

# DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO DE BAIXO CUSTO PARA A DETECÇÃO DO AGROTÓXICO CARBARIL

**Palavras-Chave:** SENSOR ELETROQUÍMICO, AGRICULTURA DE PRECISÃO, CARBARIL

**Autores(as):**

**ALINE GERÓLA OLIVEIRA, FE – UNICAMP**

**MSc WENDEL FERREIRA DOS SANTOS (coorientador), IQ - UNICAMP**

**Prof. Dr. WILLIAM REIS DE ARAUJO (orientador), IQ - UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

Com o aumento populacional e a migração das pessoas para os centros urbanos, a agricultura teve que se adaptar e passar a produzir em maior escala<sup>1</sup>. Com o objetivo de expandir essa produção, a utilização de agrotóxicos têm sido amplamente implementada visando controlar a propagação de pragas, e impedir o desenvolvimento de plantas indesejadas que competem pelos nutrientes (plantas daninhas) e/ou de fitopatologias. No Brasil, o uso de agrotóxicos é regulamentado sob algumas condições, sendo as principais o tipo do produto (e sua respectiva toxicidade) e a quantidade de doses aplicadas.

Por conta da alta demanda para a produção alimentar, produtores podem recorrer a aplicações de agrotóxicos não regulamentados, o que pode levar à intoxicação de alimentos, da água e da saúde humana em prol do lucro proveniente das vendas. Dentre os agrotóxicos ilegalmente utilizados no Brasil, pode-se citar o carbaril. Tradicionalmente comercializado pelo nome *Sevin*, carbaril é um inseticida e regulador de crescimento que está agrupado na classe dos carbamatos (metilcarbamato de naftila). A escolha por investigar esse tipo específico de agrotóxico fundamentou-se, principalmente, em dois fatores: primeiro, por sua elevada toxicidade, uma vez que, de acordo com a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), ele se enquadra como altamente tóxico (Classe II)<sup>2</sup> apresentando então risco a saúde humana e sendo classificado como carcinogênico; segundo, quanto às culturas nas quais sua aplicação é mais recorrente, muitas das quais correspondem a alimentos amplamente consumidos pela população brasileira. É importante salientar que o valor máximo permitido pela ANVISA (Resolução RDC n° 347/2002) da Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 0,003 mg/kg<sup>2</sup>.

Diante da relevância de detecção/monitoramento do carbaril, este projeto de pesquisa visou desenvolver um sensor eletroquímico de baixo custo capaz de detectar a presença deste agrotóxico

em amostras reais, tais como águas de rios e culturas agrícolas que possam entrar em contato com esse agrotóxico.

## METODOLOGIA:

### 1. Fabricação dos sensores eletroquímicos

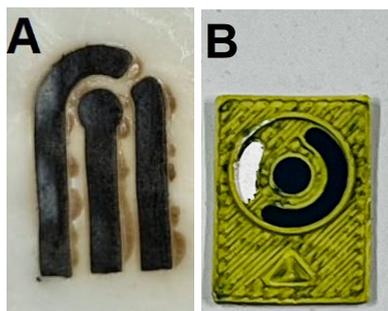
#### 1.1. Sensor em papel com Ecoflex®

Para produzir o sensor eletroquímico, inicialmente foi utilizado o método proposto por Pinheiro e colaboradores<sup>3</sup>, no qual utilizou-se o papel cromatográfico como substrato para a fabricação. Inicialmente, o papel foi mergulhado por 20 min em uma solução de tetraborato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (retardante de chamas) e seco à temperatura ambiente. Após seco, o papel foi prensado a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 min para remover ondulações provenientes da etapa de secagem. Para tornar a sua superfície hidrofóbica, o papel tratado foi mergulhado duas vezes em uma solução do polímero Ecoflex®  $150 \text{ g L}^{-1}$  preparada em clorofórmio, e novamente seco à temperatura ambiente.

Após secagem, foi utilizada uma máquina de corte e gravação (Visutec 4040C) equipada com *laser* de  $\text{CO}_2$  (potência nominal máxima de 50 W) para gravação do sistema de 3 eletrodos por processo de carbonização superficial induzida pela radiação laser (*Laser-induced graphene* - LIG), Figura 1A. Avaliou-se os principais parâmetros do sistema *laser* (potência e velocidade de gravação) sendo as condições ótimas de menor resistência elétrica: 10,5% de potência e  $35 \text{ mm s}^{-1}$  de velocidade de gravação. A utilização desse tipo de carbonização produz estruturas semelhantes ao grafeno, que por sua vez proporcionam um caráter condutivo ao papel<sup>4,5</sup>. E por fim, para aprimorar essa condutibilidade, o eletrodo de referência e os contatos elétricos dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo foram pintados com tinta condutiva de Ag/AgCl.

#### 1.2. Sensor impresso 3D

O sistema eletroquímico integrado contendo 3 eletrodos foi impresso por extrusão utilizando uma impressora 3D multimaterial (Carbon X1, Bambu Lab) com filamentos comerciais de poli(ácido láctico) (PLA), material não condutor, e filamento condutor de *carbon black*-PLA (Protopasta®). Após a impressão, os eletrodos impressos foram tratados pela imersão em solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 50 min. O *design* do dispositivo foi projetado de forma que o contato elétrico era realizado pela face oposta, diminuindo o caminho elétrico e consequentemente a resistência de contato. O eletrodo de pseudoreferência foi também recoberto com tinta de Ag/AgCl (Figura 1B).



**Figura 1** - Imagem do sistema eletroquímico fabricado por (A) gravação a *laser* em substrato de papel e (B) por impressão 3D.

## 2. Medidas eletroquímicas

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos, aplicou-se a técnica de voltametria cíclica (VC) utilizando uma solução de ferri/ferrocianeto de potássio  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na faixa de potencial de  $0,7$  a  $-0,3 \text{ V}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Já para a caracterização das propriedades redox do carbaril, utilizou-se a técnica de voltametria de Pulso Diferencial (VPD) em solução de carbaril  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  antes e após hidrólise (solução de NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  por  $15 \text{ min}$  a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) diluída em soluções tampão apropriados.

### 2.1. Estudo de pH

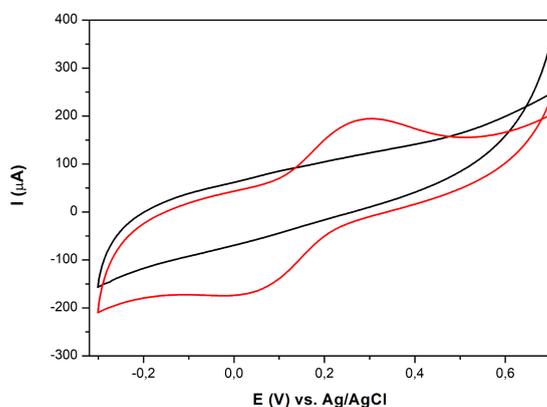
Para avaliar a influência do pH do meio no comportamento eletroquímico do composto de interesse foi realizado um estudo de pH por VPD para  $14 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  preparadas em pH 4, 6, 7, 8 e 10. Para tal, o ajuste de pH do meio foi feito a partir de tampão Britton-Robinson  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (que também atuou como eletrólito de suporte).

### 2.2. Curva de calibração

Após a otimização dos parâmetros, construiu-se uma curva de calibração, em triplicata, na faixa de concentração de  $8$  a  $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de soluções padrão de carbaril submetidos previamente a hidrólise.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

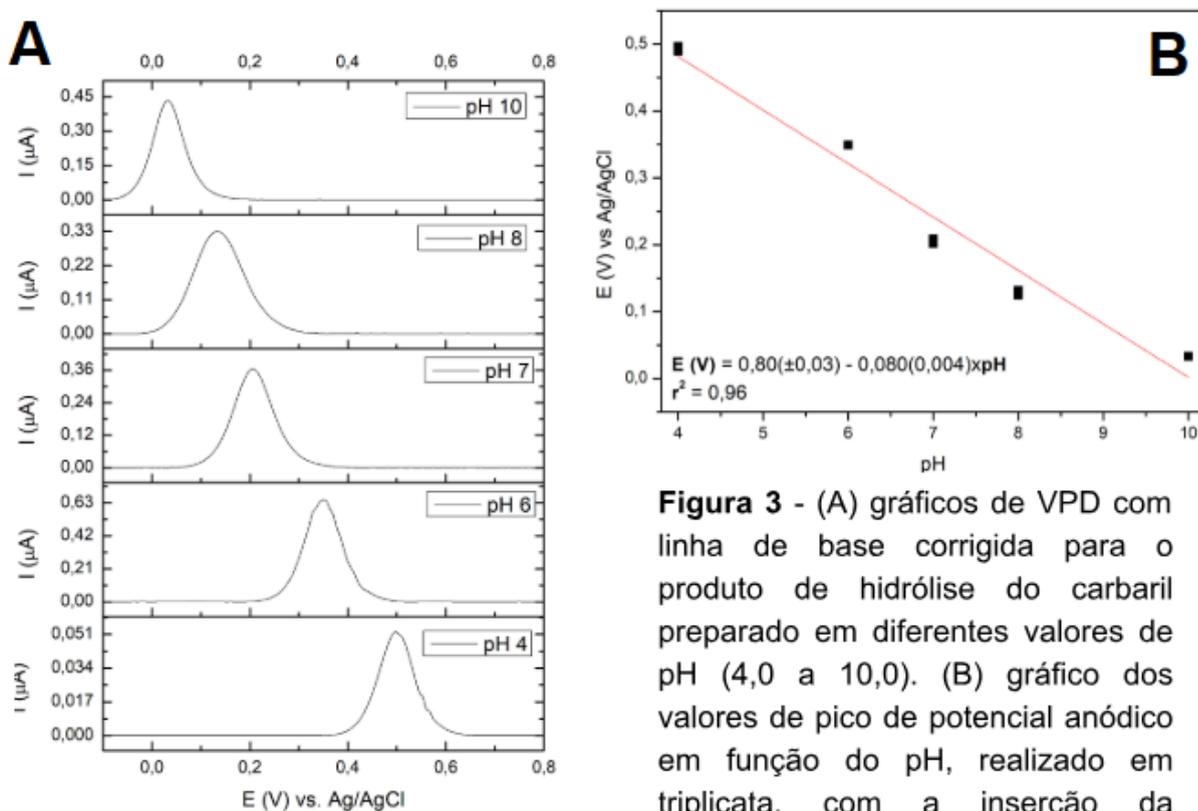
Iniciaram-se os estudos eletroquímicos utilizando a técnica de gravação a *laser* em substrato de papel tendo em vista o apelo sustentável do dispositivo, uma vez que tanto o papel quanto o agente impermeabilizante (Ecoflex®) são biodegradáveis e a técnica de LIG dispensa uso de reagentes adicionais. No entanto, os eletrodos produzidos apresentaram problemas de reprodutibilidade na fabricação, devido tanto à dificuldade de controle manual da espessura do Ecoflex® quanto aos elevados valores de resistência elétrica, acarretando em respostas eletroquímicas insatisfatórias. Nota-se, na Figura 2, que a VC para a sonda redox ferri/ferrocianeto apresentou processos redox pouco definidos e elevada separação de picos ( $\approx 210 \text{ mV}$ ). Assim, visando manter as características atrativas de baixo custo e biodegradabilidade do dispositivo de análise, optou-se por dar continuidade utilizando a técnica de impressão 3D para fabricação, uma vez que o PLA é também biodegradável e o processo de fabricação é inerentemente mais automatizado.



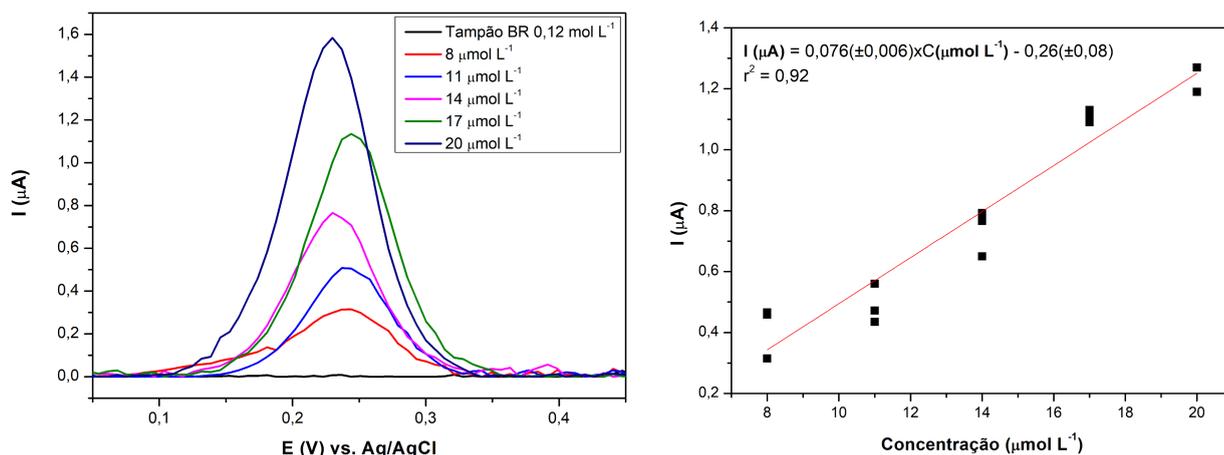
**Figura 2** - Voltamogramas cíclicos registrados em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta) e na presença da sonda redox ferri/ferrocianeto  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  (linha vermelha).

Para a caracterização e detecção do agrotóxico carbaril, primeiramente realizou-se uma medida de VPD na faixa de 0,0 a 0,8 V e não foi observado uma resposta de corrente discernível do branco analítico. Desta forma, concluiu-se que o analito não era eletroativo nas condições experimentais e no intervalo de potenciais avaliados. No entanto, sabe-se da literatura que carbamatos aromáticos podem ser hidrolisados em condições fortemente alcalinas ou ácidas para produção de compostos fenólicos. Assim, aplicou-se um protocolo de hidrólise alcalina para a geração do derivado fenólico<sup>6</sup> e assim, realizar a determinação de forma indireta do agrotóxico pelo processo de oxidação do fenol resultante em potencial de pico próximo de 0,2 V (pH 7). A Figura 3 apresenta as respostas voltamétricas do carbaril hidrolisado em diferentes valores de pH (4 - 10). Observa-se uma dependência linear do potencial de pico com o pH, uma vez que com o aumento da alcalinidade, nota-se um deslocamento do potencial de pico para menores valores de potencial.

Visando aplicações futuras do método para análises de amostras de águas naturais, optou-se por escolher a condição de pH 7,0 para os ensaios quantitativos. Assim, construiu-se uma curva analítica na faixa de 8 a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de carbaril (Figura 4).



**Figura 3** - (A) gráficos de VPD com linha de base corrigida para o produto de hidrólise do carbaril preparado em diferentes valores de pH (4,0 a 10,0). (B) gráfico dos valores de pico de potencial anódico em função do pH, realizado em triplicata, com a inserção da regressão linear e respectiva equação da reta.



**Figura 4** - Gráficos de VPD com linhas de base corrigida para a faixa de concentração de 8 a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Ao lado, curva analítica relacionando a corrente de pico com a concentração do carbaril antes da hidrólise alcalina.

## CONCLUSÕES:

Neste estudo, fabricou-se eletrodos descartáveis em papel utilizando a técnica de LIG. No entanto, eletrodos impressos 3D apresentaram características eletroanalíticas mais atrativas (menor resistência elétrica e melhor detectabilidade). Desta maneira, utilizando estes dispositivos de análise miniaturizados, avaliou-se a viabilidade de detecção direta do carbaril, comprovando sua ausência de atividade eletroquímica nas condições estudadas. Assim, uma etapa simples de hidrólise prévia aos ensaios eletroquímicos foi implementada, possibilitando a detecção de concentrações na ordem de  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Estudos futuros visarão avaliar a seletividade do método e a precisão das medidas em amostras simuladas.

## BIBLIOGRAFIA

1. C. Falco, F. Donzelli and A. Olper, *Sustainability* 2018, 10, 1405.
2. Ministério da Saúde. RESOLUÇÃO-RDC Nº 347, DE 16 DE DEZEMBRO DE 2002. Anvisa, 2002.
3. T. Pinheiro, R. Correia, M. Moraes, J. Coelho, E. Fortunato, M. G. F. Sales, A. C. Marques and R. Martins, *ACS Nano*, 2022, 16, 20633–20646.
4. V. Strong, S. Dubin, M. F. El-Kady, A. Lech, Y. Wang, B. H. Weiller and R. B. Kaner, *ACS Nano*, 2012, 6, 1395–1403.
5. P. Nayak, N. Kurra, C. Xia, H. N. Alshareef, P. Nayak, N. Kurra, C. N. Xia and E. Alshareef, *Adv Electron Mater*, 2016, 2, 1600185.
6. F.C. Moraes, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, C.M.A. Brett, *Talanta*. 2009 15;79(5):1406–11.