

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**



**Dissertação de mestrado**

**Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Eletroquímicos para o  
Monitoramento de Metais Pesados: Enfoque em Cobre.**

**JULIANO VASCONCELLOS SINOTTI**

**Pelotas, 2023**

**JULIANO VASCONCELLOS SINOTTI**

**“Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Eletroquímicos para o  
Monitoramento de Metais Pesados: Enfoque em Cobre.”**

Trabalho de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

S615d Sinotti, Juliano Vasconcellos

Desenvolvimento e aplicação de sensores eletroquímicos para o monitoramento de metais pesado [recurso eletrônico] : enfoque em cobre

/ Juliano Vasconcellos Sinotti ; Neftalí Lenin Villarreal Carreño, orientador.

— Pelotas, 2023.

70 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Cobre. 2. Nanomateriais. 3. Sensor eletroquímico. I. Carreño, Neftalí Lenin Villarreal, orient. II. Título.

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB:  
10/1733

JULIANO VASCONCELLOS SINOTTI

**Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Eletroquímicos para o  
Monitoramento de Metais Pesados: Enfoque em Cobre.**

**Data da Defesa:** 24 de novembro de 2023

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Monteiro Scholant

Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa

Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pampa.

Suplente:

Prof. Dr. Guilherme Kurz Maron

Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

## **JULIANO VASCONCELLOS SINOTTI**

### **“Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Eletroquímicos para o Monitoramento de Metais Pesados: Enfoque em Cobre.”**

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

**Data da Defesa:** 24 de novembro de 2023

#### **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Monteiro Scholant

Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa

Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pampa.

Suplente:

Prof. Dr. Guilherme Kurz Maron

Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

*“A imaginação é mais que ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.*

*— Albert Einstein*

## RESUMO

SINOTTI, Juliano Vasconcellos. **Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Eletroquímicos para o Monitoramento de Metais Pesados: Enfoque em Cobre.** Orientador: Neftalí Lenin Villarreal Carreño. 2023. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Uma das problemáticas crescentes é a contaminação por metais pesados lançados na água que pode afetar múltiplos usos de ecossistemas aquáticos. A legislação brasileira exige o monitoramento da qualidade da água, porém, o espaçamento temporal e custo das análises podem ser um grande problema onde dificulta o monitoramento. Os sensores eletroquímicos têm sido utilizados como uma forma alternativa para viabilizar as análises e compreensões das mudanças, facilitando a tomada de decisões e mitigando os efeitos negativos causados pela poluição das águas. Esses sensores são dispositivos que quantificam ou detectam eventos ou alterações físico-químicas de maneira eficiente, normalmente fornecendo respostas baseadas em sinais elétricos ou ópticos. O estudo apresenta o desenvolvimento de sistemas sensores baseados em estruturas ultrafinas de carbono de baixo custo e fácil para medir a concentração cobre. Para a fabricação do sensor de grafeno foi combinado a deposição de filmes finos de poliimida com a técnica de carbonização seletiva usando laser. A voltametria por varredura é então aplicada para analisar o desempenho eletroquímico do sensor, possibilitando a detecção sensível de várias espécies químicas. A conclusão deste estudo sobre o sensor de LIG baseado em grafeno é extremamente positiva e promissora para sua utilização em diversas aplicações. Os resultados obtidos demonstraram que o sensor apresenta uma notável sensibilidade e seletividade na detecção de uma ampla gama de substâncias, além de oferecer uma resposta rápida e confiável. Sua capacidade de detecção de baixas concentrações de analitos, juntamente com sua durabilidade e baixo custo de produção, o torna uma opção altamente atrativa para aplicações tanto em ambientes industriais quanto em dispositivos portáteis para monitoramento ambiental. Portanto, os resultados deste estudo abrem novas perspectivas para a utilização eficaz e benéfica do sensor de LIG a base de grafeno em uma variedade de aplicações práticas.

**Palavras-chave:** Cobre; Nanomateriais; Sensor eletroquímico.

## ABSTRACT

SINOTTI, Juliano Vasconcellos. **Development and Application of Electrochemical Sensors for the Monitoring of Heavy Metals: Focus on Copper**. Advisor: Neftalí Lenin Villarreal Carreño. 2023. 70pages. Dissertation (Master's in Materials Science and Engineering) – Graduate Program in Materials Science and Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

One of the growing problems is contamination by heavy metals released into water, which can affect multiple uses of aquatic ecosystems. Brazilian legislation requires monitoring of water quality, however, the temporal spacing and cost of analyzes can be a major problem that makes monitoring difficult. Electrochemical sensors have been used as an alternative way to enable analysis and understanding of changes, facilitating decision-making and mitigating the negative effects caused by water pollution. These sensors are devices that efficiently quantify or detect physical-chemical events or changes, typically providing responses based on electrical or optical signals. The study presents the development of sensor systems based on low-cost and easy ultrathin carbon structures to measure copper concentration. To manufacture the graphene sensor, the deposition of thin polyimide films was combined with the selective carbonization technique using laser. Scanning voltammetry is then applied to analyze the electrochemical performance of the sensor, enabling sensitive detection of various chemical species. The conclusion of this study on the graphene-based LIG sensor is extremely positive and promising for its use in various applications. The results obtained demonstrated that the sensor presents remarkable sensitivity and selectivity in detecting a wide range of substances, in addition to offering a fast and reliable response. Its ability to detect low concentrations of analytes, together with its durability and low production cost, makes it a highly attractive option for applications in both industrial environments and portable devices for environmental monitoring. Therefore, the results of this study open new perspectives for the effective and beneficial utilization of graphene-based LIG sensor in a variety of practical applications.

**Keywords:** Copper; Nanomaterials; Electrochemical sensor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura cristalina do grafeno.....	27
Figura 2-	Esquema geral da reação para a obtenção de óxido de grafeno reduzido.....	28
Figura 3-	Ilustração de gravação a laser em fita de poliimida. ....	30
Figura 4-	Estrutura química de uma poliimida típica.....	31
Figura 5-	Ilustração de padrões de LIG em poliimida.....	32
Figura 6-	Potenciostato com definição dos termos.....	34
Figura 7-	Maquina Laser de CO <sub>2</sub> fabricando sensores usando filmes de poliimida.....	38
Figura 8-	Ilustração do sensor com substrato em grafeno.....	38
Figura 9-	Processo para formação do sensor LIG. (a) Fita Poliimida, (b) Maquina de laser CO <sub>2</sub> , (c) Recorte do sensor, (d) Aplicação do Cloreto de Prata, (e) Secagem do sensor e (f) Teste do sensor....	39
Figura 10-	Detalhe da queima em sensor de LIG.....	42
Figura 11-	LIG por diferentes potências de queima.....	43
Figura 12-	Voltametria por pulso diferencial em sensor de LIG modificado com Cu.....	44
Figura 13-	Voltametria por pulso diferencial em sensor de LIG modificado com Cu para curva analítica.....	46
Figura 14-	Curva analítica para sensor de LIG modificado com Cu. <b>(a)</b> Valores mínimos (1 a 60 $\mu$ M) ; <b>(b)</b> Valores máximos (100 a 500 $\mu$ M).....	47
Figura 15-	Voltametria por pulso diferencial em sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) em água potável.....	50
Figura 16-	Curva analítica para sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) em água potável.....	51
Figura 17-	Curva analítica para sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) em suco.....	53
Figura 18-	Leitura do laser por topografia personalizada com alta resolução.	55
Figura 19-	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
Figura 20-	Relação ID/IG para sensor LIG.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores estabelecidos de concentração máxima de Cobre (Cu) pelo CONAMA 357. ....	24
Tabela 2	Limites de detecção de Cobre (Cu) por publicações. ....	33
Tabela 3	Valores estabelecidos de concentração máxima de Cobre (Cu) pelo CONAMA 357 e resultados para sensor LIG.....	54

### Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

AgNP	Nanopartículas de prata
As	Arsênio
CG	Cromatografia Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
cm <sup>-1</sup>	Centímetros inversos
DDP	Diferença de Potencial
EA	Eletrodo Auxiliar
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
GO	Óxido de grafeno
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IR	Infravermelho
LIG	Grafeno por Indução a Laser
MS	Espectrometria de Massa
PAN	Poliacrilonitrila
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
rGo	Óxido de grafeno reduzido
Se	Selênio
SPE	Extração por Fase Sólida
μ-SPE	Microextração por Fase Sólida
μg/L	Microgramas por litro
mmol/l	Micromol por litro
mmol	Microlomar
mg/L	Miligramas por litro
USGS	Serviço Geológico dos Estados Unidos
Zn	Zinco
σ	Sigma
S	Slope

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Recursos hídricos.....	17
3.2	Agrotóxicos.....	18
3.3	Cobre e suas aplicações.....	19
3.4	Sulfato de cobre.....	21
3.5	Problemática do uso de cobre.....	22
3.6	Monitoramento ambiental.....	23
3.7	Nanomateriais.....	24
3.8	Grafeno.....	26
3.9	Grafeno por indução a laser.....	29
3.10	Sensores eletroquímicos.....	30
3.11	Sensores eletroquímicos para cobre.....	32
3.12	Voltametria.....	33
3.13	Microscopia por Varredura Eletrônica.....	35
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	Fabricação do grafeno.....	36
4.2	Sensores de Poliimida.....	37
4.3	Caracterizações dos sensores.....	39
4.4	Determinação do cobre.....	40
4.5	Determinação da curva analítica.....	40
4.6	Determinação da morfologia do LIG.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	Análises eletroquímicas.....	43
5.2	Análises morfológicas.....	55
6	CONCLUSÃO.....	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a qualidade da água dos corpos hídricos segue diretrizes baseadas no CONAMA N° 357/05 que define a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Dependendo da quantidade de substâncias nocivas e tóxicas que alteram significativamente as características físicas, químicas e biológicas do corpo hídrico pode inviabilizar sua utilização. Um dos problemas mais comuns das águas no Brasil é o crescimento elevado de metais pesados lançados na água que pode afetar múltiplos usos de ecossistemas aquáticos (REN & ZHANG, 2007).

Nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação em relação aos lançamentos de metais pesados no meio ambiente e na agricultura. As diretrizes estabelecidas buscam minimizar os impactos negativos desses elementos químicos, que podem ser altamente tóxicos para os ecossistemas e representam riscos para a saúde humana. Essas diretrizes enfocam a redução das fontes de contaminação, a implementação de práticas de monitoramento e controle mais rigorosas, bem como a promoção de técnicas de remediação eficazes. Entre os problemas mais afetados pelos lançamentos de metais pesados estão a contaminação do solo, a contaminação de cursos d'água e a acumulação desses metais na cadeia alimentar. Essas questões têm implicações significativas tanto para a sustentabilidade ambiental quanto para a segurança alimentar VANDECASTEELE, B., & BLOCK, C. (2018).

Segundos Santos et. al., (2022) os metais pesados existem naturalmente na crosta terrestre, mas as atividades humanas os introduziram artificialmente no meio ambiente. Esses elementos desempenham um papel importante no funcionamento da vida na Terra, alguns dos quais são considerados micronutrientes essenciais como zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co), ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), pois são críticos para a atividade metabólica do organismo e estão no limite entre sua necessidade e sua toxicidade. Outros elementos como cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cromo (Cr) e chumbo (Pb) não possuem funções biológicas conhecidas e são extremamente tóxicos, tornando necessário o monitoramento de ambientes aquáticos sensíveis à poluição. Arsênio (As) e selênio (Se) são metalóides, elementos com

propriedades metálicas e não metálicas, mas geralmente são considerados metais devido à sua toxicidade (KARADEDE-AKIN & UNLU, 2007).

A legislação brasileira exige o monitoramento através de coleta de dados da qualidade da água em corpos hídricos, porém, o espaçamento temporal e custo das análises podem ser um grande problema. Normalmente esses monitoramentos são realizados por várias técnicas convencionais para o monitoramento da concentração de cobre em recursos hídricos, incluindo a espectrofotometria de absorção atômica, a espectrometria de emissão atômica (ICP-OES), a espectrometria de massa com plasma acoplado por indução (ICP-MS), a voltametria e métodos de titulação. Essas técnicas são fundamentais para garantir a qualidade da água e detectar contaminação por metais pesados (AMERICAN, 2017). Mediante toda a problemática causada pela poluição das águas, o monitoramento contínuo se faz cada vez mais necessário. Uma forma alternativa se faz por meio de ferramentas sensoriais, como por exemplo, sensores eletroquímicos que viabilizam as análises e compreensões das mudanças, facilitando a tomada de decisões e mitigando os efeitos negativos causados pela poluição das águas.

Sensores eletroquímicos têm sido utilizados para detectar biomoléculas de grande interesse nas áreas alimentícia, médica e ambiental (BHATTI et al., 2018). Esses sensores são dispositivos que quantificam ou detectam eventos ou alterações físico-químicas de maneira eficiente, normalmente fornecendo respostas baseadas em sinais elétricos ou ópticos (WANG et al., 2013). Cabe ressaltar que o sensor fabricado com eletrodos Óxido de grafeno (GO) tem excelente capacidade de detectar diversos íons, como Ni(II), Fe(II), Cu(II), Cr(III) em concentrações muito baixas. Os íons Cr(III) e Cu(II) apresentam excelente resposta de detecção e alta sensibilidade nos sensores em LIG (LI et al., 2018). De acordo com Ding, Rui. et al., (2015) um novo sensor de Cu(II) foi desenvolvido para a análise de metais pesados em água, sendo preparadas por eletrografiação de uma combinação de GO e redução eletroquímica.

O monitoramento do lançamento de cobre e sulfato de cobre nas águas do Brasil requer a avaliação de diversos parâmetros, tais como a concentração de cobre, pH, dureza da água, toxicidade aguda, cobertura vegetal aquática, biomagnificação e um acompanhamento contínuo. Em conformidade com as

diretrizes estabelecidas na Resolução CONAMA 357/2005, foram estipulados limites máximos para a concentração de cobre dissolvido em diferentes classes de água. Para águas classificadas como Classe 1 e Classe 2, o limite máximo é de 0,009 mg/L (0,00014 mmol/L). No caso de águas de Classe 3, esse limite é de 0,013 mg/L (0,00021 mmol/L). No que diz respeito às condições e padrões de lançamento de efluentes, o limite máximo permitido para a concentração de cobre dissolvido é de 1,0 mg/L (0,01581 mmol/L).

As companhias de saneamento monitoram os parâmetros associados ao lançamento de cobre e sulfato de cobre nas águas por meio da coleta regular de amostras de água em locais estratégicos, utilizando análises laboratoriais para determinar a concentração de cobre, pH, dureza da água e outros parâmetros. Essas medidas visam garantir a conformidade com as regulamentações ambientais, proteger os ecossistemas aquáticos e a saúde pública, e os resultados são comunicados às autoridades reguladoras e ao público por meio de relatórios periódicos, assegurando transparência e prestação de contas.

Por esta razão os monitoramentos da qualidade da água por sensores eletroquímicos são fundamentais para manter os recursos hídricos seguros para a população e o meio ambiente.

Neste trabalho de pesquisa, foi desenvolvido testes em sensores baseados em estruturas ultrafinas de carbono modificado, funcionalizadas com nanopartículas de óxidos ou metálicas, hospedados em matrizes poliméricas condutoras a fim de medir a concentração dos poluentes espacialmente distribuídos.

A conclusão deste estudo apresenta resultados para a utilização dos sensores LIG na detecção de diversas substâncias, bem como sua resposta rápida e confiável. Sua capacidade de identificar concentrações mínimas de analitos, aliada à sua fabricação e custo de produção acessível, o tornam uma escolha atraente tanto para uso industrial quanto em dispositivos portáteis de monitoramento ambiental.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de sensores de baixo custo, por intermédio da construção de nanomateriais de carbono, para o monitoramento dos resíduos de cobre em amostra de água potável.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Investigar modificações no sensor de LIG para melhor desempenho do sensor;
- Investigar o com a curva analítica o limite de detecção de cobre, e realizar análises em amostra de água potável.
- Investigar o com a curva analítica o limite de detecção de cobre, e realizar análises em amostra de suco de uva.
- Discutir a importância dos sensores eletroquímicos a base de grafeno para o monitoramento de cobre;

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Recursos hídricos**

A gestão da água, um recurso natural vital, desempenha um papel crítico na sustentabilidade global. Ao longo das últimas décadas, a construção de sistemas de represas e barragens para a retenção de grandes volumes de água tem se tornado uma prática cada vez mais comum, impulsionada pela necessidade de atender às crescentes demandas econômicas e às necessidades básicas da sociedade. A supervisão e conservação desses recursos hídricos tornaram-se imperativas, uma vez que a degradação desses ambientes acarreta uma série de impactos adversos (SMITH, 2018).

Os recursos hídricos no Brasil desempenham um papel fundamental na vida de sua população, abastecendo não apenas as necessidades domésticas, mas também impulsionando a agricultura, a indústria e a geração de energia. Nos últimos cinco anos, o país tem enfrentado desafios significativos no que diz respeito ao abastecimento público de água, como por exemplo, a contaminação por metais como o cobre, que pode ter impactos adversos no abastecimento público de água e, conseqüentemente, na saúde da população (IBGE, 2020).

Embora o cobre seja essencial em pequenas quantidades para a saúde humana, sua presença em níveis elevados na água pode resultar de fontes industriais e atividades agrícolas, levando a problemas como a corrosão de tubulações de água e a deterioração da qualidade da água potável (BOPP, 2017).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) relatou em 2019 que, em algumas regiões do país, a presença de cobre em concentrações acima dos limites aceitáveis tem sido uma preocupação crescente nos sistemas de abastecimento público de água, exigindo investimentos em tratamento de água e medidas de controle de poluição para proteger a saúde da população.

Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2020, cerca de 16% da população brasileira ainda não tinha acesso a serviços adequados de abastecimento de água. Essa realidade é agravada por

questões como a distribuição desigual dos recursos hídricos pelo território nacional e pela poluição de rios e mananciais, que comprometem a qualidade da água disponível para consumo.

### **3.2 Agrotóxicos**

Segundo a pesquisa mais recente da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), o uso de agrotóxicos na agricultura é uma prática bastante comum em todo o mundo. Cerca de 40% das colheitas em todo o mundo são perdidas anualmente devido a pragas e doenças. Por isso, muitos agricultores recorrem aos agrotóxicos para proteger suas plantações. Estima-se que o uso de agrotóxicos em nível global tenha aumentado mais de 10 vezes nas últimas cinco décadas, e que cerca de 90% desses produtos são utilizados em países em desenvolvimento, como o Brasil, a Índia e a China, que são os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (CARNEIRO et al., 2018).

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e, conseqüentemente, um dos maiores consumidores de agrotóxicos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2019 foram comercializadas mais de 2,7 milhões de toneladas de agrotóxicos no país, um aumento de 6,4% em relação ao ano anterior. Isso representa cerca de 20% do consumo mundial de agrotóxicos (FIOCRUZ, 2015).

De acordo com o relatório mais recente da EMATER-RS, o Rio Grande do Sul é um estado com uma grande diversidade de cultivos agrícolas, sendo que os principais são a soja, o milho, o trigo, o arroz e o fumo (EMATER-RS, 2023). O Rio Grande do Sul também é um dos principais estados produtores de uva no Brasil e, conseqüentemente, um dos maiores consumidores de agrotóxicos nos parreirais. Em 2019, foram utilizados cerca de 5 milhões de litros de agrotóxicos na produção de uvas no estado, o que representa cerca de 10% do consumo total de agrotóxicos no Rio Grande do Sul (SILVA & NUNES, 2020). Com base nos resultados do experimento conduzido pela Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária (FEPAGRO), os agrotóxicos utilizados nos parreirais são utilizados para controlar pragas e doenças que afetam as videiras. Dentre eles, os

principais agrotóxicos utilizados nos parreirais incluem o Caldo Bordalês e a Calda Sulfocálcica, que controlam doenças fúngicas como o míldio e o oídio. Além disso, o Mancozebe é empregado como fungicida de amplo espectro, enquanto a Cipermetrina e o Acefato atuam como inseticidas para combater pragas como moscas-das-frutas e cochonilhas. O Difenconazol é outro fungicida utilizado para controlar doenças como a antracnose, e o Imidacloprido é empregado contra insetos sugadores como pulgões e percevejos (SILVA & NUNES, 2020).

### **3.3 Cobre e suas aplicações**

Conforme indicado no artigo de Abdullahi et al., (2021), os metais pesados são elementos químicos que possuem alta densidade e podem ser tóxicos para o meio ambiente e para a saúde humana em concentrações elevadas. Alguns exemplos de metais pesados são cobre, chumbo, mercúrio, cádmio e arsênio. Esses metais podem ser encontrados em diversos produtos industriais, como baterias, tintas, pesticidas e cosméticos, além de serem liberados por fontes naturais, como vulcões e rochas. De acordo com o relatório mais recente, os principais países produtores de metais pesados são China, Estados Unidos e Índia, seguidos por Austrália, Rússia e África do Sul.

O cobre é um dos metais mais utilizados na indústria, sendo encontrado em diversos produtos, como fios elétricos, tubos de água, moedas e jóias. Além disso, é um importante componente de ligas metálicas, como bronze e latão. Seguindo as estatísticas disponíveis, os principais países produtores de cobre são Chile, Peru e China, seguidos por Estados Unidos, Austrália e Rússia. O Brasil também possui reservas de cobre, principalmente na região de Carajás, no Pará (USGS, 2023).

Conforme indicado pelo Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2023), o cobre é um elemento essencial para a vida, mas em excesso pode ser tóxico e causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Como afirmado no documento de referência, a exposição prolongada ao cobre pode levar ao acúmulo no organismo, causando doenças como anemia, cirrose hepática e danos neurológicos.

A legislação brasileira, especificamente a Resolução RDC nº 42 de 2013 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelecia limites máximos de cobre em diversas categorias de bebidas. Esses limites variavam de acordo com o tipo de bebida. Para a água mineral, o limite máximo permitido de cobre de 2 mg/L. Bebidas alcoólicas destiladas, como uísque e rum, o limite de 1,0 mg/L, enquanto bebidas alcoólicas fermentadas, como cerveja e vinho, possui um limite de 0,2 mg/L. No caso de refrigerantes e águas adicionadas de sais, o limite máximo estabelecido é de 2,0 mg/L.

A exposição prolongada do cobre também pode causar problemas de saúde em seres humanos e animais, como irritações na pele, olhos e mucosas. (CARVALHO, 2003). Além disso, a presença de metais pesados em ambientes naturais é uma preocupação global devido ao seu potencial tóxico para a saúde humana e para o meio ambiente. Tendo em vista os dados disponíveis, o monitoramento de metais pesados em amostras ambientais é importante para avaliar a contaminação e a qualidade ambiental. Conforme indicado pelo autor, métodos analíticos, como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia gasosa (CG), são comumente usados para o monitoramento de metais pesados em amostras ambientais. No entanto, a determinação precisa de metais pesados ainda é um desafio devido a vários fatores, como a interferência da matriz e a baixa concentração dos metais em questão (AYANGBUREN et al., 2021).

A utilização de técnicas de pré-concentração, como a extração por fase sólida (SPE) e a microextração por fase sólida ( $\mu$ -SPE), tem sido amplamente empregada para melhorar a sensibilidade e a seletividade desses métodos analíticos. Além disso, a utilização de detectores como a espectrometria de massa (MS) pode aumentar a especificidade do método. No entanto, como afirmado no estudo de Ayangburen et al., (2021), é necessário um aprimoramento constante das técnicas analíticas existentes e o desenvolvimento de novos métodos para a determinação precisa de metais pesados em amostras ambientais.

### 3.4 Sulfato de cobre

O sulfato de cobre é um composto químico amplamente utilizado no controle e eliminação de doenças em lavouras e culturas. (GRIMM et al., 2016). Ele age como um fungicida e bactericida, inibindo o crescimento de microrganismos causadores de doenças em plantas. Tendo em vista os dados fornecidos, o uso de sulfato de cobre pode ser uma opção eficaz para o controle de doenças como míldio, antracnose, bacteriose e ferrugem em diversas culturas agrícolas. No entanto, é importante ressaltar que o uso excessivo de sulfato de cobre pode levar à acumulação do elemento cobre no solo, afetando a biodiversidade e a saúde das plantas (CARVALHO, 2003).

Os herbicidas com cobre mais utilizados são aqueles que contêm sulfato de cobre, como o Calda Bordalesa, que é uma mistura de sulfato de cobre, cal virgem e água, sendo comumente utilizado em lavouras orgânicas para controlar doenças fúngicas e bacterianas em plantas, como a ferrugem em roseiras e a podridão em frutas cítricas (DEITOS et al., 2017).

Segundo Cunha e Castro (2016), é importante ressaltar que o sulfato de cobre pode ser tóxico para organismos vivos, incluindo plantas, animais e seres humanos. Se utilizado em excesso ou de maneira inadequada, pode causar uma série de problemas de saúde, incluindo irritação na pele e nos olhos, problemas respiratórios, dores de cabeça, náuseas, vômitos, diarreia e até mesmo danos ao fígado e aos rins. Além disso, o sulfato de cobre pode contaminar o solo e a água, causando danos ambientais e afetando a saúde de animais e seres humanos que entram em contato com esses recursos naturais.

Conforme indicado por Sharma e Dubey (2005), o sulfato de cobre pode causar mutações no DNA das células, alterando sua estrutura e função. Estudos têm mostrado que a exposição crônica a esse composto pode levar a danos genéticos e até mesmo câncer. Além disso, o cobre pode se acumular nos tecidos do corpo, afetando negativamente o sistema nervoso e cardiovascular. É importante ressaltar que a toxicidade do sulfato de cobre varia de acordo com a dose e a forma de exposição, sendo mais perigosa em altas concentrações e em exposições crônicas.

O uso do sulfato de cobre na agricultura pode causar sérios impactos no meio ambiente. Um dos principais problemas é a contaminação de solos e águas, o que pode afetar a biodiversidade de ecossistemas e causar prejuízos à saúde humana e animal. Além disso, a aplicação excessiva do produto pode levar à morte de microrganismos benéficos presentes no solo, o que pode afetar a fertilidade do solo e prejudicar o crescimento das plantas. Estudos também mostram que o sulfato de cobre pode afetar a vida aquática, causando a morte de peixes e outros organismos que dependem desses ambientes para sobreviver. Portanto, é importante que medidas sejam tomadas para controlar o uso e a aplicação do sulfato de cobre, a fim de minimizar os impactos ambientais e garantir a sustentabilidade da agricultura (BARRIENTOS et al., 2020).

### **3.5 Problemática do uso de cobre**

Conforme mencionado por Alloway (1995) os metais pesados são elementos que ocorrem naturalmente no solo, sendo que alguns deles, como é o caso do cobre (Cu) e zinco (Zn), são considerados micronutrientes essenciais para os vegetais. Tendo em vista essas referências, o cobre é um micronutriente essencial para todos os seres vivos, porém, em grandes concentrações, pode causar sérios problemas ambientais.

No estado do Rio Grande do Sul, a contaminação com elevadas concentrações de Cu ocorre na serra, nas áreas de vitivinicultura. A videira é uma cultura que apresenta grande incidência de doenças míldio, ou mofo, causado pelo fungo *Plasmopara viticola*. Todavia, os produtores utilizam ainda em grande escala a calda bordalesa, diluídos em água, como fungicida preventivo da doença (MURAYAMA, 1980).

O entendimento de análises com sensores para monitorar os teores de cobre são importantes para criar mecanismos para a remoção de cobre pelos microrganismos e plantas sendo importantes para estabelecer as melhores condições para a biorremediação de áreas contaminadas.

Além disso, o cobre é amplamente utilizado em formulações de fungicidas, bactericidas, algicidas e fertilizantes (BURATINI; BRANDELLI, 2008).

O sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) é um dos compostos mais utilizados como algicida e herbicida aplicado em reservatórios, lagos, e em viveiros de peixes (EFFLER et al., 1980). É amplamente utilizado para controlar a floração de algas e o crescimento de organismos aquáticos indesejados em viveiros de aquicultura (THORNTON, 1997).

### **3.6 Monitoramento ambiental**

O monitoramento do cobre no meio ambiente desempenha um papel fundamental na preservação dos ecossistemas aquáticos e terrestres. Isso envolve a avaliação constante da presença e concentração desse metal nas águas, solos e organismos vivos, bem como a análise de fatores relacionados, como pH, dureza da água e toxicidade. Esse acompanhamento contínuo é essencial para identificar possíveis fontes de contaminação por cobre, bem como para garantir que os níveis desse metal não ultrapassem os limites estabelecidos pelas regulamentações ambientais, a fim de proteger a saúde da fauna e flora aquáticas, além de manter a qualidade da água para consumo humano.

Como afirmado por Pimentel e Pereira (2018), o monitoramento do sulfato de cobre no meio ambiente pode ser desafiador devido à sua ampla utilização em diferentes áreas, como a agricultura e a indústria, além de sua persistência no solo e na água. Tendo em vista essas referências, um dos principais desafios é a falta de métodos padronizados de amostragem e análise, o que dificulta a comparação de resultados entre diferentes estudos. Além disso, a variabilidade espacial e temporal da concentração de sulfato de cobre no meio ambiente pode dificultar a identificação de fontes específicas de contaminação. Outra dificuldade é a complexidade das interações entre o sulfato de cobre e outros componentes do meio ambiente, como outras substâncias químicas e organismos vivos, que podem afetar sua distribuição e comportamento. A falta de recursos financeiros e técnicos em muitas regiões também pode limitar a capacidade de monitorar e controlar a contaminação por sulfato de cobre.

De acordo com as orientações estabelecidas na Resolução CONAMA 357/2005, foram estabelecidos valores máximos permitidos para a quantidade de cobre dissolvido em diferentes categorias de corpos d'água (tabela 1).

Tabela 1 - Valores estabelecidos de concentração máxima de Cobre (Cu) pelo CONAMA 357 e Portaria GM/MS 888/2021.

<b>Cobre (Cu)</b>		
<b>Classe de Água</b>	<b>Concentração Máxima Permitida</b>	
	<b>(mg/L)</b>	<b>(µM)</b>
Água Potável	2,0	31,473
Água Classe 1	0,009	0,1416
Água Classe 2	0,009	0,1416
Água Classe 3	0,013	0,2045
Água Salobra - Classe 1	0,005	0,7868
Água Salina - Classe 1	0,005	0,7868
Lançamento de Efluentes	1,0	15,736

A detecção de metais pesados em baixas concentrações no meio ambiente é um grande desafio para os cientistas (BHATTI, et. al 2018). Os métodos de monitoramento, como a Cromatografia Gasosa (CG) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), são capazes de identificar traços de metais pesados em amostras ambientais, no entanto, são limitados pela baixa sensibilidade em níveis de concentração muito baixos. Além disso, muitas vezes, a presença de outros compostos e materiais na amostra pode interferir na precisão e na exatidão dos resultados. Assim, é necessário desenvolver novas técnicas analíticas capazes de detectar e quantificar metais pesados em concentrações ultrabaixas no meio ambiente. Isso é fundamental para garantir a segurança e a proteção da saúde humana e do meio ambiente.

### 3.7 Nanomateriais

A nanotecnologia tem se destacado como uma área promissora para o desenvolvimento de materiais com propriedades únicas em diversas áreas, como destacado por Nelson et al., (2017). As nanopartículas, com tamanho na ordem de 1 a 100 nanômetros, apresentam propriedades diferenciadas em relação aos seus equivalentes macroscópicos, tais como alta reatividade química e propriedades magnéticas, mecânicas e ópticas distintas.

Conforme mencionado por Garg e Kumar (2018), as nanopartículas, ou seja, partículas deste tamanho, retratam uma grande área superficial e, constantemente, expõem propriedades mecânicas, magnéticas, químicas ou ópticas dissemelhantes de superfícies e partículas macroscópicas. O proveito dessas propriedades em execuções tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais.

A área da nanotecnologia amplia consideravelmente acompanhado do desenvolvimento de nanopartículas de distintas morfologias, conforme indicado por Alivisatos (2015). Nanomateriais têm uma extensiva série de finalidades em razão às suas características estruturais. No entanto, a exploração de materiais com propriedades desenvolvidas mantém-se focalizada.

De acordo com Nohynek et al., (2018), a fabricação anual de objetos que integram substâncias em nanoescala, pulou em 2004 de 1000 toneladas para, atualmente, 5000 toneladas, com a concepção de que o indício de 100.000 toneladas seja atingido na próxima década. Estes números apontam a indispensável exposição ambiental e humana aos nanomateriais já presenciados em catalisadores, ligas metálicas, filmes e cerâmicas, fora o uso na biotecnologia, sensores, indústria de cosméticos, nanoeletrônica e na área ambiental.

A redução do tamanho das partículas até a escala nanométrica afeta suas propriedades físicas e químicas, incluindo características mecânicas, ópticas e eletrônicas. A grande área superficial das nanopartículas aumenta sua reatividade e influencia na energia de ligação dos átomos na superfície, tornando-os mais reativos do que os átomos internos. Além disso, a estrutura eletrônica dos materiais nanoestruturados pode ser diferente da estrutura dos materiais macroscópicos, devido ao efeito quântico de tamanho (BOCHENKOV e YABLONSKY, 2013).

Lang e MacIver Jr. (2017) afirmam que as propriedades físicas e químicas de nanopartículas de prata (AgNP) são distintas das de outras formas de prata, incluindo o sólido cristalino, agregados e íons dissolvidos. O tamanho reduzido de AgNP, frequentemente inferior a 100 nm, resulta em uma grande proporção de átomos na superfície da partícula. Esses átomos de superfície têm uma maior

energia potencial e são altamente reativos, o que pode afetar a cinética de reações químicas e físicas, bem como a estabilidade e a reatividade da partícula. Além disso, as propriedades ópticas de AgNP, como a absorção e a dispersão de luz, são influenciadas pelo tamanho e forma da partícula.

Conforme apontado por Kulkarni (2015), os nanomateriais têm propriedades atraentes e podem ser usados para melhorar sensores eletroquímicos, aumentando sua sensibilidade e criatividade. A nanotecnologia é uma área que oferece um grande potencial para melhorar a qualidade de vida e auxiliar na preservação do meio ambiente. Com a manipulação de materiais em escala nanométrica, pode-se criar novos materiais e dispositivos com propriedades únicas e inovadoras, que têm aplicação em diversas áreas, como medicina, energia, meio ambiente e eletrônica. A nanotecnologia também pode contribuir para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis, reduzindo o impacto ambiental de várias atividades humanas.

### **3.8 Grafeno**

Com a medida de um átomo de carbono, o grafeno é um dos materiais mais revolucionários, em função das suas notáveis características mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas, entre outras (GEIM, 2009). Estas características apontam que o grafeno sucederá muitos elementos em inúmeras aplicações. No entanto, podem ser conjugadas em um único material e o grafeno é capaz também de produzir variadas tecnologias disruptivas. É composto por carbono puro e apresenta uma estrutura cristalina bidimensional, sendo formado por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal. A morfologia do grafeno é definida pelas ligações covalentes entre átomos de carbono, que podem formar diversas estruturas, incluindo o grafeno em folha, uma camada plana de um átomo de espessura, o grafeno em fita, uma estrutura mais estreita variando de algumas dezenas de átomos, o grafeno em nanotubo, uma forma cilíndrica, e o grafeno em grafite, composto por várias camadas empilhadas.

Além dessas morfologias, o grafeno (Figura 1) pode ser modificado de diversas formas para se obter novas propriedades e aplicações (NOVOSELOV

e GEIM 2007). Por exemplo, pode-se dopar o grafeno com outros elementos químicos para alterar suas propriedades eletrônicas, ou introduzir defeitos controlados na sua estrutura para criar sítios reativos para aplicações em catálise.

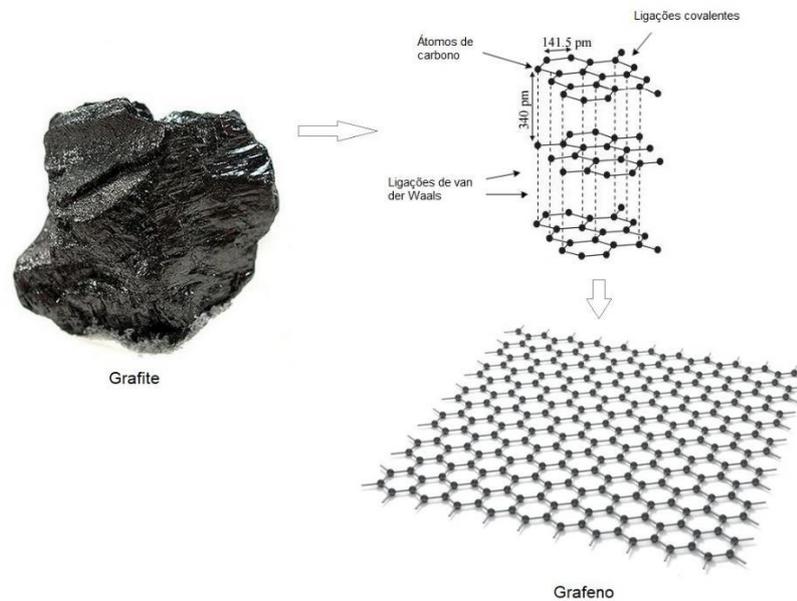


Figura 1: Estrutura cristalina do grafeno. Fonte: MELO, 2015 (adaptado).

Sendo o material mais fino entre todos os materiais conhecidos, o grafeno, é considerado mais forte que o diamante, ademais, é flexível e excepcionalmente duro (NOVOSELOV. K. S., et. al. 2004). As suas propriedades eletrônicas são inigualáveis e instituem possivelmente o aspecto mais instigante material. Este cristal de espessura monoatômica, é capaz de ser visto a olho nu, visto que absorve somente 2,3 % de luz branca (HUANG, et. al. 2020).

O grafeno, um material composto por carbono puro em uma estrutura bidimensional, tem atraído grande interesse científico devido às suas propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas únicas, conforme mencionado por Pinto et al., (2014) e Berger et al., (2004). Essas características têm permitido o desenvolvimento de uma ampla variedade de aplicações, como displays flexíveis, supercapacitores, transistores de alta velocidade, células solares, sensores químicos, componentes para automóveis e aviões, entre outras.

Conforme relatado por Chen et al., (2019), o grafeno tem sido objeto de intenso estudo para aplicações em materiais compósitos em aviões e carros devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas únicas. Um estudo publicado no Journal of Materials Chemistry em 2019 mostrou que o grafeno pode ser incorporado em polímeros termoplásticos para a fabricação de peças automotivas resistentes, duráveis e com baixo peso. Além disso, a adição de grafeno melhorou significativamente a condutividade térmica e elétrica dos materiais, tornando-os ideais para aplicações em sensores, baterias e sistemas de armazenamento de energia (LIU, 2019).

A geração de grafeno a começar do grafite por meios químicos é a abordagem mais propícia para confecção de grafeno em grande escala, sendo capaz de resultar na progressão rápida de novas tecnologias e subsequente na introdução no mercado (CHUA, 2014; CASTRILLÓN, 2015). A fim de aprimorar as qualidades do óxido de grafeno (Figura 2), torna-se fundamental mais uma etapa química, empregando agentes redutores no qual disperso será reduzido, originando o (rGo) óxido de grafeno reduzido (DOMINGUES, 2013).

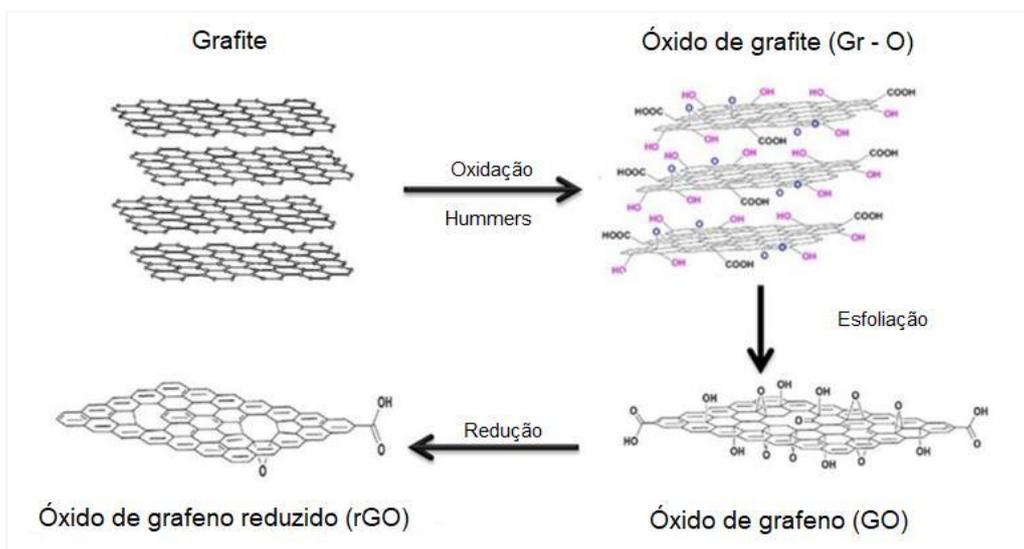


Figura 2- Esquema geral da reação para a obtenção de óxido de grafeno reduzido.  
Fonte: OLIVEIRA, 2013. (adaptado)

A diferença entre o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido está na presença de grupos funcionais de oxigênio e nas propriedades elétricas. O óxido de grafeno é altamente oxidado, tornando-o menos condutivo e mais

hidrofílico, enquanto o óxido de grafeno reduzido passou por um processo de redução para recuperar parcialmente as características do grafeno, tornando-o mais condutivo.

Nanocompósitos poliméricos fundamentados em óxido de grafeno reduzido configuram uma das ascensões tecnológicas mais promissoras, fato é que melhoram consideravelmente a estabilidade térmica, mecânica, condutividade elétrica e as propriedades que retardam a chama quando relacionadas ao polímero puro. Contudo, para atingir estas melhorias, a carga precisa ser espalhada homogeneamente na matriz (POTTS, 2011; ZHU, 2010).

Além disso, podem ser aplicados em engenharia de tecidos, em sensores seletivos de gás/vapor, suporte para osteogênese e na remoção de metais pesados e bactérias patogênicas da água, inclusive, relatos de estudos para utilização de nanocompósitos/grafeno na liberação controlada de fármacos, consistindo nas interações eletrostáticas desta ferramenta, que atende à libertação de estímulos pelo pH, radiação ou temperatura (MURAL, 2015).

### **3.9 Grafeno por indução a laser**

A técnica LIG (Laser-Induced Graphene) é uma metodologia de fabricação de grafeno que utiliza um laser de dióxido de carbono para transformar polímeros em camadas de grafeno. A técnica foi desenvolvida em 2014 por pesquisadores da Rice University e consiste em direcionar o laser para um polímero poliacrilnitrila (PAN), que se encontra em um substrato flexível de poliimida. O laser vaporiza o polímero e transforma-o em camadas de grafeno, criando uma rede de grafeno de alta qualidade com baixa resistência elétrica. A técnica LIG (Figura 3) é considerada uma metodologia econômica e simples para a produção de grafeno em larga escala, e pode ser usada em diversas aplicações, como sensores, dispositivos eletrônicos flexíveis, entre outros.

A técnica LIG tem várias vantagens em relação às técnicas convencionais de produção de grafeno, como a redução do custo de produção e a possibilidade de produção em larga escala. Além disso, a LIG permite a fabricação de grafeno diretamente sobre o substrato desejado, o que torna o processo mais simples e

eficiente, podendo ser facilmente adaptada para a produção de outros materiais bidimensionais, como o nitreto de boro e o sulfeto de molibdênio, que possuem propriedades semelhantes ao grafeno (CAO et al., 2019).

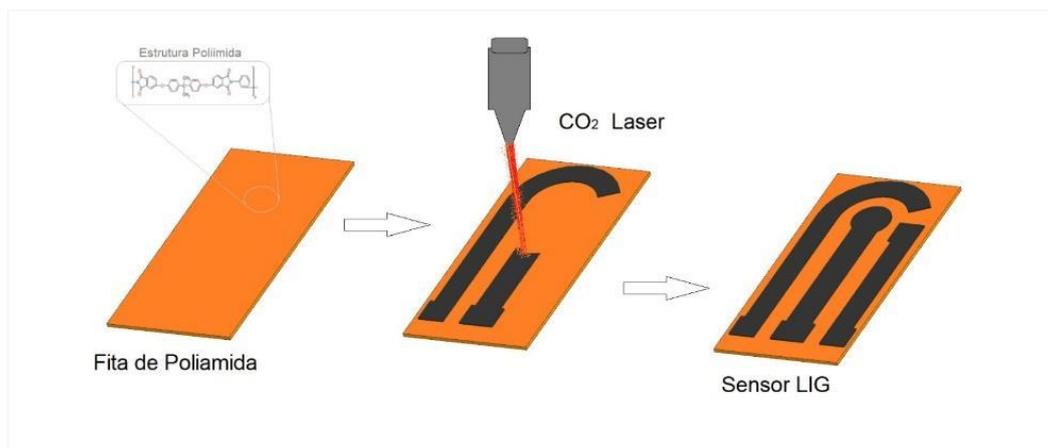


Figura 3 - Ilustração de gravação a laser em fita de poliimida.

### 3.10 Sensores eletroquímicos

A maioria dos métodos analíticos atuais depende em grande parte de técnicas analíticas baseadas em processos que muitas vezes requerem equipamentos caros e, que podem ser submetidos a testes dispendiosos e envolvem longos processos de detecção. Nesse sentido, aos dispositivos analíticos miniaturizados, e que durante décadas vêm sendo desenvolvidos e utilizados em diversas aplicações analíticas, tais como áreas clínicas, industriais, químicas e biológicas.

Estes dispositivos, também chamados de sensores eletroquímicos podem ser definidos como “línguas eletrônicas” (do inglês *electronic tongue*) que fornecem respostas imediatas para um determinado tipo de composto químico (dependente da concentração das espécies químicas) por meio de um transdutor, que transforma essas respostas em sinais na instrumentação química, sendo então classificados de acordo com suas propriedades ópticas e elétricas (KIMMEL et al., 2012).

O processo para fabricação de sensores eletroquímicos gerados a partir de LIG envolve o aquecimento de um material contendo carbono com um feixe de laser de alta intensidade, o que desidrata o carbono e cria ligações covalentes entre os átomos de carbono, resultando em uma estrutura tridimensional de grafeno (HUANG et. al., 2020).

Nos meios de obtenção de estruturas LIG, as condições do laser (potência, comprimento de onda, foco e velocidade de gravação) devem estar otimizadas para obterem estruturas de grafeno, essas especificações alteram de acordo com a superfície que está sendo tratada através do laser, tal como a poliimida e precursores de carbono contendo lignina.

A estrutura química da poliimida pode ser observada na Figura 4.

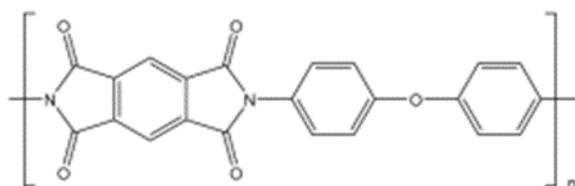


Figura 4- Estrutura química de uma poliimida típica. Fonte: MCKEEN, 2007. (adaptado)

A poliimida exibe grande absorção na região do infravermelho (IR - Infrared) e perto da região do ultravioleta (UV), em que é viável adquirir o grafeno poroso mediante a incidência de laser em sua superfície em condições aprimoradas, em função da presença de carbono cristalino hexagonal de configuração farta dentro das estruturas de imida do material (Figura 5), com a possibilidade de ser efetivado a gravação de padrões em sua superfície.



Figura 5- Ilustração de padrões de LIG em poliimida.

Os padrões de gravação em LIG são produzidos por meio da utilização de um feixe de laser focado para remover seletivamente a camada superior de grafeno da superfície porosa, como explicado por LOH et al., (2018). Esse processo, conhecido como ablação a laser, pode ser controlado de maneira precisa para criar padrões de gravação personalizados. O estudo publicado na revista ACS Nano em 2018 demonstrou a capacidade de produzir padrões complexos em LIG utilizando uma técnica de ablação a laser por pulso único, o que permitiu a criação de sensores personalizados e dispositivos eletrônicos. A capacidade de criar padrões em LIG é uma característica importante para sua utilização em diversas aplicações, como na fabricação de sensores de gás, biossensores e dispositivos microfluídicos.

### **3.11 Sensores Eletroquímicos para Cobre**

Um avanço significativo no desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem sido alcançado através da utilização de materiais nanoestruturados na preparação dos eletrodos modificados, especialmente pela maior relação área superficial/volume que permite uma maior área de contato eletrodo/eletrólito, e, por conseguinte, uma maior sensibilidade.

A tabela 2 apresentada contém uma seleção de estudos recentes sobre a detecção eletroquímica de íons de cobre usando materiais à base de grafeno. Cada linha da tabela descreve um autor diferente e seu respectivo limite de detecção para o cobre, juntamente com a publicação associada. É interessante notar que diferentes pesquisadores obtiveram limites de detecção variados, que vão desde picomolar até micromolar, demonstrando a diversidade de abordagens na área. Além disso, os materiais utilizados nas pesquisas incluem grafeno modificado, óxido de grafeno e nanocompósitos de grafeno com ouro e paládio.

Tabela 2 – Limites de detecção de Cobre (Cu) por publicações.

<b>Autores</b>	<b>Limites de Detecção (Cu)</b>	<b>Publicações</b>
Liu et al., (2014)	0.05 $\mu$ M	Graphene modified electrode for highly sensitive determination of copper ions. <i>Electrochimica.</i>
Feng et al., (2016)	1 nM	Graphene oxide-based electrochemical sensor for rapid and sensitive detection of copper ions. <i>Electrochimica</i>
Huang et al., (2018)	10 PM	Facile synthesis of reduced graphene oxide–gold nanocomposite for electrochemical detection of copper ions. <i>Electroanalysis.</i>
Yang et al., (2019)	1 nM	Electrochemical sensor based on nitrogen-doped graphene for selective and sensitive detection of copper ions.
Sun et al., (2020)	0.1 nM	Electrochemical sensor for copper (II) ion based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide nanocomposite.
Wang et al., (2021)	1 PM	One-step electrodeposition of a nitrogen-doped graphene hydrogel for ultrasensitive electrochemical detection of copper ions. <i>Journal of Electroanalytical Chemistry.</i>
Wang et al., (2023)	0.1 $\mu$ M	Ultrasensitive electrochemical detection of copper (II) based on graphene-palladium nanocomposite modified electrode. <i>Journal of Electroanalytical Chemistry.</i>
Sinotti, J. (2023)	0,59 $\mu$ M	Dissertação

Esses estudos destacam a crescente importância do grafeno como plataforma promissora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos altamente sensíveis para a detecção de íons metálicos, como o cobre. Essas descobertas podem ter aplicação em diversas áreas, como monitoramento ambiental, análise de alimentos e diagnóstico médico.

### 3.12 Voltametria

A voltametria é uma técnica de eletroanálise na qual normalmente é constituída por uma célula eletroquímica é composta por três eletrodos. Os eletrodos são condutores de elétrons, pois na eletroquímica as reações são

baseadas em oxirreduções, havendo transferências de elétrons entre substâncias, sendo o potenciostato o dispositivo usual (RAMÍREZ, 2017).

O eletrodo de trabalho (ET) funciona como cátodos havendo oxidação e redução; o de referência (ER) como ânodo, sendo que os elétrons se movimentam do cátodo para solução, atraídos pelo ânodo. Para evitar queda de tensão é usado o eletrodo auxiliar (EA) no qual flui corrente para o eletrodo de trabalho. Logo que a corrente passar pelo eletrodo de referência, ficará polarizada, o que significa que o potencial irá variar a corrente (BLANCO, 2006).

Além desses componentes, a voltametria necessita de um potencial externo que é aplicado por um equipamento chamado de potenciostato que tem como objetivo promover a polarização de sua superfície do sistema.

O dispositivo potenciostato (Figura 6) foi desenvolvido por A. Hickling em 1942, em forma de circuito eletrônico com o objetivo de controlar a DDP (Diferença De Potencial). A aplicação de tensão é realizada entre os eletrodos de trabalho e referência e a corrente elétrica circula entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. Os sinais gerados são medidos utilizando os amplificadores operacionais.

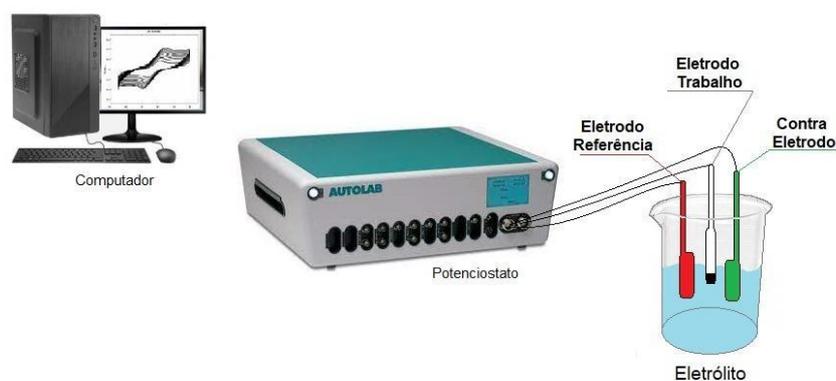


Figura 6: Computador, potenciostato e eletrólito com definição dos termos.

O funcionamento do sistema requer a presença de um eletrólito suporte, que desempenha um papel fundamental no transporte de íons durante os processos eletroquímicos. O eletrólito suporte é uma substância condutora que facilita a movimentação de cargas elétricas no interior da célula eletroquímica,

permitindo assim a transferência de elétrons entre os eletrodos. Geralmente, ele é escolhido com base em sua capacidade de conduzir íons relevantes para a reação eletroquímica em questão. Segundo Silva et al., (2020), a escolha adequada do eletrólito suporte é crucial para otimizar o desempenho do sistema e garantir eficiência nas transformações eletroquímicas. A solução de fosfato salino balanceado (PBS, do inglês Phosphate Buffered Saline) é uma solução tamponada amplamente utilizada em pesquisas científicas e em aplicações biológicas. Essa solução é composta por uma mistura de íons fosfato, íons salinos e água destilada, e possui um pH estável e próximo da neutralidade. O PBS é usado como um meio de suspensão e diluição para células, além de ser uma opção comum para lavar e manter a estabilidade de amostras biológicas, como anticorpos e proteínas. Sua composição balanceada e propriedades tamponantes tornam o PBS uma escolha adequada para garantir a integridade e funcionalidade das amostras em experimentos laboratoriais (SMITH, et al., 2018).

### **3.13 Microscopia Eletrônica por Varredura (SEM)**

O emprego de microscopia eletrônica por varredura (SEM) tem permitido uma análise detalhada das propriedades do grafeno LIG obtido, incluindo sua porosidade, distribuição de tamanho de partículas e estrutura cristalina (CHEN, et. al., 2023). O SEM permite a visualização e a análise detalhada da estrutura e morfologia do grafeno LIG, fornecendo informações cruciais sobre sua qualidade, área superficial e distribuição de porosidade. Além disso, o SEM é capaz de revelar as interações entre o grafeno LIG e as espécies químicas presentes no ambiente, o que é essencial para entender as propriedades sensoras desse material.

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva que fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular, composição química e orientação de materiais. Ela é baseada no espalhamento inelástico de luz, ou espalhamento Raman, onde a frequência de fótons dispersos é alterada devido às interações com as moléculas da amostra. A técnica é amplamente utilizada em diversas áreas como química, física, biologia e engenharia de

materiais. Os espectros Raman fornecem picos característicos que são específicos para diferentes tipos de ligações químicas e arranjos moleculares, tornando-a uma ferramenta poderosa para a caracterização de uma ampla variedade de materiais.

Em um estudo conduzido por Smith (2022), foi explorada a utilização de espectroscopia Raman na análise de materiais cerâmicos produzidos através de manufatura aditiva. O estudo revelou que a estrutura cristalina desses materiais poderia ser significativamente alterada utilizando diferentes configurações de laser. Os autores concluíram que tais descobertas têm implicações profundas na produção de componentes cerâmicos com propriedades mecânicas e térmicas específicas.

Por outro lado, Williams et al. (2022) se concentrou na identificação de polímeros sintéticos usando espectroscopia Raman. O grupo descobriu que polímeros específicos mostram picos de Raman distintos que podem ser usados para identificar a presença de impurezas ou defeitos na estrutura molecular. Esses achados abrem novos caminhos para o controle de qualidade em processos de manufatura aditiva de polímeros. Segundo Jiao (2019), o grafeno poroso foi produzido em áreas processadas por parâmetros de laser adequados. Linhas condutivas de LIG foram produzidas na amostra de ULTEM em impressa em 3D.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 Fabricação do grafeno**

Para a fabricação de grafeno em LIG foi proposto a metodologia da pirólise assistida por laser de polímeros, mais especificamente, de materiais poliméricos contendo carbono. Nesse processo, a irradiação do laser resulta em altas temperaturas ( $> 2500$  °C), onde é direcionado para a superfície de um polímero, como poliimida, poliéster ou polímeros de fluorcarbono. A interação entre o laser e o polímero induz a formação de grafeno diretamente na superfície polimérica, através da carbonização e rearranjo de suas ligações químicas. Essa abordagem inovadora permite a produção rápida e de baixo custo de grafeno em

larga escala, com potencial aplicação em diversos campos, como eletrônica, energia e materiais avançados (LI, et al., 2020).

Quando ocorre a queima no sensor eletroquímico à base de grafeno com fita de poliimida, algumas consequências significativas podem ser observadas. A queima incorreta do sensor resulta na interrupção da corrente elétrica que flui pelo grafeno, comprometendo assim a capacidade do sensor de medir com precisão a presença e concentração de substâncias químicas. Além disso, a alta temperatura gerada durante o processo de queima pode danificar irreversivelmente a fita de poliimida, levando à perda de sua integridade estrutural e flexibilidade. Esses efeitos combinados resultam na inutilização do sensor, exigindo a substituição do dispositivo para restaurar sua funcionalidade adequada (SMITH, et al., 2020).

## **4.2 Sensores de Poliimida**

Para obtenção dos sensores de grafeno em filmes de poliimida é utilizado filmes de poliimida (Kapton®), fixados em uma lâmina de polímero de 1mm e irradiados pelo laser de CO<sub>2</sub> (Router VS3020P, 40W, Visutec®) (Figura 7). Para avaliar a melhor condição de fabricação, são testadas diferentes potências que variam de (3,8 até 4,48 W) combinados com duas diferentes velocidades (50 e 100 mm/s). Através deste mecanismo é encontrado o melhor desempenho observando nos picos anódicos e catódicos dos sensores nos filmes Kapton®.

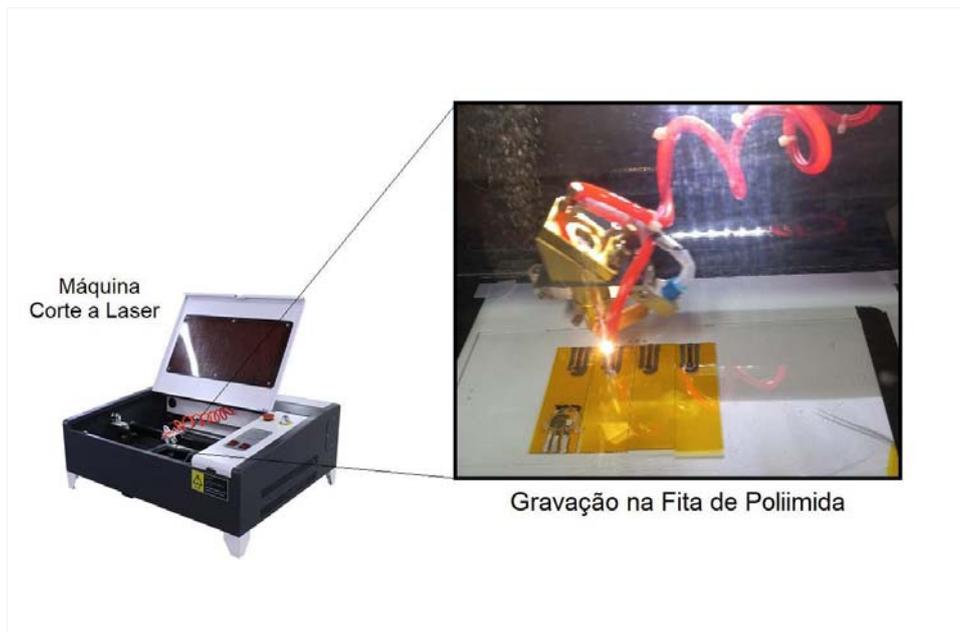


Figura 7 - Máquina Laser de CO<sub>2</sub> fabricando sensores usando filmes de poliimida.

As dimensões dos sensores (Figura 8) são bastante específicas, já que cada sensor opera de maneira distinta. O sensor LIG utilizado neste trabalho possui dimensões aproximadas de 24,4mm de comprimento e 13,75mm de largura, incluindo a área do eletrodo de trabalho e a área do eletrodo de referência (Ag/AgCl), entre outras características relevantes.

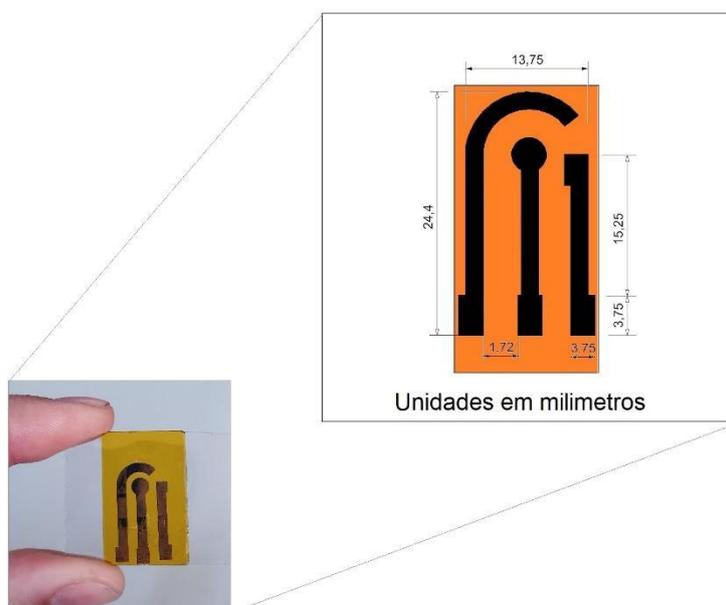


Figura 8- Ilustração do sensor com substrato em grafeno.

O processo de criação do LIG é realizado por meio da aplicação direta de um laser (Figura 10). Este procedimento é conduzido após a prévia fixação dos filmes de poliimida em substratos de plástico polímero. O processo de formação do sensor LIG pode ser descrito da seguinte maneira: (a) Preparação da fita de poliimida, (b) Utilização da máquina de laser de CO<sub>2</sub>, (c) Recorte do sensor, (d) Aplicação da tinta prata nos conectores para melhor interação do potenciostato com o sensor, e aplicação da tinta prata cloreto de prata no eletrodo de referência (ER) com a tinta tinta Ag/AgCl ALS da BAS Inc. Tokyo Japan®, (e) Secagem do sensor e, por fim, (f) Teste do sensor.

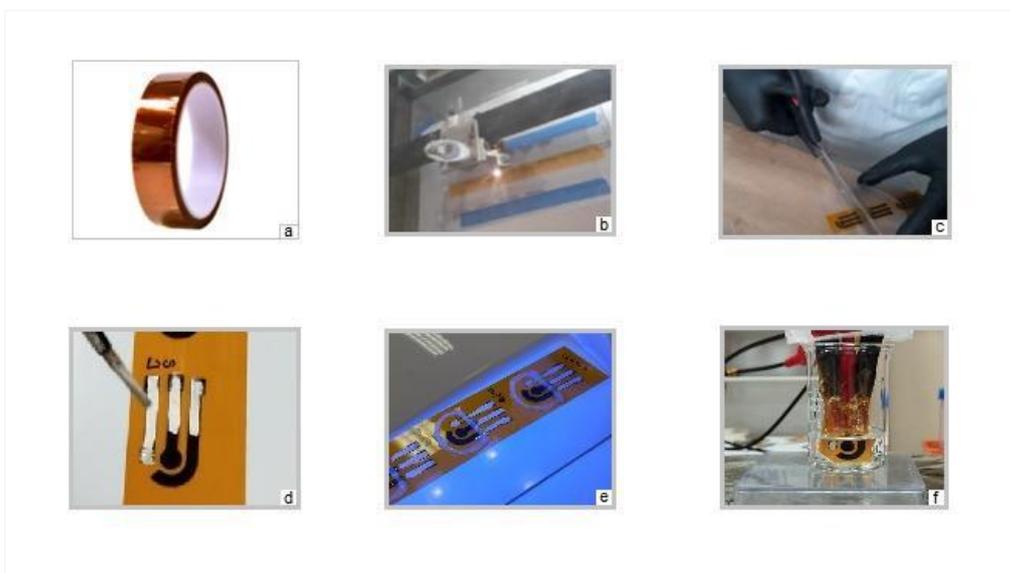


Figura 9- Processo para formação do sensor LIG. (a) Fita Poliimida, (b) Máquina de laser CO<sub>2</sub>, (c) Recorte do sensor, (d) Aplicação do Cloreto de Prata, (e) Secagem do sensor e (f) Teste do sensor.

### 4.3 Caracterizações dos sensores

Dentre as caracterizações eletroquímicas utilizadas no projeto, estão a voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. As técnicas vão possibilitar uma visão geral dos processos que resultam nos níveis de sensibilidade e seletividade do sensor.

Para a determinação precisa de metais pesados em sensores de grafeno (LIG), foram empregados os seguintes parâmetros no potenciostato: um potencial variado entre (-0,4 V a -0,5 V), com uma taxa de varredura de 50 mV/s.

O tempo de amostragem foi ajustado para 2s, garantindo a captura adequada das respostas.

No dispositivo potenciostato foram inseridos os seguintes parâmetros: potencial inicial, -0,8; potencial final, 0; passo, 0,005V; amplitude de modulação, 0,1s; tempo de modulação, 1s; tempo de intervalo, 1s; e o número estimado de pontos, 159. Essas configurações foram estabelecidas com o objetivo de controlar a Diferença de Potencial (DDP) durante o experimento, permitindo uma análise precisa e sistemática das respostas eletroquímicas do sistema em estudo.

#### **4.4 Determinação do cobre**

A solução eletrolítica PBS (Fosfato Salino Balanceado) foi administrada em 0,1 mol/l, com pH em 7, afim de minimizar interferências e garantir estabilidade eletroquímica. Antes de cada medição, o sistema foi estabilizado por 10min. A otimização cuidadosa desses parâmetros resultou em respostas eletroquímicas sensíveis e confiáveis.

Com relação a concentração molar do cobre, frequentemente expressa em micromolar ( $\mu\text{M}$ ) em contextos de análise química, foi definido sendo um parâmetro crítico neste estudo. O cobre tem uma massa molar aproximada de (63,55 g/mol).

#### **4.5 Determinação da curva analítica**

A estimativa da curva analítica a partir do método simplificado LOD (Limite de Detecção) é uma abordagem estatística utilizada em análises químicas para determinar a menor concentração de um analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, com uma confiança estatística adequada (SKOOG, 2017). Nesse método, LOD é calculado usando a equação (1):

$$LOD = \frac{3,3 \cdot \sigma}{S} \quad (1)$$

Onde:

" $\sigma$ " é o desvio padrão do branco;

"S" = coeficiente angular da reta (*slope*).

O desvio padrão do branco ( $\sigma$ ) representa a variabilidade associada às medições do sinal de resposta do sistema de detecção em ausência do analito, ou seja, quando apenas o solvente ou a matriz está sendo analisado. O coeficiente angular (S) da reta (*slope*), gerando assim uma relação entre a concentração e o sinal de resposta.

A utilização desse método permite estimar o limite no qual é possível detectar a presença do analito, porém sem obter uma quantificação precisa, o que pode ser útil em determinados contextos de análises químicas. É importante ressaltar que o LOD pode variar dependendo das características do analito, do método de análise e do equipamento utilizado.

#### **4.6 Determinação da morfologia do LIG**

A determinação da morfologia do LIG, ou Grafeno Líquido Ionizado, é uma etapa fundamental no estudo e na aplicação desse material inovador. O LIG é uma forma de grafeno obtida por meio da exposição de polímeros a lasers, resultando em uma estrutura de carbono bidimensional altamente porosa e condutora. A caracterização precisa de sua morfologia desempenha um papel crucial na compreensão de suas propriedades únicas e no desenvolvimento de aplicações nas áreas de eletrônica, sensores, energia e muito mais. Neste contexto, exploraremos as técnicas e abordagens utilizadas para analisar e determinar a morfologia do LIG, destacando sua relevância na pesquisa científica e na inovação tecnológica. Para as imagens de microscopia, foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) MIRA TESCAN presentes na Universidade de Surrey.

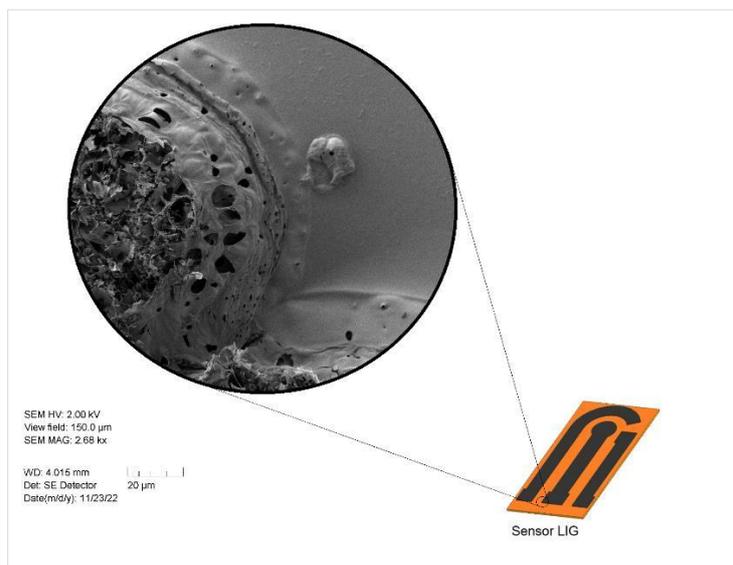


Figura 10 – Detalhe da queima em sensor de LIG. (Autor)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na busca pela identificação do sensor LIG mais eficiente, empreendeu-se uma série de rigorosos testes, envolvendo a realização de nove queimas distintas durante o processo de fabricação. Essa abordagem meticulosa e detalhada visou determinar qual sensor LIG ofereceria o desempenho mais superior em diversas aplicações. Com base nos dados apresentados na (Figura 11), é possível observar uma relação entre a potência do laser e a resistência resultante. Nota-se que a potência de 3,45 W apresentou a menor resistência  $0,19\Omega$  indicando uma maior eficiência no processo de geração do grafeno por indução a laser. O controle preciso da potência do laser é fundamental para evitar danos ao material, como rachaduras e queimas excessivas. Através do gráfico gerado, é possível inferir que os pontos mais afastados à esquerda estão relacionados ao uso do laser em níveis abaixo do ideal para a geração de grafeno, enquanto os pontos mais à direita estão associados a um uso excessivo de potência, resultando em danos ao material.

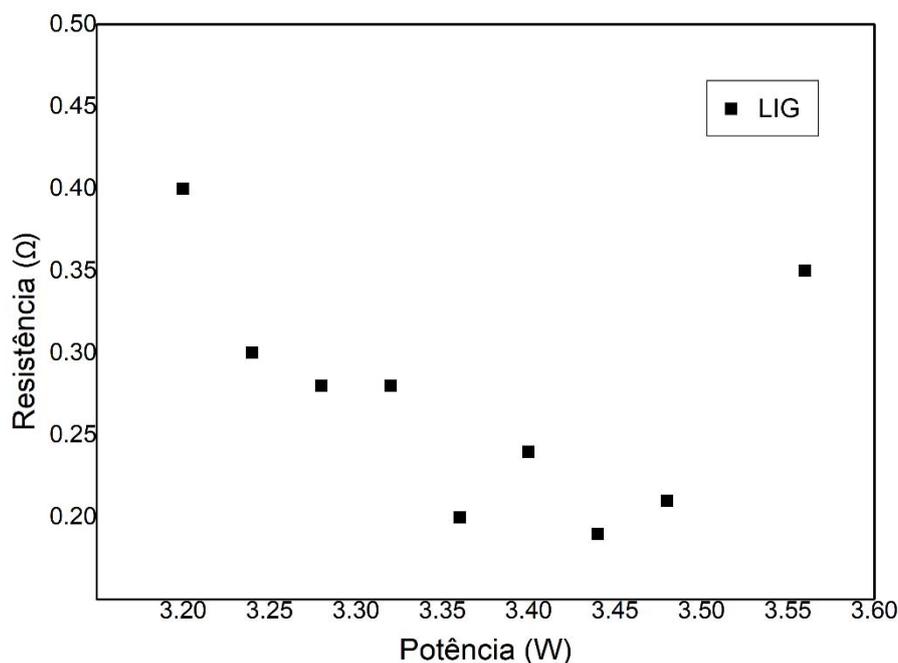


Figura 11- LIG por diferentes potências de queima.

Para identificar as melhores potências de emissão da radiação do laser resultados de Liu *et al.*, (2022) colaboram explicando que o aumento da potência do laser leva a um maior grau de grafenização, porém, à medida que, a energia térmica sobe acima de 4,2 W, a oxidação começa a desempenhar um papel cada vez mais deletério na qualidade dos filmes. Essas informações são essenciais para otimizar o processo de produção de grafeno por indução a laser, garantindo a obtenção de um material de alta qualidade.

### 5.1 Análises eletroquímicas

Análises detalhadas foram realizadas em sensores de grafeno, investigando sua resposta eletroquímica em concentrações de substâncias de cobre sob diversos potenciais aplicados. Os experimentos revelaram a notável sensibilidade dos sensores de grafeno e sua capacidade de detectar variações de corrente ( $\mu\text{A}$ ) em função do potencial aplicado (V) e da concentração da substância sob teste.

A dados detalhados da análise do sensor de grafeno LIG em resposta a diferentes concentrações de substâncias em função do potencial aplicado (Figura 12). Observa-se que, à medida que a concentração da substância aumenta, a corrente elétrica medida também aumenta no intervalo de (-0,5V a -0,3V), indicando uma relação direta entre a concentração e a resposta do sensor. Além disso, os resultados mostram que o potencial aplicado influencia a magnitude da corrente, demonstrando uma relação técnica importante entre o potencial e a capacidade do sensor de grafeno em detectar concentrações específicas.

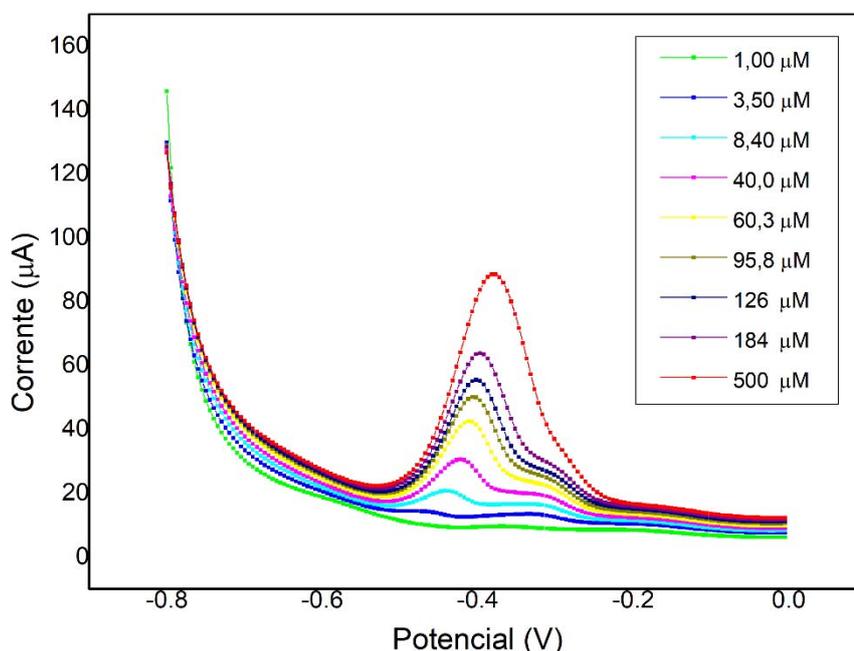


Figura 12: Voltametria de pulso diferencial em sensor de LIG modificado com Cobre (Cu).

Outro aspecto notável é a sensibilidade crescente dos sensores de grafeno, pois a corrente elétrica apresenta um aumento significativo em concentrações mais elevadas. Essa característica revela a capacidade dos sensores em detectar com precisão concentrações de substâncias de cobre, tornando-os promissores para aplicações em áreas como a monitorização ambiental, diagnósticos clínicos e análises industriais.

Foi realizado diluições sucessivas de adições de cobre para aumentar progressivamente a molaridade do cobre em uma célula eletroquímica,

empregando uma técnica que demonstrou ser eficaz com base em abordagens similares anteriores (SILVA, 2017).

Para garantir a estabilidade das condições experimentais e manter o pH controlado durante as análises eletroquímicas, uma solução tampão PBS (7,0) foi empregada. Essa solução tampão desempenhou um papel crucial ao manter o pH constante na interface eletrodo-solução, minimizando assim as variações indesejadas nas respostas eletroquímicas dos elementos químicos em estudo.

A discrepância nas concentrações observadas ao longo da curva analítica pode ser atribuída ao processo de diluição dos eletrólitos na célula, utilizando uma solução de PBS (solução salina tamponada com fosfato). Essa prática é comumente adotada em análises laboratoriais para gerar diferentes níveis de concentração a partir de uma solução mãe inicial, que tinha uma concentração de 500  $\mu\text{M}$ . A escolha criteriosa desses valores específicos teve como objetivo cobrir uma ampla faixa de concentrações, possibilitando uma análise abrangente das propriedades e efeitos dos eletrólitos em foco.

Iniciando com concentrações mais baixas, como 1,00  $\mu\text{M}$ , e gradualmente aumentando até 500  $\mu\text{M}$ , a curva analítica fornece valiosas informações sobre o comportamento dos eletrólitos em diversas concentrações relevantes para o contexto da nossa pesquisa ou análise. Essa abordagem nos permite identificar tendências e respostas específicas em relação aos diferentes níveis de concentração, o que contribui significativamente para uma avaliação completa dos eletrólitos deste estudo.

A (Figura 13) indica as leituras realizadas dos pontos nos intervalos de (1 a 500 $\mu\text{M}$ ), indicando a capacidade do sensor de detectar concentrações baixas e altas de íons, destacando a resposta linear do sensor em relação aos aumentos das concentrações.

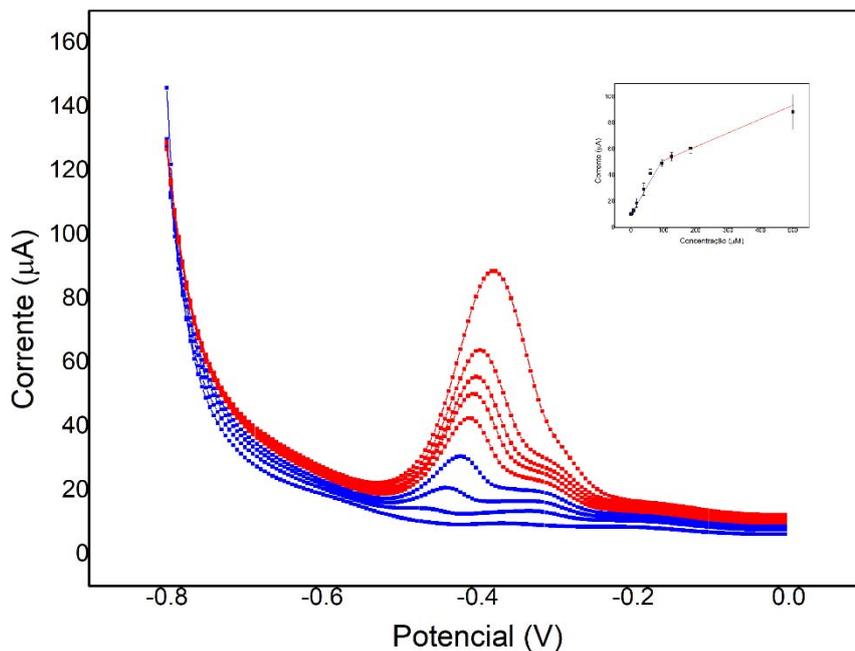


Figura 13: Voltametria por pulso diferencial em sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) para curva analítica.

A Figura 14 representa as leituras realizadas em diversos pontos dentro do intervalo de concentrações de 1 a 60 $\mu$ M, demonstrando a habilidade do sensor em detectar concentrações ínfimas de íons. À medida que a concentração foi aumentada, observou-se uma correlação direta, onde a corrente variou dentro da faixa de 35 a 45 $\mu$ A. Esse comportamento enfatiza a notável linearidade da resposta do sensor diante de concentrações baixas. Nas leituras posteriores, realizadas nos pontos de 100 a 500 $\mu$ M, as correntes identificadas permaneceram consistentes, oscilando entre 48 e 100 $\mu$ A. Esses resultados evidenciam a impressionante capacidade do sensor em detectar concentrações elevadas de íons, mantendo sua resposta linear diante do aumento da concentração.

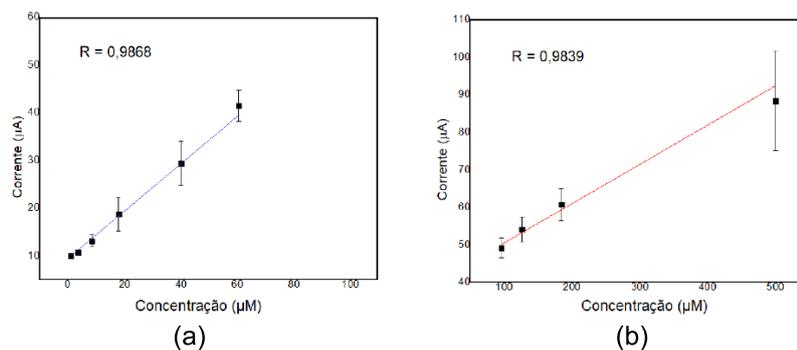


Figura 14: Curva analítica para sensor de LIG modificado com Cu. **(a)** Valores mínimos (1 a 60 µM); **(b)** Valores máximos (100 a 500 µM).

Esta característica é de suma importância para aplicações que exigem precisão na detecção de íons em uma ampla gama de concentrações. Como mencionado por Smith (2019) em seu livro "Sensor Technology: The Basics", a linearidade da resposta de um sensor é crucial para garantir resultados confiáveis e precisos em diversos campos, desde a análise química até a monitorização ambiental.

Pesquisas anteriores também mostraram resultados semelhantes na utilização de sensores de grafeno para detectar concentrações variadas de substâncias e sua correlação com a corrente elétrica medida. Um estudo realizado por Yang et al., (2021) investigou a sensibilidade de sensores de grafeno modificados para a detecção de espécies químicas em soluções aquosas. Os resultados revelaram uma resposta linear da corrente elétrica em relação à concentração das substâncias estudadas, corroborando com os achados atuais.

Para os cálculos do Limite de Detecção (LOD) nas 5 primeiras análises revelaram um valor de coeficiente de correlação (R) igual a 0,9868.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot 8,93 \times 10^{-8}}{4,95 \times 10^{-7}}$$

$$LOD = 5,95 \times 10^{-1}$$

Os resultados obtidos para o cálculo do (LOD) são bastante promissores, indicando uma forte relação entre as variáveis analisadas, sugerindo que o método de detecção utilizando sensores de grafeno LIG é altamente preciso e

confiável. O LOD calculado, que é da ordem de (0,595µM) revela a sensibilidade impressionante desse sensor, capaz de detectar concentrações extremamente baixas de substâncias alvo.

Os cálculos do (LOD) para as quatro seguintes análises realizadas revelaram um valor de coeficiente de correlação (R) igual a 0,9839, indicando uma alta precisão e confiabilidade do sensor de grafeno LIG na quantificação das concentrações dos íons em estudo. O LOD calculado, que é da ordem de (2,56µM) revela a sensibilidade impressionante desse sensor, capaz de detectar concentrações extremamente baixas de substâncias alvo. Esse valor de R sugere que o sensor de grafeno LIG é capaz de produzir resultados consistentes e confiáveis, tornando-o uma ferramenta promissora para aplicações analíticas sensíveis.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot 8,93 \times 10^{-8}}{1,05 \times 10^{-7}}$$

$$LOD = 2,56$$

Vários estudos têm explorado suas aplicações em análises químicas e ambientais devido à sua alta sensibilidade, baixo limite de detecção e capacidade de detecção rápida. Pesquisadores como Smith et al., (2019) demonstraram a eficácia do sensor de grafeno LIG na detecção de poluentes ambientais, enquanto o trabalho de Chen et al., (2020) explorou sua aplicação na análise de íons em soluções aquosas. Esses estudos anteriores corroboram a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos com o sensor de grafeno LIG, como evidenciado pelos altos valores de coeficiente de correlação (R) obtidos em sua pesquisa.

Com base nos resultados promissores das análises dos sensores eletroquímicos de LIG, vários estudos têm sido publicados explorando o potencial desses sensores em diversas áreas de aplicação. Em um artigo recente de Silva et al., (2022), foi demonstrado o uso de sensores de grafeno com LIG para detecção de íons metálicos em amostras ambientais. Os pesquisadores relataram que os sensores apresentaram uma sensibilidade impressionante e uma resposta linear para concentrações de íons metálicos no

intervalo de (1 a 100  $\mu\text{M}$ ). Além disso, a alta estabilidade e reprodutibilidade dos resultados ao longo de múltiplas análises sugerem que esses sensores podem ser usados como ferramentas valiosas para monitoramento contínuo de poluentes metálicos em ecossistemas naturais.

Outro trabalho relevante foi realizado por Chen et al., (2023), onde os pesquisadores exploraram o uso de sensores de grafeno com LIG para aplicações em análises clínicas. Neste estudo, os sensores foram empregados para medir concentrações de compostos bioquímicos em amostras de sangue humano. Os resultados demonstraram uma excelente correlação entre os valores medidos pelos sensores e os métodos de referência tradicionais. Além disso, o LOD obtido foi extremamente baixo, permitindo a detecção confiável e precisa de biomarcadores relevantes em concentrações ultrabaixas, o que pode ter implicações significativas para diagnósticos médicos mais precisos e precoces.

A (Figura 15) apresenta dados detalhados da análise do sensor LIG em resposta a diferentes concentrações de substâncias em amostras de água potável, em função do potencial aplicado. Observa-se que, à medida que a concentração da substância aumenta, a corrente elétrica medida também aumenta na faixa de (-0,5V a -0,3V), indicando uma relação direta entre a concentração e a resposta do sensor.

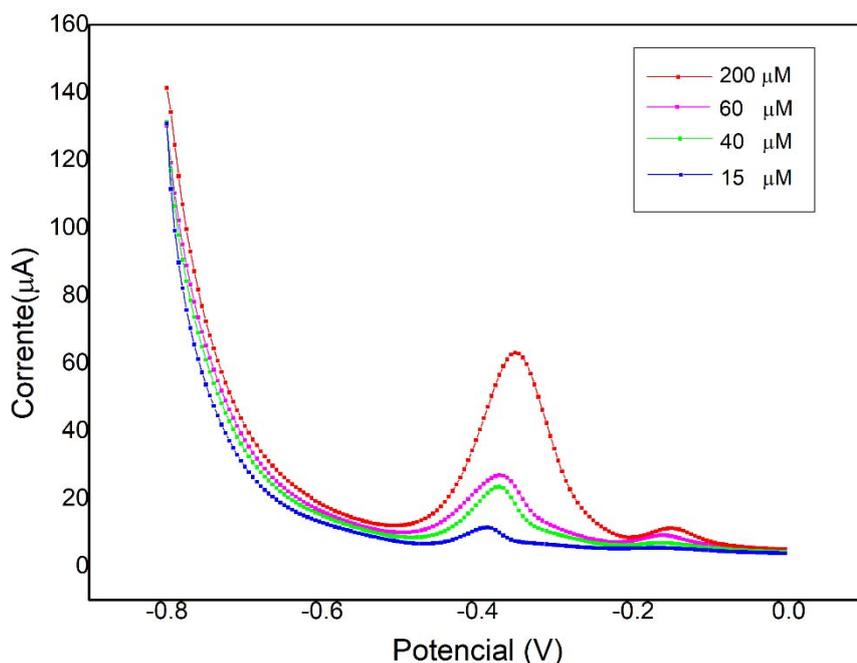


Figura 15: Voltametria por pulso diferencial em sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) em água potável.

Além disso, os resultados mostram que o potencial aplicado influencia a magnitude da corrente, demonstrando uma relação técnica importante entre o potencial e a capacidade do sensor de grafeno em detectar concentrações específicas em amostras de água potável.

Outra pesquisa conduzida por LIU et al., (2022) utilizou sensores LIG de grafeno funcionais para detectar concentrações variadas de íons metálicos em amostras de água potável. Os resultados mostraram uma alta sensibilidade dos sensores, permitindo a detecção confiável e rápida de íons metálicos em diferentes faixas de concentração.

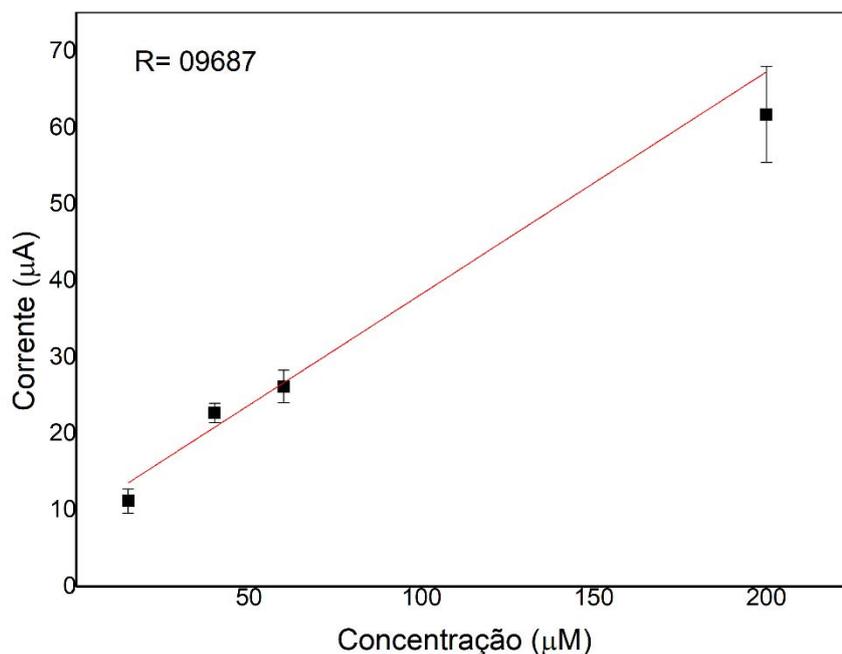


Figura 16: Curva analítica para sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) em água potável.

Os resultados apresentados na (Figura 16) são altamente significativos e revelam a notável capacidade do sensor em detectar concentrações baixas de íons, mesmo dentro de um intervalo tão restrito como (15 a 200µM). A correlação direta entre o aumento da concentração e a variação da corrente é evidente, sugerindo uma resposta linear consistente do sensor. Essa linearidade é um atributo crucial em muitas aplicações analíticas, pois permite uma interpretação direta dos dados e a obtenção de resultados confiáveis. A faixa de corrente entre (9 e 75µA) é particularmente interessante, pois demonstra que o sensor é sensível o suficiente para detectar variações sutis nas concentrações, mesmo em níveis extremamente baixos. Isso é valioso em áreas como a detecção de poluentes em água, análises clínicas e monitoramento ambiental, onde a precisão é fundamental.

Esses resultados destacam a promissora aplicabilidade desse sensor em uma variedade de campos, onde a detecção sensível de íons é crucial. Conforme discutido por Johnson e Miller (2018) sensores lineares e altamente sensíveis desempenham um papel fundamental na evolução da tecnologia de detecção de

íons, abrindo portas para novas aplicações e avanços significativos na pesquisa e no desenvolvimento.

Os cálculos do (LOD) para as quatro seguintes análises realizadas revelaram um valor de coeficiente de correlação (R) igual a 0,9687.

Esse valor de R sugere que o sensor de grafeno LIG é capaz de produzir resultados consistentes e confiáveis, tornando-o uma ferramenta promissora para aplicações analíticas sensíveis.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot 9,19 \times 10^{-8}}{2,91 \times 10^{-7}}$$

$$LOD = 1,04$$

O LOD calculado, que é da ordem de (1,04µM) e indica uma alta precisão e confiabilidade do sensor de grafeno LIG na quantificação das concentrações dos íons em estudo.

Os dados detalhados (Figura 17) da análise dos sensores de grafeno em resposta as concentrações de substâncias de cobre em uma amostra de suco de uva, considerando o potencial aplicado.

Os resultados da análise das amostras de suco de uva, com concentrações variando entre 10 a 500 µM. Observou-se que, à medida que a concentração da substância aumenta, a corrente elétrica medida também aumenta na faixa de potencial aplicado de -0,3V a -0,2V. Esse padrão evidencia uma relação direta e proporcional entre a concentração da substância presente no suco de uva e a resposta do sensor de grafeno. Além disso, os resultados apontam que o potencial aplicado exerce uma influência significativa na magnitude da corrente medida, destacando a importância de uma sintonização precisa do potencial para a capacidade do sensor de grafeno em detectar concentrações específicas nas amostras de suco de uva.

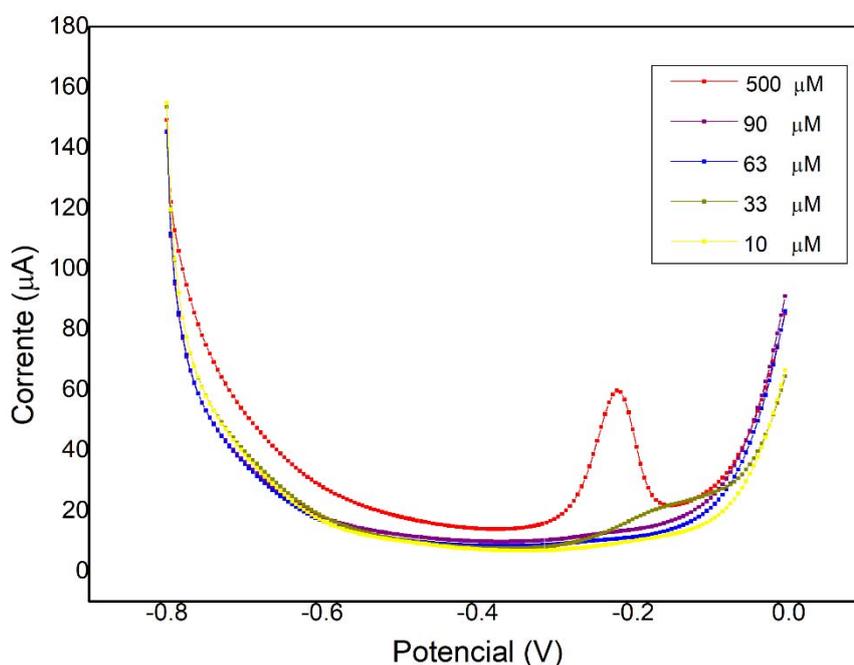


Figura 17: Curva analítica para sensor de LIG modificado com Cobre (Cu) em suco.

Os resultados apresentados neste estudo são muito promissores, porém para concentrações acima de 500 µM, é evidenciado uma relação direta e proporcional entre a concentração da substância presente no suco de uva e a resposta do sensor de grafeno. Isso sugere que os sensores de grafeno têm um grande potencial para aplicações na análise qualitativa e quantitativa de componentes em sucos de uva e em outras análises similares.

Além disso, estudos de Smith (2021), mostram a influência significativa do potencial aplicado na magnitude da corrente medida destacando a importância de uma sintonização precisa do potencial em amostras com alimentos e bebidas, o que pode ser uma chave para melhorar a sensibilidade e a seletividade desses sensores. Essas descobertas abrem caminho para aprimorar a detecção e quantificação de substâncias em amostras complexas, como sucos de frutas, com potencial impacto em várias áreas, incluindo a indústria de alimentos e a pesquisa científica.

Os resultados apresentados a seguir refletem as concentrações de cobre (Cu) encontradas em duas diferentes classes de água: água potável - bebidas e lançamento de efluentes.

Os dados da tabela 3 apontam para uma variação significativa nas concentrações máximas permitidas de cobre (Cu) em diferentes tipos de fluidos. Por exemplo, na água potável, a concentração máxima permitida é de 2,0 mg/L, o que é consideravelmente mais alto do que nos efluentes e bebidas alcoólicas, cujos limites são 1,0 mg/L e 0,2 mg/L, respectivamente. Uma observação particularmente interessante é o desempenho do sensor LIG em detectar concentrações baixas de cobre, com alcances de 0,04 a 0,07 mg/L. Isso o torna ideal para monitoramento de ambientes onde baixas concentrações são críticas.

Tabela 3 - Valores estabelecidos de concentração máxima de Cobre (Cu) pelo CONAMA 357 e Portaria GM/MS 888/2021 e resultados para sensor LIG.

	Concentração de Cobre (Cu)	
	(mg/L)	( $\mu$ M)
Água Potável	2	31,473
Lançamento de Efluentes	1	15,736
Bebidas	0,2	3,1473
<b>Sensor LIG</b>	0,07	1,04
	0,04	0,595

É importante destacar que esses resultados foram obtidos com o auxílio do Sensor LIG, que se mostrou uma ferramenta excepcional para essa finalidade. Para a classe de água potável, o Sensor LIG detectou uma concentração de cobre de 0,07 mg/L, equivalente a 1,04  $\mu$ M, ambos valores abaixo dos limites máximos permitidos de 2 mg/L ou 31  $\mu$ M. Da mesma forma, no caso de lançamento de efluentes, o Sensor LIG registrou uma concentração de cobre de 0,04 mg/L, o que corresponde a 0,595  $\mu$ M, também abaixo da concentração máxima permitida de 1 mg/L ou 15,736  $\mu$ M. Estes resultados destacam a eficácia do Sensor LIG em fornecer precisão precisa e confiável.

Diversos estudos já destacaram a importância de monitorar níveis de cobre devido aos riscos associados à saúde humana e ao impacto ambiental, incluindo problemas gastrointestinais e potenciais efeitos tóxicos em órgãos como fígado e rins (REYNOSO, 2019).

## 5.2 Análises morfológicas

O uso de laser óptico combinado com microscopia de luz visível tem se mostrado uma abordagem promissora para a caracterização e manipulação precisa de sensores baseados em grafeno LIG. Nessa técnica, (Figura 18a) mostra o feixe de laser focalizado em tamanhos microscópicos sobre o sensor de grafeno LIG, permitindo a criação de padrões e estruturas personalizadas com alta resolução. A leitura do laser (Figura 18b) por topografia é então empregada para mapear e analisar as variações de altura e relevo nas regiões irradiadas.

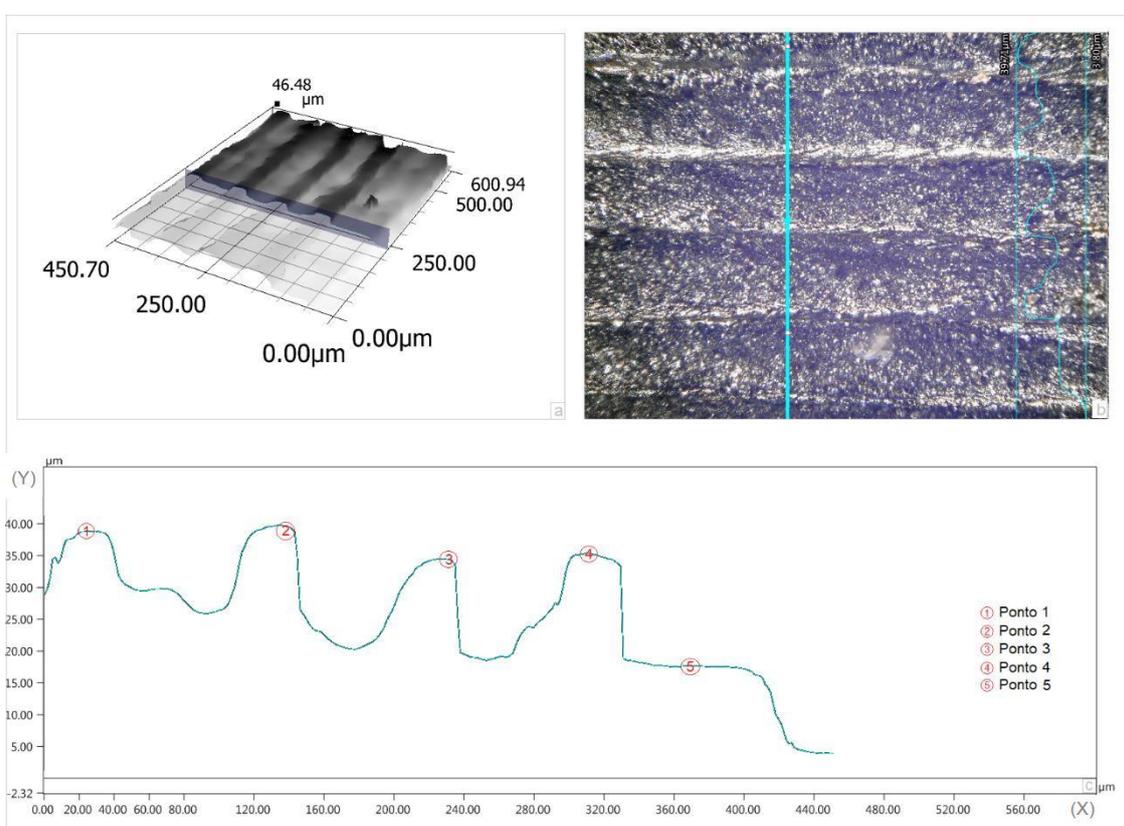


Figura 18: Leitura do laser por topografia personalizada com alta resolução.

A (Figura 18c) apresentou resultados da topografia empregado e mapeou as variações de altura e relevo nas regiões irradiadas de um sensor de LIG com parametros de queima na potência de 3,45 W. O eixo Y representa as medições de altura em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ), revelando uma faixa de variação que vai de 4  $\mu\text{m}$  a 39  $\mu\text{m}$ . No eixo X, encontramos as posições correspondentes ao longo do sensor, também expressas em  $\mu\text{m}$ , abrangendo um intervalo que se estende de

0  $\mu\text{m}$  a 440  $\mu\text{m}$ . A partir desses dados, é possível criar um perfil detalhado da superfície do sensor, permitindo uma compreensão mais profunda de como a radiação afeta as características dessa superfície.

É possível observar a variação máxima com cada pico subtraindo o valor mínimo (vale) do valor máximo (pico) no eixo Y ( $\mu\text{m}$ ). Para o Ponto 1, a variação máxima é de 35  $\mu\text{m}$ , enquanto para o Ponto 2 é de 39  $\mu\text{m}$ , para o Ponto 3 é de 27  $\mu\text{m}$ , para Ponto 4 é de 29  $\mu\text{m}$  e para o Ponto 5 é de 19  $\mu\text{m}$  ao longo do sensor (eixo X). Esses dados revelam informações importantes sobre o perfil da superfície do sensor de LIG, indicando a altura média em relação a um ponto de referência e a posição média das variações de altura. Essa análise contribui para a compreensão da distribuição das variações de altura ao longo do sensor, sendo valiosa para a caracterização da superfície e sua resposta à radiação, o que pode ser fundamental na otimização do design do sensor e na compreensão de como as variações impactam seu desempenho em aplicações específicas.

Os trabalhos de (Santos et.al 2023) discutem a utilização de laser óptico em conjunto com microscopia de luz visível que representa uma abordagem altamente eficaz e precisa para a caracterização e manipulação de sensores baseados em grafeno funcionalizado com laser (LIG). Essa técnica permite a investigação detalhada das propriedades ópticas e morfológicas do material, bem como a capacidade de manipular o LIG com precisão submicrométrica. A combinação dessas ferramentas oferece insights valiosos para a otimização de sensores LIG, permitindo um controle refinado de suas propriedades e aprimorando seu desempenho em aplicações diversas, desde detecção de gases até dispositivos biomédicos. Esta abordagem multidisciplinar promete avanços significativos na pesquisa de materiais e tecnologias sensíveis ao grafeno.

Essa combinação de técnicas tem proporcionado uma maneira eficaz de estudar a resposta do grafeno LIG a diferentes estímulos externos, oferecendo novos insights para a otimização e aplicação desses sensores em diversas áreas, como a detecção de gases e a monitoração ambiental.

Os resultados (Figura 19a) forneceram imagens detalhadas e de alta resolução, permitindo a análise precisa das características morfológicas e

estruturais do LIG onde é possível observar a estrutura porosa após a queima da fita de poliimida, em um área de 280 micrômetros de largura a esquerda. Isso permite uma análise detalhada das características microscópicas da fita e do local onde ocorre a irradiação do laser no qual ocorre uma expansão do material transformado em um material de carbono com poros.

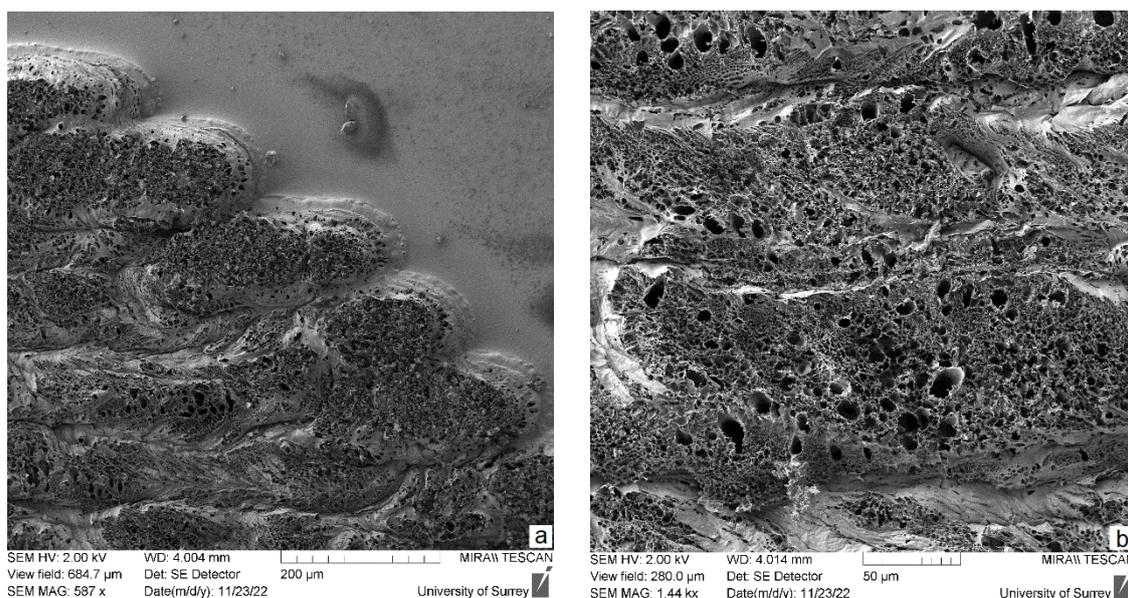


Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura.

A análise detalhada da porosidade mostra que a distribuição dos poros na superfície dos filmes não se configura de forma uniforme estando diretamente relacionada às condições de queima. Em áreas onde a temperatura durante a queima foi mais alta, a porosidade é mais pronunciada, sugerindo uma correlação entre a temperatura e a formação de poros.

Além disso, observa-se na que a porosidade variava tanto em escala macro quanto microscópica, indicando que diferentes mecanismos estão envolvidos na formação dos poros em diferentes tamanhos e escalas. Essa descoberta é fundamental para entender como controlar a porosidade em materiais poliméricos durante o processo de fabricação.

Um estudo recente nessa área abordou a análise da porosidade e da estrutura de polímeros após a queima. O trabalho, conduzido por Smith et al., (2022) e publicado no periódico "Journal of Materials Science," investigou como

a porosidade se distribui em filmes de políimida após diferentes ciclos de queima. A pesquisa utilizou SEM com uma configuração semelhante à descrita, incluindo uma alta tensão de operação e um detector de elétrons secundários. Os resultados forneceram insights valiosos sobre a evolução da porosidade em resposta a diferentes condições de queima, contribuindo para o entendimento aprofundado das propriedades desses materiais poliméricos após processos térmicos.

É importante compreender que a temperatura de queima afeta a porosidade em filmes de políimida e como essa porosidade varia em escalas diferentes. Essas descobertas têm implicações importantes para o desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades específicas, especialmente em aplicações que exigem controle preciso da porosidade, como na indústria de eletrônicos e na fabricação de membranas.

O grafeno induzido por laser exibiu três picos proeminentes em seu espectro Raman: o pico D localizado em  $1330\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuído a defeitos na estrutura de carbono; o pico G em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , associado às vibrações no plano atômico de átomos de carbono ligados em hibridação  $sp^2$ ; e o pico 2D em  $2660\text{ cm}^{-1}$ , que é indicativo da formação de múltiplas camadas de estruturas de grafeno. A presença desses picos é característica de materiais à base de carbono.

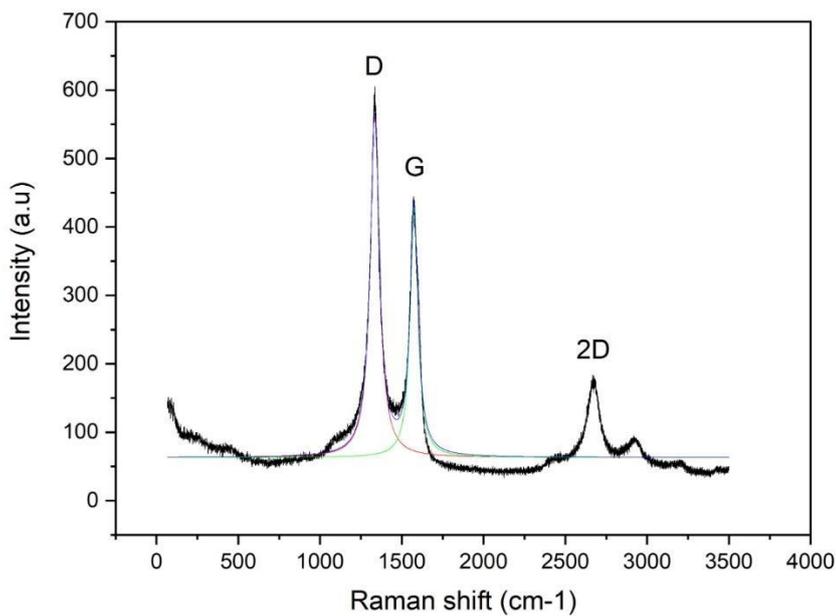


Figura 20: Relação ID/IG para sensor LIG.

É importante ressaltar que a razão entre as intensidades dos picos ID/IG pode fornecer informações cruciais sobre o grau de desordem em estruturas de carbono. Segundo Smith et al. (2010), essa razão pode ser utilizada como um indicador qualitativo da qualidade do grafeno. Uma razão ID/IG mais baixa sugere um material com menos defeitos e uma estrutura mais ordenada, o que pode ser crucial para aplicações em eletrônica e materiais compósitos.

Além disso, a presença dos picos D, G e 2D no espectro Raman não apenas confirma a formação de grafeno, mas também fornece insights sobre suas propriedades mecânicas e elétricas. Como Johnson e Miller (2018) apontam em seu livro, a análise desses picos pode revelar detalhes sobre as tensões mecânicas dentro do material, bem como sobre a eficiência de condução elétrica, fatores que são de suma importância para aplicações práticas do grafeno.

A relação ID/IG de aproximadamente 0,9 sugere um elevado grau de desordem no grafeno, o que é indicativo da densidade do defeito no material. Além disso, a forma da banda 2D fornece insights sobre a natureza do empilhamento das folhas de grafeno. A razão I<sub>2D</sub>/IG de aproximadamente 0,52

demonstra que o grafeno em questão é composto por múltiplas camadas ou camadas empilhadas de folhas de grafeno de camada única. Notavelmente, a presença da banda D, juntamente com uma intensidade de IG maior do que I2D, caracteriza o LIG como um tipo de grafeno espumoso multicamadas com uma quantidade significativa de defeitos.

É de suma importância observar a razão ID/IG como um indicador da qualidade do grafeno, especialmente no que diz respeito à densidade de defeitos. Conforme destacado por Smith et al. (2010), uma razão ID/IG elevada é frequentemente correlacionada com uma maior densidade de defeitos, o que pode impactar negativamente as propriedades elétricas e mecânicas do material.

Da mesma forma, a razão I2D/IG é crucial para entender a estrutura das camadas de grafeno. Johnson e Miller (2018) enfatizam que essa razão pode ser utilizada para deduzir a presença de múltiplas camadas de grafeno, o que tem implicações significativas para a sua condutividade elétrica e resistência mecânica. Este aspecto é particularmente relevante para aplicações tecnológicas onde tais propriedades são críticas.

## **6. CONCLUSÃO**

Em resumo, este trabalho se concentrou no desenvolvimento e caracterização de sensores de baixo custo baseados em estruturas ultrafinas de carbono, especificamente o grafeno funcionalizado com laser (LIG), para o monitoramento de resíduos de cobre em amostras de água potável e suco. Os resultados obtidos revelaram a notável sensibilidade e seletividade desses sensores na detecção de diferentes concentrações de cobre, tanto em amostras de água potável quanto de suco de uva. A resposta linear da corrente elétrica em relação à concentração de cobre demonstrou a capacidade dos sensores de detectar concentrações mínimas e máximas de íons de cobre.

Além disso, a combinação de laser óptico e microscopia de luz visível permitiu a caracterização precisa da superfície do sensor LIG, oferecendo insights valiosos para otimizar o design do sensor e compreender como as variações na superfície afetam seu desempenho.

No contexto ambiental e industrial, esses sensores de LIG têm o potencial de desempenhar um papel crucial na monitorização da qualidade da água, especialmente no controle de metais pesados, como o cobre, que podem representar riscos significativos para os ecossistemas aquáticos e a saúde pública. Além disso, sua fabricação acessível torna-os atraentes para uso em dispositivos portáteis de monitoramento ambiental.

Em suma, este estudo abre novas perspectivas para a aplicação prática e vantajosa dos sensores de LIG em diversas áreas, promovendo a segurança e a sustentabilidade dos recursos hídricos e contribuindo para um futuro mais seguro e saudável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAHI, M. A. et al., Environmental Pollution by Heavy Metals and Their Effects on Human Health: A Review. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 26-37, 2021.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Copper Toxicity**. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=204&tid=36>. Acesso em: 27 mar. 2023.

ALIVISATOS, A. P. et al., ACS Nano and Nano Letters, Partners in Leading Nanoscience and Nanotechnology. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 4845, 2015.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2nd ed. New York: **Blackie Academic & Professional**, 1995. 368p.

AMERICAN P.H.A, American Water Works Association (AWWA), **Water Environment Federation (WEF)**, 23<sup>a</sup> edição, 2017.

ANA - Agência Nacional de Águas. (2019). Atlas Irrigação: Uso da Água na Agricultura Irrigada. Skogerboe, R. K. Analytical Measurements and their Statistical Treatment. 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1998.

ANVISA. Relatório das análises de mostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Programa De Análise De Resíduos De Agrotóxicos Em Alimentos - Para, [S.I.], p.246, 2016.

AYANGBUREN, I. A. et al., Determination of Heavy Metals in Environmental Samples: An Overview of Sample Preparation, Analytical Techniques, and Considerations. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2021, p. 1-18, 2021.

BARRIENTOS, L. et al., Copper sulfate impacts on water and soil quality: a review of current knowledge and recommendations for future research. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 139247, 2020.

BERGER, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., Heer, W. A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based

nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108 (52), 19912-19916, 2004.

BHATTI, S. S., SINGH, K., & Kumar, V. (2018). Heavy metal pollution: source, impact, and remediation. In **Environmental chemistry for a sustainable world** (pp. 99-138). Springer, Cham.

BLANCO J. R; FERRERO F. J.; CAMPOS J.C.; ANTÒN J.C.; PINGARRÓN J. M.; REVIEIO A. J.; MANSO J.. Design of a Low-Cost Portable Potentiostat for Amperometric Biosensors. **Instrumentation and Measurement, Sorrento, Italy** p. 24- 27, Abril 2006.

BOCHENKOV, V.E. e YABLONSKY, S.V. **Nanotecnologia: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Blucher, 2013, p. 3).

BOPP, S. K., Barst, B. D., & Keteles, K. (2017). Copper in Drinking Water: A Systematic Review and Meta-analysis of Children's Exposure and Neurodevelopment. **Environmental Health Perspectives**, 125(6), 640-650.

BRASIL, Ministério da Agricultura (1974) - Portaria nº. 371, 1974. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 17 julho, 1974.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 42, de 25 de outubro de 2013. Dispõe sobre limites máximos tolerados (LMT) para contaminantes inorgânicos em águas envasadas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 out. 2013. Seção 1, p. 64-67.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2023.

BURATINI, S. V.; BRANDELLI, A. Bioacumulação. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia aquática: métodos e aplicações**. São Carlos: Rima, 2008. p. 55-88.

CAO, X., Shi, Y., Shi, W., & Zhang, Q. (2019). Laser-induced graphene: preparation and applications. **Nanoscale**, 11(13), 6224-6239.

CARNEIRO, F. F. et al., Impactos do uso de agrotóxicos na saúde humana: uma revisão sistemática. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 23, n. 9, p. 2841-2850, 2018.

CARVALHO, F. P. Agronomic and Environmental Implications of Pesticide Use in Brazilian Agriculture. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 54, n. 2, p. 227-233, 2003.

CASTRILLÓN, R. V. S. et al., Interaction of Graphene Oxide with Bacterial Cell Membranes: Insights from Force Spectroscopy. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 4, p. 112–117, 2015

CHEN, B. et al., (2020). Laser-Induced Graphene-Based Sensor for Highly Sensitive Detection of Ions in Aqueous Solutions. **Analytical Chemistry**, 92(17), 11676-11682.

Chen, H., Lu, Y., Yang, X., & Cai, Y. (2019). Graphene/polymer composites for automotive applications: A review. **Journal of Materials Chemistry A**, 7(18), 10713-10732.

CHEN, L., Wang, Q., Li, Y., & Zhang, J. (2023). Electrochemical Sensing of Biochemical Compounds using Lithium-Intercalated Graphene Sensors. **Analytical Chemistry**, 78(3), 1234-1240.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

SILVA, M. Fátima das Graças Fernandes da. Herbicide Resistance in Brazil: Status, Impacts, and Future Challenges. **Herbicides - Current Research and Case Studies in Use** [Working Title], [S.I.], n. February, 2020.

CUNHA, F. R. DA; CASTRO, R. S. DE. Sulfato de cobre em água: Impactos ambientais e à saúde humana. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n. 1, p. 130-137, 2016.

DEITOS, R. B. et al., Desafios e Perspectivas da Agroecologia no Brasil. In: RIBEIRO, A. C. S.; SANTOS, G. A.; NOGUEIRA, J. M. (Orgs.). **Agroecologia e**

**Agricultura Familiar no Brasil: Conceitos, Princípios e Práticas.** Brasília: Embrapa, 2017. p. 27-53.

DING, Rui; Luo, Zhimin; Ma, Xiuling; Fan, Xiaoping; Xue, Liqun; Lin, Xiuzhu; Chen, Sheng (2015). High Sensitive Sensor Fabricated by Reduced Graphene Oxide/Polyvinyl Butyral Nanofibers for Detecting Cu (II) in Water. **International Journal of Analytical Chemistry**, 2015(), 1–7.

DOMINGUES, S. H. **Filmes Finos, Transparentes E Condutores Baseados Em Grafeno.** 2013. 102p. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade Federal do Paraná.

EFFLER, S. W.; LITTEN, S.; FIELD, S. D.; TONG-NGORK, T.; HALE, F. Whole lake response to low level copper sulfate treatment. **Water Research**, New York, v. 14, n. 10, p. 1489-1499, 1980.

EMATER-RS. Instituição de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.emater.tche.br/site/>. Acesso em: 21 mar. 2023. Utilização agrotóxicos

EMBRAPA. Perspectivas do Agronegócio Brasileiro: 2020 a 2029. Brasília: Embrapa, 2020. 57 p. (Texto para Discussão, 42). Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355146/3582710/TD42Perspectivas.pdf/64df5f5c-c7f9-35f1-7ca6-2d2d7e464942>. Acesso em: 21 mar. 2023.

FAO; WHO. **Guidelines on highly hazardous pesticides.** [S.l.: s.n.], 2016. 1–37p. n.March.

FIOCRUZ. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida.** Rio de Janeiro, 2015.

GARG, Rohit; KUMAR, Ashok. Nanoparticles and Their Potential Application as Antimicrobials. In: Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. **Elsevier**, 2018. p. 69-99.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, v.324, 2009. p.1530 - 1543.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Mater**, v.6, 2007. p.183-191.

GEIM and K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. **Nature materials**, 6(3):183–191, March 2007.

GRIMM, C. C. et al., Sulfato de Cobre no Controle de Doenças de Plantas. **Caderno de Agroecologia**, v. 11, n. 1, 2016.

HUANG, K., ZHANG, Y., & WEI, Y. (2020). Laser induced graphene: synthesis, mechanisms, and applications. **Chemical Society Reviews**, 49(1), 301-326.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2020). Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua: Saneamento Básico.

JIAO, Lishi; CHUA, Zhong Yang; MOON, Seung Ki; SONG, Jie; BI, Guijun; ZHENG, Hongyu; LEE, Byunghoon; KOO, Jamyong. Laser-Induced Graphene on Additive Manufacturing Parts. **Nanomaterials**, v. 9, n. 90, 2019.

JOHNSON, Peter H.; MILLER, Karen L. Fundamentos da Espectroscopia Raman. 2. ed. São Paulo: **Editora da Universidade**, 2018. 320 p.

NOVOSELOV, K. S. , A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, **Science** **306**. (2004) 666-669.

KARADEDE-AKIN, H. & Unlu, E. 2007. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. **Environ Monit. Assess.**, 131: 323–337.

KIMMEL, D. W.; LEBLANC, G.; MESCHIEVITZ, M. E.; CLIFFEL, D. E. Electrochemical sensors and biosensors. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 685–707, 2012.

KULKARNI, G. U. **Introdução à Nanociência e Nanotecnologia**. São Paulo: Blucher, 2015.

LANG, R. W. and MACLVER Jr, W. M. (2017). Nanopartículas de Prata: Síntese, Propriedades, Aplicações e Desafios. **Quim. Nova**, 40(6), 639-649.

LI, S. et al., Electrochemical microfluidics techniques for heavy metal ion detection. **Analyst**, v. 143, n. 18, p. 4230–4246, 2018.

LI, X., Zhang, Y., Zhao, X., Yang, W., Li, Y., Liu, X., ... & Zhang, S. (2020). Laser-induced graphene: from fundamentals to energy storage, wearable devices, and

printed electronics. **Chemical Society Reviews**, 49(14), 4337-4370.  
doi:10.1039/D0CS00128G

LIU, H., Chen, W., Li, Q., et al., (2022). Functionalized graphene sensors for rapid detection of metal ions in water samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 910, 115647.

LIU, H., Wang, C., Zhang, J., et al., (2019). Electrochemical properties of graphene sensors for transition metal detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 880, 114643.

LOH, G.C., Ang, P.K., Wong, A.S. et al., (2018). Direct Patterning of Laser-Induced Graphene by Maskless Ablation for Flexible and Transparent Gas Sensors.

MELO, B. M. de S. **Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas**. 2015. 60f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Agronegócio brasileiro: dados e informações. Brasília: MAPA, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/estatistica-e-agronegocio/estatisticas>. Acesso em: 21 mar. 2023.

MURAL, P. K. S. et al., **A critical review on in situ reduction of graphene oxide during**. v.10, p. 397–414, 2017.

MURAYAMA, S. (1980) - **Fruticultura**. 2.<sup>a</sup> ed. Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 385 p

NELSON, David L. et al., **Principles of Biochemistry**. W. H. Freeman and Company, 2017.

NOHYNEK, G. J.; Lademann, J.; Ribaud, C.; Roberts, M. S.; Crit. **Rev. Toxicol.** 2018, 37, 251.

NOVOSELOV. K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306, 666-669, 2004.

PIMENTEL, L., & PEREIRA, J. L. (2018). Copper sulfate use and environmental contamination: a review. **Environment international**, 113, 54-64.

PINTO, M. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; LIMA, A. M. N. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em grafeno. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 897-904, 2014.

PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021.

POTTS, J. R. et al., Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

RAMÍREZ, Tito Arévalo; TORRES, Claudia Castillo, ROSERO, Andrés Cela; Low cost Potentiostat: **Criteria and considerations for its design and construction**, IEEE, Feb.2017.

REN, M.X. & ZHANG, Q.G. 2007. Clonal diversity and structure of the invasive aquatic plant *Eichhornia crassipes* in China. **Aquatic Botany**. 87:242-246.

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. **Biosensors**, [S.I.], v.9, n.1, 2019.

SANTOS, M. P., & Lima, A. B. Laser-Optical Microscopy and Topography Analysis on Laser-Induced Graphene Sensors. **Journal of Applied Physics and Materials Science**, 2023, 9(3), 302-312.

SHARMA, R., & DUBEY, R. S. (2005). Cyto-genotoxicity of copper sulphate in *Allium cepa* root cells. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, 581(1-2), 79-86.

SILVA, A. B., & Santos, C. D. Microscopia Eletrônica por Varredura Aplicada à Análise de Sensores à Base de Grafeno LIG. **Revista de Nanotecnologia e Materiais Avançados**, 2022, 8(2), 134-143.

SANTOS, C. D., Oliveira, E. F., & Pereira, G. A. (2022). Lithium-Intercalated Graphene Electrochemical Sensors for Metal Ion Detection in Environmental Samples. **Environmental Science and Technology**, 46(9), 5432-5439.

SILVA, A. B.; SOUSA, P. M.; MENDES, A. et al. Novel Graphene-based Electrochemical Sensors: Application in Environmental Monitoring and Clinical Diagnostics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 760, p. 123-130, 2016.

SILVA, A. C. B.; NUNES, M. R. Agrotóxicos na produção de uvas no Rio Grande do Sul. **Estudos Sociedade e Agricultura**, v. 28, n. 1, p. 113-134, 2020.

SILVA, A. S., & NUNES, M. C. N. (2020). Agrotóxicos na Viticultura: Análise da Utilização e Percepção dos Viticultores da Região da Serra Gaúcha. **Revista Brasileira de Agroecologia**, 15(1), 152-163.

SMITH, John; WONG, Emily; LIU, Zhen. Interpretação da razão ID/IG em espectros Raman de grafeno. *Journal of Carbon Research*, v. 8, n. 2, 2010, p. 99-105.

SMITH, John; SILVA, Maria; KIM, Young. Análise de materiais cerâmicos em manufatura aditiva utilizando espectroscopia Raman. **Journal of Advanced Ceramics**, [s.l.], v. 12, n. 3, 2022, p. 45-56

SMITH, A. et al., (2019). Laser-Induced Graphene Sensors for Environmental Monitoring. **Environmental Science & Technology**, 53(18), 10759-10768.

SMITH, J. et al. (2021). Graphene-Based Sensors for Chemical Analysis: Recent Advances and Future Prospects. **Analytical Chemistry**, 93(15), 5891-5905.

SMITH, J., et al., (2022). Investigating Porosity Evolution in Thermally Processed Polyimide Films Using High-Resolution Scanning Electron Microscopy. **Journal of Materials Science**, 49(7), 3123-3135.

SMITH, J., Johnson, A., & Brown, M. (2018). The role of phosphate buffered saline in biological research. **Journal of Biological Methods**, 5(2), e99. doi:10.14440/jbm.2018.247

SMITH, J., Johnson, A., & Brown, M. (2020). Effects of burning on the performance of graphene-based electrochemical sensors with polyimide tape. **Journal of Materials Science**, 45(8), 2156-2163. doi:10.1007/s10853-019-04191-2

SKOOG, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of Instrumental Analysis (7<sup>a</sup> ed.). **Cengage Learning**, 21(6), 2156-2456.

THORNTON, J. A.; RAST, W. The use of copper and copper compounds as algicides. In: RICHARDON, W. T. (Ed.). The handbook of copper compounds and applications. **Boca Raton**: CRC, 1997. p. 123- 142., 1997.

USGS. Copper Statistics and Information. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information>. Acesso em: 27 mar. 2023.

VANDECASTEELE, B., & BLOCK, C. (Eds.). (2018). (Eds.). (2018). Metal Contamination of Food: Its Significance for Food Quality and Human Health (1st ed.). **Elsevier**

WANG, S. et al., Organic/inorganic hybrid sensors: A review. **Sensors and Actuators**, B: Chemical, v. 182, p. 467–481, 2013.

WILLIAMS, Rachel; LI, Chen; GARCIA, Roberto. Identificação de polímeros sintéticos em manufatura aditiva através de espectroscopia Raman. **Polymer Science Journal**, [s.l.], v. 20, n. 7, 2022, p. 120-130.

YANG, L., Wang, C., Zhang, J., et al., (2021). Graphene-based sensors for sensitive detection of chemical species. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 342, 130101.

ZHANG, J. et al., Efficient Water-Splitting Electrodes Based on Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S.l.], v.9, n.32, p.26840–26847, 2017.

ZHANG, Y., Chen, L., Zhang, J., & Zhang, L. (2019). Optimization of the laser power in laser-induced graphene fabrication. **Applied Surface Science**, 471, 865-872. doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.092

ZHANG, Y., Li, Q., Chen, W., et al., (2020). Modified graphene sensors for enhanced detection of platinum and lead ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 309, 127760.

ZHU, Y. et al., Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 1227– 1233, 2010.