is a result of its weak-acid nature containing a phosphonate group and a carboxylate group. To explore this relationship, a concentration of 1 mmol L⁻¹ glyphosate was employed alongside a PBS buffer with spanning pH value from 5.0 to 9.0. Figure 2B illustrates the discrepancy in peak current between the presence and absence of molecular glyphosate. Notably, pH 7 yielded optimal results, prompting its selection for subsequent electrochemical analyses. Prior research by Gholivand *et al.* (2018) and Setznagl *et al.* (2020) underscores the impact of pH on glyphosate behavior: in acidic environments, protonation of carbonyl and phosphor carbonyl groups diminish complexation capacity, thus lowering electrochemical responsiveness. Conversely, alkaline conditions induce deprotonation, introducing hydroxide ions (OH⁻) that compete with glyphosate for electrode surface adsorption, consequently reducing detection efficiency.

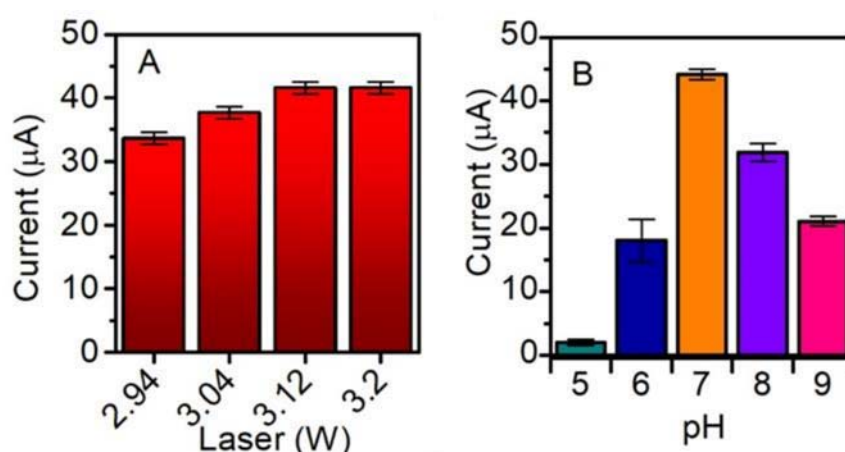


Figure 13: (A) Peak-current analysis for LIG formed at different laser powers. (B) LIG formed using 3.12 W used to investigate peak current at different pH buffer solutions. PBS was the base solution for all measurements.

The investigation of electron transfer on the electrode surface was carried out via CV, with varying scan rate in the presence of 1 mM Gly, and the resulting CV curves are shown in Figure 3. As the scan rate increases from 10 to 110 mV s⁻¹, the Gly peak current (I_{pa}) linearly increases. Moreover, the peak also shifts slightly to

higher potentials as with scan rate (vs), and no reduction processes could be detected. These observations confirm the irreversibility of the oxidation process. The linear relationship between $\log I_p$ and $\log v_s$ (Figure 3) follows the equation: $\log I_p = -5.3026 + 0.5256 \log v_s$ (with the square root of the coefficient of determination $R = 0.99$). This result indicates a predominantly diffusion-controlled process (FERNANDES LOGUERCIO *et al.*, 2022b).

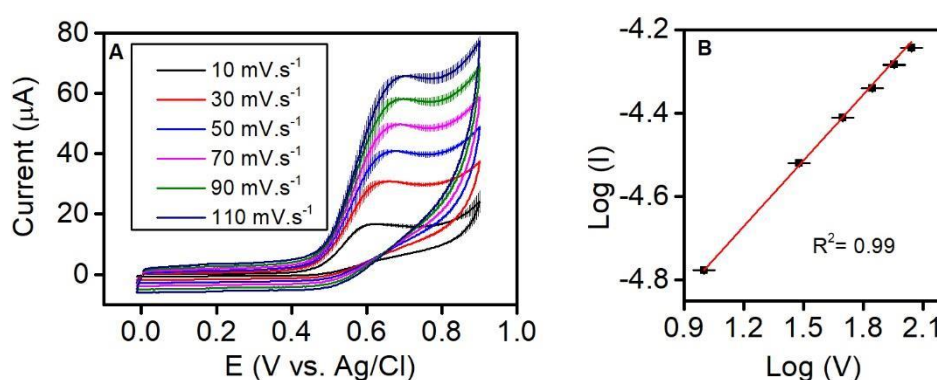


Figure 14: (A) CV Electrochemical characterisation of glyphosate 1mmol L⁻¹ in PBS at different scan rate. (B) Linear regression of logarithmic peak current ($\log I_{pa}$) extracted from a potential of 0.63 V versus scan rate (v_s) calculated as $\log v_s$ in mV.

The current density of the anodic branch clearly depends on the concentrations of glyphosate and is primarily attributed to the Gly oxidation process. In contrast, the current density of the cathodic branch does not depend on the analyte concentration. This characteristic alongside the irreversible nature of glyphosate electro-oxidation led to the optimization of investigation time via linear sweep voltammetry (LSV). Figure 4A depicts the response of the LIG sensor to varying concentrations of Gly. The peak current demonstrates a clear direct relationship to the variations in Gly concentration, consistent with previous findings (JOHNSON *et al.*, 2022; MORAES *et al.*, 2010b; SCANDURRA *et al.*, 2022). Specifically, the oxidation current linearly increases as the Gly concentration ranges from 5 to 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Figure 4B shows the measured differential current - forward (i_{paf}) minus inverse (i_{pai}) current - plotted against Gly concentration, resulting in a correlation coefficient of 0.99.

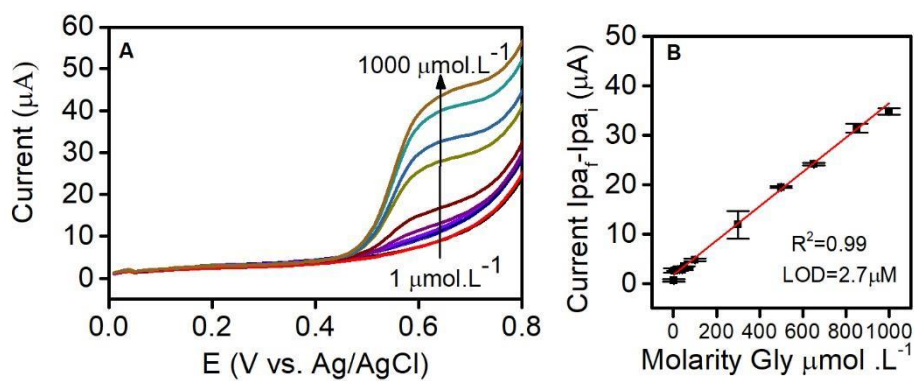


Figure 15: (A) LSV carried out using a PBS buffer solution with pH 7 (for $n = 3$ repeats on a single sensor), with a glyphosate concentration range from 1 to 1000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ and (B) Analytical curve obtained by plotting a linear regression of differential current at potential of 0.63 V.

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were determined according to Equation 2 and 3 from the International Committee on Harmonization (VAN DER TAS, 1992).

$$LOD = \frac{3SD}{s} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10SD}{s}, \quad (3)$$

where SD is the standard deviation of the blank and s is the slope of calibration curve.

The values of LOD and LOQ were calculated as $2.7 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $9.0 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectively. Table 1 exhibits a comparison with other studies reporting electrochemical sensor for Gly determination. As demonstrated in this study, remarkably sensing performance was achieved, with LOD values inferior to the maximum permitted concentration of Gly according to the Brazilian and American legislations (ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019; WHO, 2017). Moreover, the ease of fabrication, low-cost, and fast analysis make the LIG sensor suitable for Gly sensing in samples at remote locations that require on-site tests.

Table 2. Comparison with electrochemical sensors for Glyphosate herbicide

WE modification	Tec	LOD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Linear range $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ref
Copper	DPV	0.34	0.59 – 2.96	(FABIANA GARCIA MARIA DO CARMO ROLLEMBERG, 2007)
Copper	CV	30	100 – 4000	(SIERRA <i>et al.</i> , 2008a)
GC/Cu	CV	5	200 – 3300	(PINTADO <i>et al.</i> , 2012)
SPCE/TBM	CA	3E^{-5}	$1.7\text{E}^{-4} - 0.03$	(BETTAZZI <i>et al.</i> , 2018)
Au	CA	1.6	1 – 300	(NOORI <i>et al.</i> , 2018)
AG/Urease/AuNps	Pot	2.95	2.95 – 29.5	(VAGHELA <i>et al.</i> , 2018)
CPE	SWV	2	$4.4\text{E}^{-2} - 2.8$	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2018)
SPCE/CMK-8/NPsCu	SWV	5.3E^{-4}	$1.7\text{E}^{-3} - 0.116$	(REGIART, Matías <i>et al.</i> , 2020b)
rGO/DWCNTs/Oct-Fe ₃ O ₄ /Cs/SPAuE	SWV	8	16.907 – 169070	(THANH <i>et al.</i> , 2021)
GC/rGO/NPsCu	DPV	0.19	0.1 – 1.1	(SETZNAGL; CESARINO, 2022)
ZnO/CuO/Au	DPV	0.35	6.9 - 230	(QIU <i>et al.</i> , 2023)
LIG/PtNPs/FAD	CA	3.03	10 – 260	(JOHNSON <i>et al.</i> , 2022)
LIG	LSV	2.70	1 – 1000	This work

3.2. Cross-contamination selectivity tests

The interference experiment was satisfactory, as shown in Figure 5. The pesticide 2,4D and the salts FeCl, K₂SO₄, KCl, NaHPO₄, and NaCl have shown minimal interference relative to the average peak current obtained in a Gly/PBS only

solution. The changes in I_p were below $\pm 0.8\%$. It is noteworthy that various environmental interferences exist beyond those assessed in this study. In studies involving LIG-based sensors, additional detection elements like the herbicide Carbendazim (WANG, L. *et al.*, 2023) (sometimes applied as a substitute to Gly) have been identified. However, the Carbendazim oxidation occurs at a higher potential of 0.77 V, potentially minimizing interference with glyphosate detection. For heavy metal contaminants like Pb(II) and Cd(II) (ZHAO *et al.*, 2022), detection occurs at potentials of -0.8 and -0.4 V, respectively, with a solution pH of 5.5. Other interferences reported in the literature include ascorbic acid (FERNANDES LOGUERCIO *et al.*, 2022a), uric acid (ZHANG *et al.*, 2022)(VIVALDI *et al.*, 2022), tyrosine (VIVALDI *et al.*, 2022), and dopamine (XU *et al.*, 2018). Although these substances are not typically found in drinking water, it is crucial to be aware that LIG-based sensors may be susceptible to interference from other chemical substances.

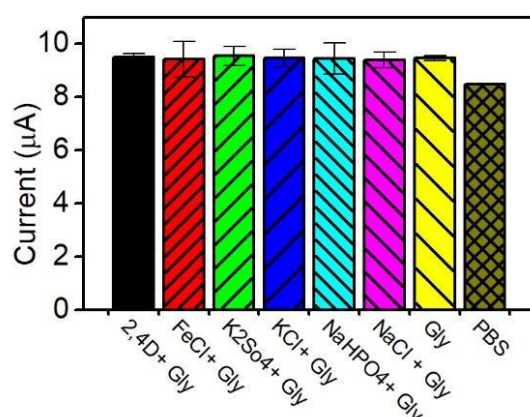


Figure 16. Peak current obtained from linear sweep voltammetry (LSV) in the presence of a fixed concentration of glyphosate ($1 \mu\text{mol l}^{-1}$) alongside potential interferences, in proportions of 20:300 for ions and 20:2000 for the 2,4D. PBS pH 7 was used as buffer solution.

3.3. Tests in drinking water

For tests using drinking water, five glyphosate concentrations (50, 100, 300, 500, and $1000 \mu\text{mol l}^{-1}$) were prepared, and the results were compared to the analytical curve. In samples containing drinking water, a decrease in the peak current was observed at all studied concentrations, as shown in the inset of Figure 6A. This results in an increased limit of detection (LOD) equals to $5.94 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

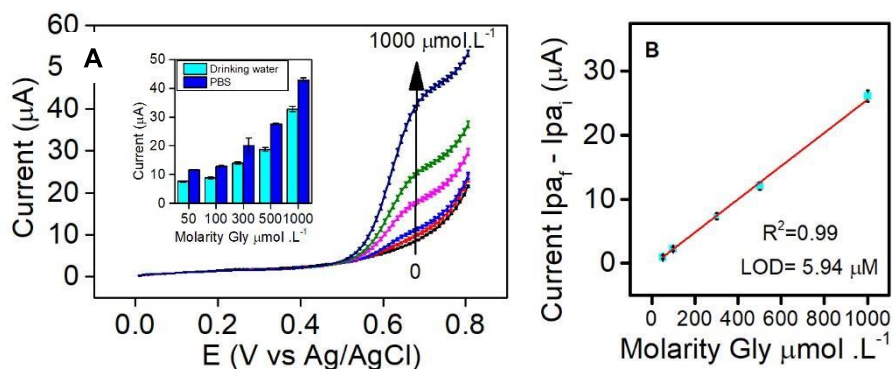


Figure 17: Drinking water analyses detection the different concentrations of Glyphosate.

Despite this slightly variation, the sensor continues to exhibit a strong linear response. This effect can be overcome by correcting the solution pH to 7 before conducting analyses. This can be easily done on-site and, therefore, should not affect the Gly detection application, showing promising potential for detecting the herbicide in urban water supplies. Its affordability and simplicity make it suitable for preliminary sample selection, followed by confirmation using validated methods.

3.4. Structural and morphological characterizations

Figure 7A depicts a large-area depth-profile stitching optical image of the LIG electrode fabricated via the direct-laser-writing (DLW) process on the polyimide (PI) films. Figures 7B and 7C show topographical images illustrating the volumetric expansion of the carbonized material compared to the PI, with an average height of 47.9 µm, reaching a maximum height of approximately 72 µm. In the Raman spectrum (Figure 7D), three prominent peaks are observed: the D peaks at 1335 cm⁻¹, indicative of defects or sp² damages in carbon bonds; the G peak at 1570 cm⁻¹, representing the first order graphitization; and the 2D peak at 2672 cm⁻¹. The D/G peaks ratio (averaged over 5 micro-Raman measurements at random locations) equals to 1.0 ± 0.2 indicates a decent degree of graphene formation (ABDULHAFAEZ *et al.*, 2021; HAWES *et al.*, 2019; YE *et al.*, 2018a).

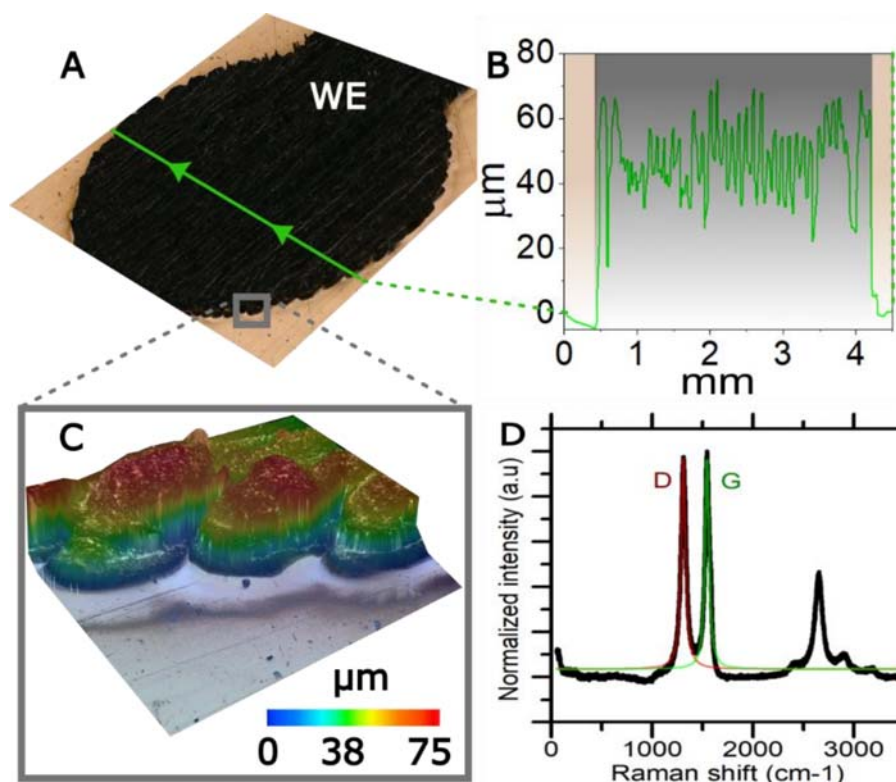


Figure 18: (A) Dimensions of the active area of the LIG working electrode (WE). (B) Variation of topography along the WE (C) topographic mapping at one end of the WE. (D) Raman spectrum focusing on the D and G peaks.

The morphology of LIG electrodes was further examined via SEM, and the corresponding images are presented in Figure 8A and 8B. A highly porous foam-like structure is evident in both images. In the low-magnification SEM image (Figure 8A), one can observe the beams where the laser irradiates the PI film, along with a fibrous and porous arrangement. The findings of (ABDULHAFEZ *et al.*, 2021), who also investigated LIG morphology, reveals similar outcomes described as 'cellular networks'. This structure has been consistently observed in several studies (BEHRENT *et al.*, 2021; GARLAND *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2014; MUZYKA; XU, 2022).

Figure 8A shows a transmission electron microscopy (TEM) image of an isolated graphene sheet that has been exfoliated during ultrasonic bath. A fast-Fourier transform (FFT) provides information on the atomic organization and crystal lattice periodicity of LIG in the (002), (100) and (102) planes. Figure 8D presents curled deformations in carbon layers, reminiscent of fullerene fragments, as demonstrated in the work of (JURKIEWICZ *et al.*, 2018). Figure 8E shows a wrinkled structure, indicating that the graphitization process is incomplete which results in a disordered and imperfect structure (increase in the intensity of the D peak in the Raman spectrum). In

Figure 9F, a spacing of 0.34 nm is highlighted, demonstrating the existence of a few-layers graphene structure(WANG *et al.*, 2017).These observations suggest a temperature gradient across the laser beam – most likely as a result of its Gaussian intensity profile – and corroborate similar works (D'AMORA *et al.*, 2020; JURKIEWICZ *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017)

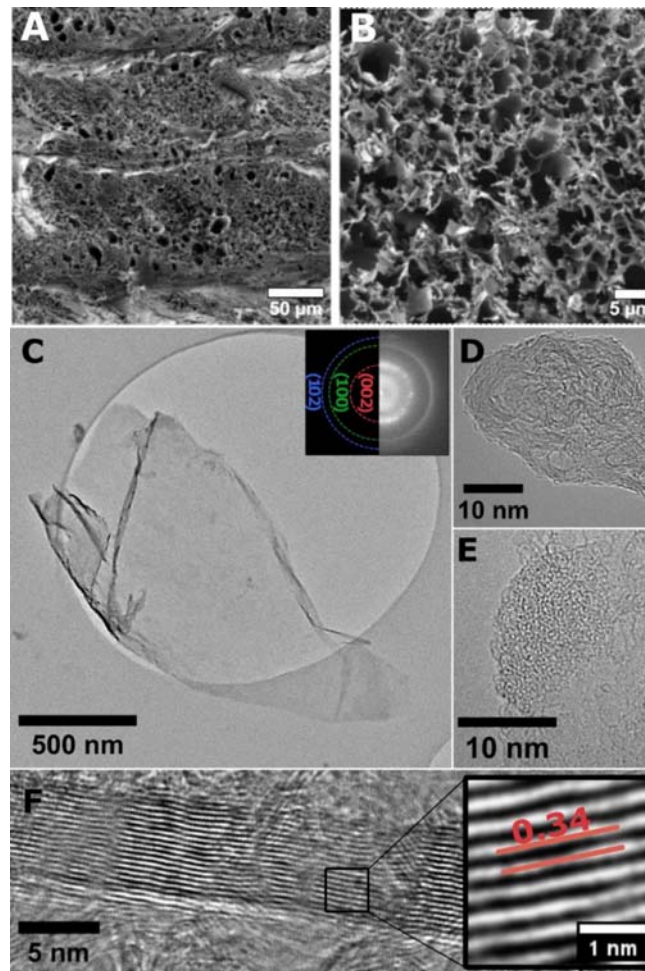


Figure 19: Scanning electron micrographs of the LIG electrodes at (A) low- and (B) high-magnification. (C) Transmission electron microscopy image of an isolated graphene sheet with a FFT analysis of another flake shown as inset. (D), (E), and (F) correspond to different graphitization regions being fullerene-like, amorphous, and graphitic carbon, respectively.

3.5. Area of the working electrode

Estimating the electrochemical active surface area (ECSA) of electrochemical sensors is a common practice since the geometric area of a working electrode does not accurately represent its active area due to the presence of micro and nanostructures (MUZYKA; XU, 2022; VANEGAS *et al.*, 2018). To accurately calculate the ECSA, the sensor must demonstrate linear behavior of the peak current (I_p) versus the square root of scan rate $vs^{1/2}$ (Figure 9B), utilizing the Randles-Sevcik equation (1) (FERNANDES LOGUERCIO *et al.*, 2022a; NAYAK *et al.*, 2016; VANEGAS *et al.*, 2018):

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v s^{1/2} \quad (1)$$

Where I_p is the corresponding value of the peak current, n is the number of electrons involved ($n = 1$), A is the electroactive surface area (cm^2), D is the diffusion coefficient for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4}$ ($7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C is the concentration of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4}$ ($5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), and vs is the scan rate (0.05 V s^{-1}).

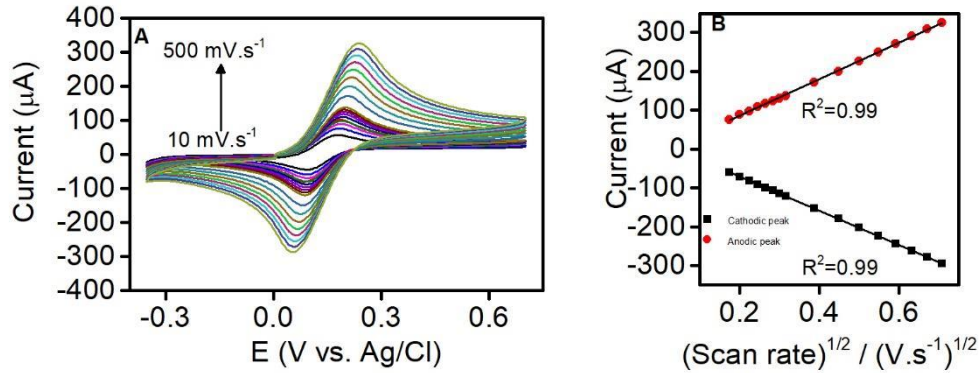


Figure 20: (A) Cyclic voltammetry analyzes with scan rate ranging from 10 to 500 mV s^{-1} using an electrolyte of 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3}$ in PBS at 7 pH. (B) Randles-Sevcik plot for response peak height versus the square root of the scan rate.

The comparison of the working electrode area is presented in three ways: one referring to the geometric area ($A_{\text{geo}} = 0.104 \text{ cm}^2$); the second with direct measurement using an optical microscope ($A_{\text{op}} = 0.172 \text{ cm}^2$), where a square sample area was selected, and extrapolated to compose the circular geometric area; the third refers to the electrochemically active surface area ($EASA = 0.111 \text{ cm}^2$) using the calculation described above.

The increase in area measured under the optical microscope by 0.068 cm² compared to the geometric area is attributed to material expansion, its sinuous topographic characteristics (standard deviation 12.27 μm), and porosity. According to authors Muzyka and Xu (2021)(MUZYKA; XU, 2022), it has been observed that in many cases, the electrochemically active surface area is twice as large as the geometric area. However, it is noted that in some sensors, underestimation of the value may occur due to the topology and hydrophilic factors of the inner pores.

4. Conclusion

In this study, a graphene-based laser-induced sensor was introduced, utilizing a simple voltammetry technique that is easy to operate, demonstrating potential for the identification of the glyphosate herbicide. The sensor exhibited good linearity within the presented parameters for glyphosate detection, with detection and quantification limits of 2.7 μmol l⁻¹ and 9.0 μmol l⁻¹, respectively, and showed good selectivity without significant interference from other elements studied in this work. However, when applied to a drinking water sample, the sensor exhibited a reduction in detection capacity at low concentrations, with a detection limit of 5.4 μmol l⁻¹, but that can be lowered by neutralizing the solution pH prior to the measurements. Thus, the DLW LIG electrode presents satisfactory results, allowing for an inexpensive and scalable production of portable sensors for preliminary Gly-contaminated sample selection.

Acknowledgements

We acknowledge the funding support from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Finance Code 001 / process number Print 88887.310585/2018-0), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (EDITAL FAPERGS 07/2021 - PROGRAMA PESQUISADOR GAÚCHO – PqG 21/2551-0002237-0), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq number 407686/2022-3) and the University of Surrey by the Engineering and Physical Research Council (Grant number EP/V036327/1), acknowledges support from Brazilian Government and SPRINT Programme for conducting this work.

References

ABDULHAFEZ, M.; TOMARAEI, G. N.; BEDEWY, M. Fluence-Dependent Morphological Transitions in Laser-Induced Graphene Electrodes on Polyimide Substrates for Flexible Devices. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 2973–2986, 2021.

ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A. J. A.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. **Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2016.

ALCÁNTARA-DE LA CRUZ, R.; MORAES DE OLIVEIRA, G.; BIANCO DE CARVALHO, L.; FÁTIMA DAS GRAÇAS FERNANDES DA SILVA, M. Herbicide Resistance in Brazil: Status, Impacts, and Future Challenges. **Herbicides - Current Research and Case Studies in Use [Working Title]**, [s. l.], n. February, 2020.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA Plano Plurianual 2017-2020 – Ciclo 2017/2018**, [s. l.], p. 136, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>.

BARBOSA, P. F. P.; VIEIRA, E. G.; CUMBA, L. R.; PAIM, L. L.; NAKAMURA, A. P. R.; ANDRADE, R. D. A.; DO CARMO, D. R. Voltammetric techniques for pesticides and herbicides detection- an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 3418–3433, 2019.

BEHRENT, A.; GRIESCHE, C.; SIPPEL, P.; BAEUMNER, A. J. Process-property correlations in laser-induced graphene electrodes for electrochemical sensing. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 188, n. 5, 2021.

BETTAZZI, F.; NATALE, A. R.; TORRES, E.; PALCHETTI, I. Glyphosate determination by coupling an immuno-magnetic assay with electrochemical sensors. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 18, n. 9, 2018.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia**. [S. l.]: USP, São Paulo FFLCH, 2017. 2017.

CONNOLLY, A.; KOSLITZ, S.; BURY, D.; BRÜNING, T.; CONRAD, A.; KOLOSSA-GEHRING, M.; COGGINS, M. A.; KOCH, H. M. Sensitive and selective quantification of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urine of the

general population by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, [s. l.], v. 1158, 2020.

D'AMORA, M.; LAMBERTI, A.; FONTANA, M.; GIORDANI, S. Toxicity assessment of laser-induced graphene by zebrafish during development. **JPhys Materials**, [s. l.], v. 3, n. 3, 2020.

DU, H.; XIE, Y.; WANG, J. **Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021.

ESPINOZA-MONTERO, P. J.; VEGA-VERDUGA, C.; ALULEMA-PULLUPAXI, P.; FERNÁNDEZ, L.; PAZ, J. L. **Technologies employed in the treatment of water contaminated with glyphosate: A review**. [S. l.]: MDPI AG, 2020.

FABIANA GARCIA MARIA DO CARMO ROLLEMBERG, A. DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO HERBICIDA GLIFOSATO EM ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO ELETRODO DE COBRE. **Quim. Nova**. [S. l.: s. n.], 2007.

FERNANDES LOGUERCIO, L.; THESING, A.; DA SILVEIRA NOREMBERG, B.; VASCONCELLOS LOPES, B.; KURZ MARON, G.; MACHADO, G.; POPE, M. A.; LENIN VILLARREAL CARRENO, N. Direct Laser Writing of Poly(furfuryl Alcohol)/Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 9, n. 17, 2022a.

FERNANDES LOGUERCIO, L.; THESING, A.; DA SILVEIRA NOREMBERG, B.; VASCONCELLOS LOPES, B.; KURZ MARON, G.; MACHADO, G.; POPE, M. A.; LENIN VILLARREAL CARRENO, N. Direct Laser Writing of Poly(furfuryl Alcohol)/Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 9, n. 17, 2022b.

GARLAND, N. T.; MCLAMORE, E. S.; CAVALLARO, N. D.; MENDIVELSO-PEREZ, D.; SMITH, E. A.; JING, D.; CLAUSSEN, J. C. Flexible Laser-Induced Graphene for Nitrogen Sensing in Soil. research-article. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 45, p. 39124–39133, 2018.

GHOLIVAND, M. B.; AKBARI, A.; NOROUZI, L. Development of a novel hollow fiber- pencil graphite modified electrochemical sensor for the ultra-trace analysis of glyphosate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 272, p. 415–424, 2018.

HAMDAN, M. F.; NOOR, S. N. M.; ABD-AZIZ, N.; PUA, T. L.; TAN, B. C. **Green Revolution to Gene Revolution: Technological Advances in Agriculture to Feed the World**. [S. l.]: MDPI, 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**, [s. l.], v. 2, n. 10, p. 6312–6324, 2019.

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.

JOHNSON, Z. T.; JARED, N.; PETERSON, J. K.; LI, J.; SMITH, E. A.; WALPER, S. A.; HOOE, S. L.; BREGER, J. C.; MEDINTZ, I. L.; GOMES, C.; CLAUSSEN, J. C. Enzymatic Laser-Induced Graphene Biosensor for Electrochemical Sensing of the Herbicide Glyphosate. **Global Challenges**, [s. l.], v. 6, n. 9, 2022.

JURKIEWICZ, K.; PAWLYTA, M.; BURIAN, A. Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes. **C**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 68, 2018.

KRISHNAN, S. K.; SINGH, E.; SINGH, P.; MEYYAPPAN, M.; NALWA, H. S. A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 16, p. 8778–8781, 2019.

KUMARI, S.; YADAV, B. S.; YADAV, R. B. Synthesis and modification approaches for starch nanoparticles for their emerging food industrial applications: A review. **Food Research International**, [s. l.], v. 128, p. 108765, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108765>.

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**, [s. l.], v. 5, p. 1–8, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms6714>.

MARON, G. K.; MASTEGHIN, M. G.; GEHRKE, V.; RODRIGUES, L. S.; ALANO, J. H.; ROSSATO, J. H. H.; MASTELARO, V. R.; DUPONT, J.; ESCOTE, M. T.; SILVA, S. R. P.; CARRENO, N. L. V. Enhanced pseudocapacitive behaviour in laser-written graphene micro-supercapacitors decorated with nickel cobalt sulphide nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 168, 2023.

MORAES, F. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; BRETT, C. M. A. Direct electrochemical determination of glyphosate at copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube film electrodes. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 22, n. 14, p. 1586–1591, 2010.

MUZYKA, K.; XU, G. **Laser-induced Graphene in Facts, Numbers, and Notes in View of Electroanalytical Applications: A Review**. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc, 2022.

NAYAK, P.; KURRA, N.; XIA, C.; ALSHAREEF, H. N. Highly Efficient Laser Scribed Graphene Electrodes for On-Chip Electrochemical Sensing Applications. **Advanced Electronic Materials**, [s. l.], v. 2, n. 10, 2016.

NOORI, J. S.; DIMAKI, M.; MORTENSEN, J.; SVENDSEN, W. E. Detection of glyphosate in drinking water: A fast and direct detection method without sample pretreatment. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 18, n. 9, 2018.

OLIVEIRA, P. C.; MAXIMIANO, E. M.; OLIVEIRA, P. A.; CAMARGO, J. S.; FIORUCCI, A. R.; ARRUDA, G. J. Direct electrochemical detection of glyphosate at carbon paste electrode and its determination in samples of milk, orange juice, and agricultural formulation. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, [s. l.], v. 53, n. 12, p. 817–823, 2018.

PINTADO, S.; MONTOYA, M. R.; RODRÍGUEZ-AMARO, R.; MAYÉN, M.; MIGUEL, J.; MELLADO, R. **Electrochemical Determination of Glyphosate in Waters Using Electrogenated Copper Ions**Int. J. Electrochem. Sci. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: www.electrochemsci.org. .

PORTIER, C. J. A comprehensive analysis of the animal carcinogenicity data for glyphosate from chronic exposure rodent carcinogenicity studies. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 1–17, 2020.

QIU, C.; ZHANG, L.; MIAO, F.; TAO, B.; LI, H.; QIU, Z.; ZANG, Y. Development of a sensitive ZnO/CuO/Au electrochemical sensor for measuring Glyphosate. **Vacuum**, [s. l.], v. 214, 2023.

REGIART, M.; FERNÁNDEZ-BALDO, M. A.; NAVARRO, P.; PEREIRA, S. V.; RABA, J.; MESSINA, G. A. Nanostructured electrode using CMK-8/CuNPs platform for herbicide detection in environmental samples. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 157, 2020.

RICHMOND, M. E. **Glyphosate: A review of its global use, environmental impact, and potential health effects on humans and other species.** [S. l.]: Springer New York LLC, 2018.

SCANDURRA, A.; CENSABELLA, M.; GULINO, A.; GRIMALDI, M. G.; RUFFINO, F. **Gold nanoelectrode arrays dewetted onto graphene paper for selective and direct electrochemical determination of glyphosate in drinking water.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2022.

SETZNAGL, S.; CESARINO, I. Copper nanoparticles and reduced graphene oxide modified a glassy carbon electrode for the determination of glyphosate in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 293–305, 2022.

SIERRA, E. V.; MÉNDEZ, M. A.; MANUEL, V.; TERESA, M. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre/ Electrooxidation of glyphosate on niquel and copper electrodes. **V**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 220–226, 2008.

SINGH, S.; KUMAR, V.; DATTA, S.; WANI, A. B.; DHANJAL, D. S.; ROMERO, R.; SINGH, J. **Glyphosate uptake, translocation, resistance emergence in crops, analytical monitoring, toxicity and degradation: a review.** [S. l.]: Springer, 2020.

SINGH, R.; SHUKLA, A.; KAUR, G.; GIRDHAR, M.; MALIK, T.; MOHAN, A. **Systemic Analysis of Glyphosate Impact on Environment and Human Health.** [S. l.]: American Chemical Society, 2023.

SUN, L.; KONG, D.; GU, W.; GUO, X.; TAO, W.; SHAN, Z.; WANG, Y.; WANG, N. Determination of glyphosate in soil/sludge by high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1502, p. 8–13, 2017.

THANH, C. T.; BINH, N. H.; DUOC, P. N. D.; THU, V. T.; VAN TRINH, P.; ANH, N. N.; VAN TU, N.; TUYEN, N. V.; VAN QUYNH, N.; TU, V. C.; THAO, B. T. P.; THANG, P. D.; ABE, H.; VAN CHUC, N. Electrochemical Sensor Based on Reduced Graphene Oxide/Double-Walled Carbon Nanotubes/Octahedral Fe₃O₄/Chitosan Composite for Glyphosate Detection. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 106, n. 6, p. 1017–1023, 2021.

THONGPRAKAISANG, S.; THIAANTANAWAT, A.; RANGKADILOK, N.; SURIYO, T.; SATAYAVIVAD, J. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 59, p. 129–136, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.05.057>.

VAGHELA, C.; KULKARNI, M.; HARAM, S.; AIYER, R.; KARVE, M. A novel inhibition based biosensor using urease nanoconjugate entrapped biocomposite membrane for potentiometric glyphosate detection. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 108, p. 32–40, 2018.

VALLE, A. L.; MELLO, F. C. C.; ALVES-BALVEDI, R. P.; RODRIGUES, L. P.; GOULART, L. R. **Glyphosate detection: methods, needs and challenges**. [S. l.]: Springer Verlag, 2019.

VAN DER TAS, L. G. **Measuring International Harmonization and Standardization: A Comment**. [S. l.: s. n.] 1992.v. 28.

VANEGAS, D. C.; PATIÑO, L.; MENDEZ, C.; DE OLIVEIRA, D. A.; TORRES, A. M.; GOMES, C. L.; MCLAMORE, E. S. Laser scribed graphene biosensor for detection of biogenic amines in food samples using locally sourced materials. **Biosensors**, [s. l.], v. 8, n. 2, 2018.

VIVALDI, F.; DALLINGER, A.; POMA, N.; BONINI, A.; BIAGINI, D.; SALVO, P.; BORCHI, F.; TAVANTI, A.; GRECO, F.; DI FRANCESCO, F. Sweat analysis with a wearable sensing platform based on laser-induced graphene. **APL Bioengineering**, [s. l.], v. 6, n. 3, 2022.

WANG, L.; LI, M.; LI, B.; WANG, M.; ZHAO, H.; ZHAO, F. Electrochemical Sensor Based on Laser-Induced Graphene for Carbendazim Detection in Water. **Foods**, [s. l.], v. 12, n. 12, 2023.

WANG, F.; WANG, K.; DONG, X.; MEI, X.; ZHAI, Z.; ZHENG, B.; LV, J.; DUAN, W.; WANG, W. Formation of hierarchical porous graphene films with defects using a nanosecond laser on polyimide sheet. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 419, p. 893–900, 2017.

WARWICK, C.; GUERREIRO, A.; SOARES, A. Sensing and analysis of soluble phosphates in environmental samples: A review. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 1–11, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2012.07.012>.

WHO, W. H. O. **Some organophosphate insecticides and herbicides. X Volume 112**. [S. l.: s. n.], 2017. 2017.v. 112. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/mono112.pdf>.

XU, G.; JARJES, Z. A.; DESPREZ, V.; KILMARTIN, P. A.; TRAVAS-SEJDIC, J. Sensitive, selective, disposable electrochemical dopamine sensor based on

PEDOT-modified laser scribed graphene. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 107, p. 184–191, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.02.031>.

YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene. research-article. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 1609–1620, 2018.

ZHANG, W.; LEI, Y.; JIANG, Q.; MING, F.; COSTA, P. M. F. J.; ALSHAREEF, H. N. 3D Laser Scribed Graphene Derived from Carbon Nanospheres: An Ultrahigh-Power Electrode for Supercapacitors. **Small Methods**, [s. l.], v. 3, n. 5, 2019.

ZHANG, L.; WANG, L.; LI, J.; CUI, C.; ZHOU, Z.; WEN, L. Surface Engineering of Laser-Induced Graphene Enables Long-Term Monitoring of On-Body Uric Acid and pH Simultaneously. **Nano Letters**, [s. l.], v. 22, n. 13, p. 5451–5458, 2022.

ZHAO, G.; WANG, X.; LIU, G.; THI DIEU THUY, N. A disposable and flexible electrochemical sensor for the sensitive detection of heavy metals based on a one-step laser-induced surface modification: A new strategy for the batch fabrication of sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 350, 2022.

4.3 Produção ao longo do doutorado

Coautoria de artigos no período do doutorado

1. Fernandes Loguercio, L., Thesing, A., da Silveira Noremberg, B., Vasconcellos Lopes, B., Kurz Maron, G., Machado, G., Pope, M. A., & Lenin Villarreal Carreno, N. (2022). Direct Laser Writing of Poly(furfuryl Alcohol)/Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. **ChemElectroChem**, 9(17). <https://doi.org/10.1002/celec.202200334>
2. Oliveira, M. E., Lopes, B. V., Rossato, J. H. H., Maron, G. K., Gallo, B. B., La Rosa, A. B., Balboni, R. D. C., Alves, M. L. F., Ferreira, M. R. A., da Silva Pinto, L., Conceição, F. R., Piva, E., de Pereira, C. M. P., Escote, M. T., & Carreño, N. L. V. (2022). Electrochemical Biosensor Based on Laser-Induced Graphene for COVID-19 Diagnosing: Rapid and Low-Cost Detection of SARS-CoV-2 Biomarker Antibodies. **Surfaces**, 5(1), 187–201. <https://doi.org/10.3390/surfaces5010012>
3. Rossato, J. H. H., Oliveira, M. E., Lopes, B. V., Gallo, B. B., La Rosa, A. B., Piva, E., Barba, D., Rosei, F., Carreño, N. L. V., & Escote, M. T. (2022). A Flexible Electrochemical Biosensor Based on NdNiO₃Nanotubes for Ascorbic Acid Detection. **ACS Applied Nano Materials**, 5(3), 3394–3405. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03992>
4. Heylmann, K. K. A., Lopes, B. V., Demarco, C. F., Afonso, T. F., Júnior, T. R. S. C., Igansi, A. V., Quadro, M. S., & Andreazza, R. (2020). Scientometric analysis applied to the water treatment with activated carbon. **Ciência e Natura**, 42, e27. <https://doi.org/10.5902/2179460X41226>
5. Leitzke, A. F., Bueno, D. T., Poletti, T., Maron, G. K., Lopes, B. V., Morais, E. V., de Oliveira Lopes Inacio, A. P., Silveira, C. I., da Silva, J. P., Dias, D., Carreño, N. L. V., & Pereira, C. M. P. de. (2024). The effectiveness of natural indigo/kaolinite composite powder in the development of latent fingerprints. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, 14(1), 19. <https://doi.org/10.1186/s41935-024-00392-3>
6. da Rosa, B., Maron, G. K., Lopes, B. V., Silva Rocha, A. C., de Moura Gatti, F., Anhaia Machado, J. O., Barichello, J. M., de Cássia Mariotti, K., Goulart Trossini, G. H., Villarreal Carreno, N. L., & Pereira Pereira, C. M. (2023). Dimethylaminochalcones with silicon dioxide and zinc oxide as latent fingerprint developer powder. **Materials Chemistry and Physics**, 295, 127033. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127033>
7. da Rosa, B. N., da Rosa, M. P., Poletti, T., de Lima, N. P. K., Maron, G. K., Lopes, B. V., de Cássia Mariotti, K., Beck, P. H., Carreno, N. L. V., & de Pereira, C. M. P. (2022). Green Composites from Thiophene Chalcones and Rice Husk Lignin: An Alternative of Powder for Latent Fingerprint. **Surfaces**, 5(4), 481–488. <https://doi.org/10.3390/surfaces5040034>

Depósitos de pedidos de patentes

1. CARRENO, N. L. V. ; OLIVEIRA, MARCELY ECHEVERRIA ; LOPES, BRUNO VASCONCELLOS ; MARON, G. K. ; LA ROSA, ANDREI BORGES ; GALLO, BETTY BRAGA ; BALBONI, RAPHAEL D. C. ; RODRIGUES, L. S. ; ESCOTE, M. T. ; VIGHI, I. L. ; CONCEICAO, F. R. ; FERREIRA, M. R. A. ; PINTO, L. S. ; RODRIGUES, R. R. ; KREMER, F. S. ; ROSSATO, J. H. H. ; PEREIRA, C. M. P. . BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM NANOPARTÍCULAS DE Pt PARA O IMUNODIAGNÓSTICO DE COVID-19. 2021, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102021009120, título: "BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM NANOPARTÍCULAS DE Pt PARA O IMUNODIAGNÓSTICO DE COVID-19" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Criação da Startup i9MaT

A i9MaT é uma spin-off acadêmica, na qual sou um dos idealizadores e criadores, fundada com o objetivo de transferir conhecimento e resultados de pesquisa para o mercado, gerando impacto econômico e social. Iniciamos nossas atividades em maio de 2021, sendo pré-incubados na Conectar, uma incubadora vinculada à Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Após um ano, fomos oficialmente incubados e registrados como microempresa na área de desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Desde então, a i9MaT tem conquistado recursos através de editais de fomento. Mantemos colaborações diretas com programas de pesquisa nacionais e internacionais e contamos com o apoio da Superintendência de Inovação e Desenvolvimento Interinstitucional da UFPel, do Escritório de Propriedade Intelectual, Transferência de Tecnologia e Empreendedorismo da UFPel e do Pelotas Parque Tecnológico, promovendo atividades de empreendedorismo e inovação.

Editais de fomento aprovados pela i9Mat

- Sensores de agrotóxicos: Sebrae/Catalisa ICT - 05/2022-05/2023 - Título: Sensor eletroquímico para monitoramento ambiental

- Sensores de agrotóxicos: FAPERGS/Centelha - 06/2022-11/2024 - Título: Desenvolvimento de sensor eletroquímico para monitoramento ambiental
- Sensores de agrotóxicos: Doutor Empreendedor - 12/2022-12/2024 - Título: Sistema em rede de sensores eletroquímicos point-of-care para monitoramento de qualidade ambiental
- Sensores eletroquímicos: MAI/DAI 2023 - 06/2023-06/2027 - Título: Sensores eletroquímicos acoplados à potenciostato portátil IoT para análises in loco
- Sensores para Qualidade do Azeite: MAI/DAI 2024 - 06/2024-06/2028 - Título: Sensores eletroquímicos point-of-care para monitoramento de parâmetros de qualidade do azeite de oliva

Participação em editais aprovados por membros da empresa

- Sensores de Metais Pesados: Aquaviário/CNPq - 12/2022-12/2025 - Título: Desenvolvimento de Veículo Aquático, não tripulado, para monitoramento ambiental na Hidrovia Uruguai-Brasil, Lagoa Mirim-Canal São Gonçalo, RS.
- Sensores para Qualidade do Azeite: FAPERGS/CNPq - 05/2024-05/2026 - Título: Sistema em rede de sensores eletroquímicos point-of-care para monitoramento de qualidade do azeite de oliva

4.4 Trabalhos futuros

Com base nos resultados e discussões da tese, é possível identificar várias direções promissoras para trabalhos futuros que podem expandir e aprimorar o uso de LIG em sensores. Dentre estes, alguns possíveis trabalhos futuros são:

1. Desenvolvimento de Novos Materiais Precursores para LIG

Exploração de Biomassa: investigar o uso de diferentes tipos de biomassa, como resíduos agrícolas e florestais, para a produção de LIG. A utilização de materiais sustentáveis pode reduzir custos e impactos ambientais.

2. Otimização de Parâmetros de Fabricação

Ajuste de Parâmetros do Laser: realizar estudos sistemáticos sobre a influência de diferentes potências de laser, velocidades de varredura, diferentes atmosferas e temperaturas, a fim de aprimorar a qualidade e desempenho do LIG.

Métodos de Modificação de Superfície: desenvolver e otimizar técnicas de modificação de superfície, como drop-casting e eletrodeposição, para melhorar a sensibilidade e seletividade dos sensores.

Desenvolvimento de membranas de íons seletivos para detecção de analitos em solo e superfícies sólidas como plantas, frutas e alimentos, eliminando assim a necessidade de imergir os sensores em eletrólito líquidos.

3. Aplicações em Diversas Áreas

Monitoramento Ambiental: expandir o uso de sensores LIG para a detecção de outros poluentes ambientais, como metais pesados e pesticidas, em diferentes matrizes, incluindo solo e água.

Saúde das Plantas: Desenvolver sensores para monitorar parâmetros fisiológicos das plantas, como transpiração, níveis de estresse e doenças, utilizando LIG para obter dados em tempo real.

4. Integração com Tecnologias de Agricultura de Precisão

Sensores Multi-Parâmetro: criar sensores que possam monitorar múltiplos parâmetros simultaneamente, como umidade do solo, temperatura e níveis de nutrientes, para fornecer uma visão abrangente das condições agrícolas.

Dispositivos Vestíveis para Plantas: projetar sensores flexíveis e vestíveis que possam ser aplicados diretamente nas plantas para monitorar seu crescimento e saúde sem interferir no seu desenvolvimento.

5. Estudos de Longo Prazo e Validação em Campo

Testes de Durabilidade: realizar estudos de longo prazo para avaliar a durabilidade e estabilidade dos sensores LIG em condições reais de campo.

Validação em Campo: Implementar e validar os sensores em diferentes cenários agrícolas para garantir sua eficácia e praticidade no uso diário pelos agricultores.

Perspectivas de Avanços dos Materiais LIG para Sensores

Os materiais de grafeno induzido por laser (LIG) oferecem várias vantagens, como alta condutividade elétrica, grande área de superfície e estrutura tridimensional porosa, que são ideais para aplicações em sensores eletroquímicos. Com o avanço das técnicas de fabricação e modificação, espera-se que os sensores LIG se tornem cada vez mais sensíveis, seletivos e duráveis. Além disso, a possibilidade de utilizar materiais sustentáveis e de baixo custo para a produção de LIG pode tornar essa tecnologia mais acessível e ambientalmente amigável.

A integração de sensores LIG com tecnologias de agricultura de precisão pode revolucionar o monitoramento e o manejo agrícola, permitindo uma gestão mais eficiente e sustentável dos recursos. Com a contínua pesquisa e desenvolvimento, os sensores LIG têm o potencial de contribuir significativamente para a segurança alimentar e a proteção ambiental.

5 Conclusões

A presente tese de doutorado investigou o desenvolvimento e a caracterização de sensores eletroquímicos baseados em grafeno induzido por laser (LIG) para a detecção de glifosato, com foco em aplicações agrícolas e ambientais. A pesquisa foi estruturada em uma revisão abrangente da literatura e dois artigos científicos que detalham os avanços e resultados específicos obtidos.

O primeiro artigo revisou os avanços na síntese de LIG, os materiais precursores utilizados e as aplicações desses sensores na agricultura. Os sensores eletroquímicos baseados em LIG mostraram-se eficazes na detecção de poluentes ambientais como metais pesados e agrotóxicos, também na análise de características do solo e umidade de folhas, oferecendo uma alternativa rápida e precisa para o monitoramento *in situ*. A utilização de precursores sustentáveis, como lignina e celulose, para a produção de LIG, contribui para a redução de resíduos eletrônicos e promove tecnologias mais ecológicas. A capacidade do LIG de incorporar moléculas biológicas e nanopartículas amplia suas capacidades de detecção e especificidade, tornando-o adequado para diversas aplicações agrícolas.

O segundo artigo focou no desenvolvimento de um sensor LIG para a detecção direta de glifosato em água potável. O sensor apresentou boa linearidade para a detecção de glifosato, com limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de 2,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A caracterização eletroquímica demonstrou que o sensor exibia um pico de oxidação bem definido na faixa de potencial de 0,6 a 0,7 V, atribuído ao processo irreversível de oxidação dos grupos amina do glifosato. A análise de diferentes potências de laser mostrou que a potência de 3,12 W era a ideal para a formação do LIG com melhor desempenho eletroquímico. Além disso, a influência do pH foi investigada, revelando que o pH 7 oferecia os melhores resultados para a detecção do glifosato. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou uma estrutura porosa tipo espuma, com flocos de carbono e regiões cristalinas, enquanto a espectroscopia Raman confirmou a formação de grafeno com picos característicos D e G.

Os testes de seletividade mostraram que o sensor tinha boa resistência a interferentes comuns, como 2,4-D e vários sais. Nos testes com amostras de água potável, o sensor apresentou uma redução na capacidade de detecção em baixas concentrações, com um LOD de $5,4 \mu\text{mol L}^{-1}$. A técnica de escrita direta a laser (DLW) utilizada para fabricar os sensores LIG é simples, de baixo custo e escalável, permitindo a produção de sensores portáteis para a triagem preliminar de amostras contaminadas com glifosato.

Em conclusão, os sensores eletroquímicos baseados em LIG representam uma inovação significativa no monitoramento ambiental e agrícola, combinando alta sensibilidade, seletividade e sustentabilidade. A pesquisa demonstrou que esses sensores são capazes de detectar glifosato de maneira eficiente, oferecendo uma alternativa viável e econômica às técnicas analíticas tradicionais. A produção escalável e a possibilidade de aplicação em campo reforçam o potencial dos sensores LIG para contribuir significativamente para a proteção ambiental e a segurança alimentar.

6 Referências

AGHBOLAGH SHARIFI, K.; PIRSA, S. Chemical Review and Letters Electrochemical sensors; Types and applications in the food industry. **Chem Rev Lett**, [s. l.], v. 3, p. 192–201, 2020.

AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 813–817, 2004.

AKYÜZ, D.; KELEŞ, T.; BIYIKLIOGLU, Z.; KOCA, A. Electrochemical pesticide sensors based on electropolymerized metallophthalocyanines. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 804, n. June, p. 53–63, 2017.

ALCÁNTARA-DE LA CRUZ, R.; MORAES DE OLIVEIRA, G.; BIANCO DE CARVALHO, L.; FÁTIMA DAS GRAÇAS FERNANDES DA SILVA, M. Herbicide Resistance in Brazil: Status, Impacts, and Future Challenges. **Herbicides - Current Research and Case Studies in Use [Working Title]**, [s. l.], n. February, 2020.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, [s. l.], n. 3, p. 1–21, 2018.

ANIFANDIS, G.; KATSANAKI, K.; LAGODONTI, G.; MESSINI, C.; SIMOPOULOU, M.; DAFOPOULOS, K.; DAPONTE, A. The effect of glyphosate on human sperm motility and sperm DNA fragmentation. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 15, n. 6, 2018.

ANINA DEDAVID, B.; ISSE GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 2007.

ANTÔNIO, L.; DE CASTRO, S. **Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura**. 1. ed. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2002. 2002. Disponível em: www.cpact.embrapa.br.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA Plano Plurianual 2017-2020 – Ciclo 2017/2018**, [s. l.], p. 136, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>.

B. SEGURA, F. N. J. y L. R. G. Potentiostat prototype with applications in electrochemical processes. **Entre Ciencia e Ingeniería**, [s. l.], v. 101, n. 7, p. 20, 2016. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-83672016000100008.

BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W.; KAMMAKAKAM, I. **Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2021.

BETTAZZI, F.; NATALE, A. R.; TORRES, E.; PALCHETTI, I. Glyphosate determination by coupling an immuno-magnetic assay with electrochemical sensors. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 18, n. 9, 2018.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia**. [S. l.]: USP, São Paulo FFLCH. 2017.

CHA, C.; SHIN, S. R.; ANNABI, N.; DOKMECI, M. R. Carbon-Based Nanomaterials : Multifunctional Materials for. **ACS nano**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 2891–2897, 2013.

COMPTON, R. G.; LOBARDO, E.; WARD, K. R. **Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes**. 3. ed. London: World Scientific Publishing Europe Ltd, 2018. 2018.

DOMINGUES, S. H. **Filmes Finos, Transparentes E Condutores Baseados Em Grafeno**. 2013. 102 f. - Universidade Federal do Paraná, [s. l.], 2013.

DOSI, M.; LAU, I.; ZHUANG, Y.; SIMAKOV, D. S. A.; FOWLER, M. W.; POPE, M. A. Ultrasensitive Electrochemical Methane Sensors Based on Solid Polymer Electrolyte-Infused Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 6166–6173, 2019.

FAO; WHO. **Guidelines on highly hazardous pesticides**. [S. l.: s. n.], 2016. 2016.

FARIA, A. M.; MAZON, T. Early diagnosis of Zika infection using a ZnO nanostructures-based rapid electrochemical biosensor. **Talanta**, [s. l.], v. 203, n. January, p. 153–160, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.080>.

FERNANDES LOGUERCIO, L.; THESING, A.; DA SILVEIRA NOREMBERG, B.; VASCONCELLOS LOPES, B.; KURZ MARON, G.; MACHADO, G.; POPE, M. A.; LENIN VILLARREAL CARRENO, N. Direct Laser Writing of Poly(furfuryl

Alcohol)/Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 9, n. 17, 2022.

GARCIA, A. F.; ROLLEMBERG, M. D. C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1592–1596, 2007.

GIANCARLA, A.; ZANONI, C.; MERLI, D.; MAGNAGHI, L. R.; BIESUZ, R. A new cysteamine-copper chemically modified screen-printed gold electrode for glyphosate determination. **Talanta**, [s. l.], v. 269, 2024.

GOMES, F. T. **Estudo da Aplicabilidade de Carvão Residual Oriundo de Termoeletrica como Material de Eletrodo em Supercapacitores**. 2020. 1–42 f. - Universidade Federal do Amazonas, Amazonas 2020.

GONZÁLES CARMONA, J.; HERNÁNDEZ VOZMEDIANO, M. A.; GUINEA, F. El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales. **Investigación y Ciencia**, [s. l.], p. 8, 2010.

GOUVEIA-CARIDADE, C.; SOARES, D. M.; LIESS, H. D.; BRETT, C. M. A. Electrochemical, morphological and microstructural characterization of carbon film resistor electrodes for application in electrochemical sensors. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 254, n. 20, p. 6380–6389, 2008.

GÜNAYDIN, B.; ŞİR, N.; KAVLAK, S.; GÜNER, A.; MUTLU, M. A new approach for the electrochemical detection of phenolic compounds. Part I: Modification of craphite surface by plasma polymerization technique and characterization by Raman spectroscopy. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 473–479, 2010.

HARRIS, P. Transmission Electron Microscopy of Carbon: A Brief History. **Carbon**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 4, 2018.

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**, [s. l.], v. 2, n. 10, p. 6312–6324, 2019.

HELLER, A.; FELDMAN, B. **Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management**. [S. l.: s. n.], 2008.

HIRD, S. **Analysis of Pesticides in food and Environmental Samples**. [S. l.]: José L. Tadeo, 2008. 2008.v. 1.

JARED CARLOS. Contribuição ao estudo da Microscopia Eletrônica no Instituto Butantan. **Cadernos de História da Ciência**, [s. l.], v. 3, p. 204–211, 2015.

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.

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**, [s. l.], v. 9, n. 1, 2019.

JOHNSON, Z. T.; JARED, N.; PETERSON, J. K.; LI, J.; SMITH, E. A.; WALPER, S. A.; HOOE, S. L.; BREGER, J. C.; MEDINTZ, I. L.; GOMES, C.; CLAUSSEN, J. C. Enzymatic Laser-Induced Graphene Biosensor for Electrochemical Sensing of the Herbicide Glyphosate. **Global Challenges**, [s. l.], v. 6, n. 9, 2022.

KAKIHANA, M.; OSADA, M. Raman Spectroscopy as a Characterization Tool for Carbon Materials. *Em: CARBON ALLOYS*. ELSEVIER SCIENCE. [S. l.: s. n.], 2003. p. 285–298.

KHANMOHAMMADI, A.; JALILI GHAZIZADEH, A.; HASHEMI, P.; AFKHAMI, A.; ARDUINI, F.; BAGHERI, H. **An overview to electrochemical biosensors and sensors for the detection of environmental contaminants**. [S. l.]: Springer, 2020.

KRISHNAN, S. K.; SINGH, E.; SINGH, P.; MEYYAPPAN, M.; NALWA, H. S. A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 16, p. 8778–8781, 2019.

KUMAR, P.; KIM, K. H.; DEEP, A. Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 70, p. 469–481, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.066>.

KUMARI, S.; YADAV, B. S.; YADAV, R. B. Synthesis and modification approaches for starch nanoparticles for their emerging food industrial applications: A review. **Food Research International**, [s. l.], v. 128, p. 108765, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108765>.

LIMA, A. L. L. **Estudos de eletroquímica reações químicas e energia**. Curitiba: Intersaberes, 2020.

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**, [s. l.], v. 5, p. 1–8, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms6714>.

LIU, X.; ZHANG, F.; ZHANG, Q.; WAN, Z.; CHEN, X. **Laser-scribed graphene for sensors: preparation, modification, applications, and future prospects**. [S. l.]: Ji Hua Laboratory, 2023.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, [s. l.], v. 42, n. 117, p. 518–534, 2018.

LUCCHESI, G. **AGROTÓXICOS-CONSTRUÇÃO DA LEGISLAÇÃO**. [S. l.: s. n.], 2005.

MARON, G. K.; MASTEGHIN, M. G.; GEHRKE, V.; RODRIGUES, L. S.; ALANO, J. H.; ROSSATO, J. H. H.; MASTELARO, V. R.; DUPONT, J.; ESCOTE, M. T.; SILVA, S. R. P.; CARRENO, N. L. V. Enhanced pseudocapacitive behaviour in laser-written graphene micro-supercapacitors decorated with nickel cobalt sulphide nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 168, 2023.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MARX, Í. M. G.; VELOSO, A. C. A.; DIAS, L. G.; CASAL, S.; PEREIRA, J. A.; PERES, A. M. Electrochemical sensor-based devices for assessing bioactive compounds in olive oils: A brief review. [S. l.]: **MDPI AG**, 2018.

MENDONÇA, M. C. P.; SOARES, E. S.; DE JESUS, M. B.; CERAGIOLI, H. J.; FERREIRA, M. S.; CATHARINO, R. R.; DA CRUZ-HÖFLING, M. A. Reduced graphene oxide induces transient blood-brain barrier opening: An in vivo study. **Journal of Nanobiotechnology**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–13, 2015.

MORAES, F. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; BRETT, C. M. A. Direct electrochemical determination of glyphosate at copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube film electrodes. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 22, n. 14, p. 1586–1591, 2010.

NEMČEKOVÁ, K.; LABUDA, J. **Advanced materials-integrated electrochemical sensors as promising medical diagnostics tools: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

NEROZZI, C.; RECUERO, S.; GALEATI, G.; BUCCI, D.; SPINACI, M.; YESTE, M. Effects of Roundup and its main component, glyphosate, upon mammalian sperm

function and survival. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67538-w>.

NOORI, J. S.; DIMAKI, M.; MORTENSEN, J.; SVENDSEN, W. E. Detection of glyphosate in drinking water: A fast and direct detection method without sample pretreatment. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 18, n. 9, 2018.

OLIVEIRA, M. E.; LOPES, B. V.; ROSSATO, J. H. H.; MARON, G. K.; GALLO, B. B.; LA ROSA, A. B.; BALBONI, R. D. C.; ALVES, M. L. F.; FERREIRA, M. R. A.; DA SILVA PINTO, L.; CONCEIÇÃO, F. R.; PIVA, E.; DE PEREIRA, C. M. P.; ESCOTE, M. T.; CARREÑO, N. L. V. Electrochemical Biosensor Based on Laser-Induced Graphene for COVID-19 Diagnosing: Rapid and Low-Cost Detection of SARS-CoV-2 Biomarker Antibodies. **Surfaces**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 187–201, 2022.

OLIVEIRA, P. C.; MAXIMIANO, E. M.; OLIVEIRA, P. A.; CAMARGO, J. S.; FIORUCCI, A. R.; ARRUDA, G. J. Direct electrochemical detection of glyphosate at carbon paste electrode and its determination in samples of milk, orange juice, and agricultural formulation. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, [s. l.], v. 53, n. 12, p. 817–823, 2018.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PELAEZ, V.; BITTES FÁBIO HENRIQUE, T.; RODRIGUES DA SILVA, L. **Agrochemical regulation in Brazil: market power vs. health and environment defense**. [S. l.: s. n.], 2010.

PELAEZ, V. M.; DA SILVA, L. R.; GUIMARÃES, T. A.; DAL RI, F.; TEODOROVICZ, T. A (des)coordenação de políticas para a indústria de agrotóxicos no Brasil. **Revista Brasileira de Inovação**, [s. l.], v. 14, p. 153, 2015.

PEREIRA, J. A. M. Fullerenos: Uma breve revisão. **Exacta**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 269–280, 2012.

PINTADO, S.; MONTOYA, M. R.; RODRÍGUEZ-AMARO, R.; MAYÉN, M.; MIGUEL, J.; MELLADO, R. **Electrochemical Determination of Glyphosate in Waters Using Electrogenated Copper Ions**Int. J. Electrochem. Sci. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: www.electrochemsci.org.

PORTIER, C. J. A comprehensive analysis of the animal carcinogenicity data for glyphosate from chronic exposure rodent carcinogenicity studies. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 1–17, 2020.

PRIYADARSINI, S.; MOHANTY, S.; MUKHERJEE, S.; BASU, S.; MISHRA, M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 123–137, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0265-6>.

REGIART, Matías; FERNÁNDEZ-BALDO, M. A.; NAVARRO, P.; PEREIRA, S. V.; RABA, J.; MESSINA, G. A. Nanostructured electrode using CMK-8/CuNPs platform for herbicide detection in environmental samples. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 157, n. February, p. 105014, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105014>.

REGIART, Matías; FERNÁNDEZ-BALDO, M. A.; NAVARRO, P.; PEREIRA, S. V.; RABA, J.; MESSINA, G. A. Nanostructured electrode using CMK-8/CuNPs platform for herbicide detection in environmental samples. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 157, 2020b.

REGIART, Matias; KUMAR, A.; GONÇALVES, J. M.; SILVA JUNIOR, G. J.; MASINI, J. C.; ANGNES, L.; BERTOTTI, M. An Electrochemically Synthesized Nanoporous Copper Microsensor for Highly Sensitive and Selective Determination of Glyphosate. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 7, n. 7, p. 1558–1566, 2020.

REYNOSO, E. C.; TORRES, E.; BETTAZZI, F.; PALCHETTI, I. Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: The case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids. [S. l.]: **MDPI**, 2019.

ROSSATO, J. H. H.; OLIVEIRA, M. E.; LOPES, B. V.; GALLO, B. B.; LA ROSA, A. B.; PIVA, E.; BARBA, D.; ROSEI, F.; CARREÑO, N. L. V.; ESCOTE, M. T. A Flexible Electrochemical Biosensor Based on NdNiO₃Nanotubes for Ascorbic Acid Detection. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 3394–3405, 2022.

SALIH, E.; MEKAWY, M.; HASSAN, R. Y. A.; EL-SHERBINY, I. M. Synthesis, characterization and electrochemical-sensor applications of zinc oxide/graphene oxide nanocomposite. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 137–144, 2016.

SEHIT, E.; ALTINTAS, Z. **Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors: An updated review (2016-2020)**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

SETZNAGL, S.; CESARINO, I. Copper nanoparticles and reduced graphene oxide modified a glassy carbon electrode for the determination of glyphosate in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1720667>.

SIERRA, E. V.; MÉNDEZ, M. A.; SARRIA, M.; CORTÉS, M. T. **ELECTROOXIDACIÓN DE GLIFOSATO SOBRE ELECTRODOS DE NÍQUEL Y COBRE** *Quim. Nova*. [S. l.: s. n.], 2008.

SILVA JR., A. Í. da; ARAÚJO FILHO, H. da C.; SILVA, R. C. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 512–517, 2000.

SINGH, S.; KUMAR, V.; DATTA, S.; WANI, A. B.; DHANJAL, D. S.; ROMERO, R.; SINGH, J. **Glyphosate uptake, translocation, resistance emergence in crops, analytical monitoring, toxicity and degradation: a review**. [S. l.]: Springer, 2020.

SINGH, R.; SHUKLA, A.; KAUR, G.; GIRDHAR, M.; MALIK, T.; MOHAN, A. **Systemic Analysis of Glyphosate Impact on Environment and Human Health**. [S. l.]: American Chemical Society, 2023.

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

TAN, J.; CHEN, H.; GAO, Y.; LI, H. Nitrogen-doped porous carbon derived from citric acid and urea with outstanding supercapacitance performance. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 178, p. 144–152, 2015.

TEIXEIRA, D. E.; PAULA, R. L. G.; NAPOLITANO, H. B. Legislação e Normatização para o Glifosato no Brasil. **Revista Processos Químicos**, [s. l.], v. 13, n. 25, p. 105–116, 2019.

TEÓFILO, R. F.; REIS, E. L.; REIS, C.; SILVA, G. A.; KUBOTA, L. T. Glyphosate Determination. **Optimization**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 865–871, 2004.

THANH, C. T.; BINH, N. H.; DUOC, P. N. D.; THU, V. T.; VAN TRINH, P.; ANH, N. N.; VAN TU, N.; TUYEN, N. V.; VAN QUYNH, N.; TU, V. C.; THAO, B. T. P.; THANG, P. D.; ABE, H.; VAN CHUC, N. Electrochemical Sensor Based on Reduced Graphene Oxide/Double-Walled Carbon Nanotubes/Octahedral Fe₃O₄/Chitosan Composite for Glyphosate Detection. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 106, n. 6, p. 1017–1023, 2021.

THONGPRAKAISANG, S.; THIAANTANAWAT, A.; RANGKADILOK, N.; SURIYO, T.; SATAYAVIVAD, J. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 59, p. 129–136, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.05.057>.

TYAGI, D.; WANG, H.; HUANG, W.; HU, L.; TANG, Y.; GUO, Z.; OUYANG, Z.; ZHANG, H. Recent advances in two-dimensional-material-based sensing technology toward health and environmental monitoring applications. **Nanoscale**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 3535–3559, 2020.

WHO, W. H. O. **Some organophosphate insecticides and herbicides. X Volume 112**. [S. l.: s. n.], 2017. 2017.v. 112. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/mono112.pdf>.

YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 1609–1620, 2018.

ZANONI, M. V. B.; BORGES, A. S.; BENEDETTI, A. V.; YAMANAKA, H.; DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR, M.; BESSEGATO, G. G.; STRADIOTTO, N. R.; DE PAIVA E SILVA ZANTA, C. L.; DE ANDRADE, A. R. Overview of the Electrochemistry and Electroanalytical chemistry in Brazil. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 663–669, 2017.

ZHANG, L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 2520–2531, 2009.