



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

JONATHAN JOHNSON FERNANDES CRUZ

Desenvolvimento e fabricação assistida por impressão 3D de sensor eletroquímico modular à base de grafite reciclado e modificado com cobre para detecção de glifosato em cerveja

NATAL/RN 2026

JONATHAN JOHNSON FERNANDES CRUZ

DESENVOLVIMENTO E FABRICAÇÃO ASSISTIDA POR IMPRESSÃO 3D DE
SENSOR ELETROQUÍMICO MODULAR À BASE DE GRAFITE RECICLADO E
MODIFICADO COM COBRE PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO EM CERVEJA

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de graduação em
Química, da Universidade Federal do
Rio Grande do Norte, como requisito
parcial à obtenção do título de Bacharel
em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Pollyana Souza Castro

NATAL/RN
2026

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel de Azevedo - Instituto Química - IQ

Cruz, Jonathan Johnson Fernandes.

Desenvolvimento e fabricação assistida por impressão 3D de sensor eletroquímico modular à base de grafite reciclado e modificado com cobre para detecção de glifosato em cerveja / Jonathan Johnson Fernandes Cruz. - Natal: UFRN, 2026.

71f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Curso de Química Bacharelado.

Orientação: Prof^a. Dr^a. Pollyana Souza Castro.

1. Sensor eletroquímico - Trabalho de Conclusão de Curso. 2. Impressão 3D - Trabalho de Conclusão de Curso. 3. Grafite reciclado - Trabalho de Conclusão de Curso. I. Castro, Pollyana Souza. II. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 544.6



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos dezanove dias do mês de junho, às 9:00 horas, ocorreu a defesa do trabalho de conclusão do Curso de Química Bacharelado. O tema: **Desenvolvimento e fabricação assistida por impressão 3D de sensor eletroquímico modular à base de grafite reciclado e modificado com cobre para detecção de glifosato em cerveja** foi apresentado por JONATHAN JOHNSON FERNANDES CRUZ sob a orientação da Professora Pollyana Souza Castro. A banca examinadora foi composta, além da orientadora, por Daniel Matias Gaston Regiart, Jorge Leandro Aquino de Queiroz e Ana Carolina de Oliveira Neves. Os trabalhos foram dirigidos pela orientadora. O aluno apresentou seu trabalho oralmente durante 40 minutos, ao final dos quais colocou-se à disposição da banca para a arguição. Após os questionamentos e debates os examinadores reuniram-se para deliberação. A banca considerou o candidato **Aprovado** com média 9,0. As correções apontadas pela banca devem ser providenciadas num prazo máximo de 10 dias. A sessão foi encerrada com a leitura desta ata, que será assinada pelos membros da banca examinadora e pelo aluno.

Natal, 19 de junho de 2026.

Documento assinado digitalmente
 POLLYANA SOUZA CASTRO
Data: 24/06/2026 11:09:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Pollyana Souza Castro
Presidente da Banca (orientadora)

Documento assinado digitalmente
 DANIEL MATIAS GASTON REGIART
Data: 24/06/2026 15:02:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Daniel Matias Gaston Regiart
1º Examinador

Documento assinado digitalmente
 JORGE LEANDRO AQUINO DE QUEIROZ
Data: 25/06/2026 10:06:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Jorge Leandro Aquino de Queiroz
2º Examinador

Documento assinado digitalmente
 ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NEVES
Data: 25/06/2026 12:01:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ana Carolina de Oliveira Neves
3º Examinador

Documento assinado digitalmente
 JONATHAN JOHNSON FERNANDES CRUZ
Data: 25/06/2026 12:42:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Jonathan Johnson Fernandes Cruz
Aluno de graduação

Dedico este trabalho à minha família, por todo apoio, incentivo e amor ao longo desta caminhada. Dedico também a todos os desafios que me impulsionaram a crescer, aprender e perseverar. Que esta conquista represente não apenas o fim de uma etapa, mas o início de novos caminhos e oportunidades.

*“Até aqui nos ajudou o Senhor.”
(1 Samuel 7:12)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que foi meu refúgio, minha força e minha direção em todos os momentos desta caminhada. Foi Ele quem renovou minhas forças quando pensei em desistir, quem me sustentou nos momentos mais difíceis e quem me guiou até aqui. Sem sua infinita graça, misericórdia e amor, eu jamais teria conseguido chegar até este momento. Cada passo dado, cada obstáculo superado e cada conquista alcançada ao longo dessa trajetória são reflexos do cuidado e da presença de Deus em minha vida.

Registro também minha profunda gratidão à minha família, que esteve ao meu lado ao longo de toda essa jornada, oferecendo apoio, incentivo e amor nos momentos em que mais precisei. Em especial, à minha mãe **Jecilainy**, que sempre acreditou em mim e acompanhou de perto cada etapa dessa caminhada. Foram muitas noites em claro dedicadas aos estudos, muitos desafios enfrentados, e sem o seu apoio, carinho, paciência e auxílio financeiro para a conclusão deste curso, nada disso teria sido possível. Sua dedicação e seu amor foram fundamentais para que eu pudesse seguir em frente e alcançar este objetivo.

Ao meu pai **Jimmy**, que partiu com o coração cheio do desejo de me ver formado, dedico uma das mais sinceras homenagens deste trabalho. Grande parte da minha força durante essa caminhada veio do desejo de honrar o sonho que também era dele: ver um filho concluir um curso em uma universidade pública. Mesmo sem ter tido a oportunidade de me despedir, carrego comigo a certeza de que cada esforço realizado ao longo dessa trajetória também representa uma forma de honrar sua memória. É, pai... eu consegui. Quer dizer, nós conseguimos. Este diploma carrega um pouco de cada ensinamento, de cada incentivo e de todo o amor que sempre recebi de você. Essa conquista também é sua.

Expresso minha profunda gratidão e admiração à minha avó **Jecine**, que sempre esteve ao meu lado como exemplo de amor, força e inspiração ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Mulher de coragem, dedicação e perseverança, sempre me ensinou, por meio de sua própria história, que o conhecimento tem o poder de transformar vidas. Formada em Técnica de Alimentos pela Escola Agrícola de Jundiaí e tendo trabalhado como ASG na universidade, construiu uma história marcada pela generosidade, humildade e cuidado com as pessoas. Seu amor pela cozinha e sua forma acolhedora de tratar a todos a tornaram muito querida no CE (Centro de Educação), onde era carinhosamente conhecida como “a irmã”. Seu amor pelo próximo despertou nela, inclusive, o interesse em aprender Libras, buscando novas formas de comunicação para acolher e conversar com todos. Mesmo diante dos desafios da

vida, nunca deixou de acreditar no valor do estudo e segue mostrando que aprender é um processo contínuo. Seu exemplo sempre me lembrou que desistir não era uma opção. Por tudo o que representa em minha vida, deixo aqui minha eterna gratidão. Com muito amor, afirmo: este diploma também é seu, mãe.

Ao meu avô **José Tomé**, registro também minha gratidão por todo o apoio ao longo dessa caminhada. Em diversas ocasiões, esteve presente, ajudando no que fosse necessário e contribuindo para que eu pudesse chegar à universidade e seguir firme em meus estudos. Seu esforço e sua disposição em ajudar tiveram grande importância durante essa trajetória.

Aos meus tios, **Jecyka e Joanderson**, expresso minha sincera gratidão por todo o apoio, incentivo e confiança depositados em mim ao longo dessa jornada. Mesmo diante das dificuldades de um curso desafiador, vocês sempre acreditaram na minha capacidade e nunca deixaram de me incentivar a seguir em frente. Espero que esta conquista também represente uma alegria para vocês, por terem um sobrinho alcançar o sonho de se formar em uma universidade federal.

Para finalizar os agradecimentos à minha família, jamais poderia deixar de expressar minha profunda gratidão à minha tia **Jeciane**, por toda a força, incentivo e cuidado ao longo de todos esses anos. Essa caminhada não foi fácil, não é mesmo, tia? Durante esse percurso enfrentamos perdas, desafios e momentos difíceis, mas também vivemos importantes aprendizados que nos tornaram mais fortes. A senhora foi uma peça fundamental para que eu chegasse até aqui. Esteve ao meu lado em todos os momentos, ajudando-me de todas as formas possíveis, desde os desafios mais difíceis até nas pequenas coisas do dia a dia. Seu apoio, sua dedicação e sua presença fizeram toda a diferença nessa jornada. Jamais esquecerei tudo o que a senhora fez por mim. Com toda a certeza do mundo, esta conquista também é sua, pois sem o seu apoio talvez este sonho não tivesse se tornado realidade.

Aos meus amigos, deixo minha sincera gratidão a todos que fizeram parte dessa caminhada, em especial à turma dos “Sem Limites”, que esteve presente em tantos momentos dessa jornada, sempre oferecendo apoio, incentivo e força para que eu seguisse até o final. De forma muito especial, agradeço à minha amiga, irmã e, muitas vezes, mãe, **Polyana Samara**, por ter estado ao meu lado nos momentos mais difíceis, ouvindo minhas angústias e me incentivando a não desistir. Também agradeço a **Yeda Gabrielle, Isabelle Carla e Júlio Carlos**, que me acolheram como parte da família de vocês. O carinho e o apoio que recebi de

todos serão lembrados para sempre. Muito obrigado por tornarem essa caminhada mais leve e especial.

Durante minha jornada na universidade, tive a honra de conhecer pessoas que se tornaram verdadeiramente uma família. Deixo aqui meu agradecimento especial a **Yasmin Neves**, grande amiga desde o início do curso, que sempre esteve presente com conselhos, apoio e palavras que tornavam meus dias difíceis mais leves. Agradeço também a **Igor Cavalcante**, que, ao lado dela, fez parte dessa caminhada e contribuiu para que essa jornada fosse mais leve e especial.

Por último, mas não menos importante, agradeço a **Camila Siqueira e Heloísa Bezerra**. Mesmo com a chegada ao fim dessa jornada, levo comigo a certeza de que ela se tornou muito mais especial pela presença de vocês. Sou profundamente grato por cada momento, conversa, incentivo e lembrança que compartilhamos ao longo desse caminho. Obrigado por fazerem parte dessa conquista e por tornarem o final dessa caminhada ainda mais significativo e inesquecível.

Deixo meu agradecimento à professora **Fátima Vitória** pela oportunidade de vivenciar a experiência da Iniciação Científica, bem como pelos ensinamentos e experiências que levarei por toda a vida.

Meu agradecimento especial à minha orientadora, professora **Pollyana Souza Castro**, por ter acreditado em mim e me dado uma oportunidade que mudou minha trajetória no curso. Sou muito grato pela orientação, paciência e pelos ensinamentos que contribuíram para meu crescimento profissional. Obrigado por tudo, professora.

Agradeço ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e à Central Analítica pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho. Ao LEAA, ao LABTAM e ao LTT, expresso minha gratidão pelo suporte técnico, pelo acesso aos equipamentos e pela contribuição essencial ao desenvolvimento das atividades experimentais. Por fim, agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu chegasse até aqui. Cada gesto de apoio, palavra de incentivo e demonstração de confiança foi importante ao longo dessa trajetória.

RESUMO

O glifosato é um herbicida amplamente empregado na agricultura, e sua possível ocorrência em alimentos e bebidas tem impulsionado o desenvolvimento de métodos analíticos mais simples, acessíveis e sustentáveis. Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma plataforma eletroquímica modular para a análise de glifosato em amostras de cerveja, utilizando hastes de grafite recuperadas de pilhas zinco-carbono descartadas e componentes fabricados com auxílio de impressão 3D. O eletrodo modular de grafite, denominado GR-E, foi projetado com uma região eletroativa removível, permitindo sua caracterização antes e após a modificação superficial. A superfície foi modificada por eletrodeposição de cobre, explorando-se a interação entre o glifosato e as espécies de cobre como estratégia de reconhecimento indireto do analito. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão de energia e espectroscopia Raman permitiu avaliar, de forma complementar, as alterações morfológicas, elementares e estruturais promovidas pela modificação. A influência do pH foi investigada, sendo selecionado o tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,0 para os estudos analíticos. A resposta do GR-E-Cu foi avaliada por voltametria de pulso diferencial, obtendo-se relação linear entre a área integrada do pico e o logaritmo decimal da concentração de glifosato no intervalo de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com coeficiente de determinação de 0,9958. Os limites de detecção e de quantificação foram estimados em 0,597 e $1,811 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Na aplicação do método a nove amostras comerciais de cerveja, uma amostra apresentou resposta superior ao limite de quantificação, enquanto as demais apresentaram sinais entre os limites de detecção e quantificação, permitindo a detecção, mas não a quantificação confiável do analito. Os resultados demonstram a viabilidade da plataforma como uma estratégia modular, sustentável e de baixo custo para análise eletroquímica, embora os efeitos da matriz cervejeira indiquem a necessidade de estudos adicionais de seletividade, recuperação e validação analítica.

Palavras-chave: *glifosato; sensor eletroquímico; impressão 3D; grafite reciclado; cobre; voltametria de pulso diferencial; cerveja.*

ABSTRACT

Glyphosate is a widely used herbicide in agriculture, and its potential occurrence in food and beverages has driven the development of simpler, more accessible, and sustainable analytical methods. This study aimed to develop a modular electrochemical platform for the analysis of glyphosate in beer samples using graphite rods recovered from discarded zinc–carbon batteries and components fabricated by 3D printing. The modular graphite electrode, designated GR-E, was designed with a removable electroactive region, allowing its characterization before and after surface modification. The electrode surface was modified by copper electrodeposition, exploiting the interaction between glyphosate and copper species as an indirect recognition strategy for the analyte. Surface characterization by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and Raman spectroscopy provided complementary information on the morphological, elemental, and structural changes promoted by the modification. The influence of pH was investigated, and a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer at pH 5.0 was selected for the analytical studies. The electrochemical response of the GR-E-Cu electrode was evaluated by differential pulse voltammetry, showing a linear relationship between the integrated peak area and the decimal logarithm of glyphosate concentration over the range of 1.0×10^{-8} to 1.0×10^{-4} mol L⁻¹, with a coefficient of determination (R^2) of 0.9958. The limits of detection and quantification were estimated at 0.597 and 1.811 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. When applied to nine commercial beer samples, one sample exhibited a response above the limit of quantification, whereas the remaining samples showed signals between the limits of detection and quantification, allowing analyte detection but not reliable quantification. The results demonstrate the feasibility of the proposed platform as a modular, sustainable, and low-cost strategy for electrochemical analysis. However, matrix effects associated with beer samples indicate the need for further studies on selectivity, recovery, and analytical validation.

Keywords: glyphosate; electrochemical sensor; 3D printing; recycled graphite; copper; differential pulse voltammetry; beer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática do processo de impressão 3D, desde a modelagem até a obtenção do objeto físico.....	22
Figura 2 – Esquema representativo dos principais componentes de um sensor eletroquímico.....	26
Figura 3 – Representação esquemática das etapas de preparo, modificação e caracterização da superfície do eletrodo de trabalho, seguidas de sua aplicação na determinação eletroquímica do analito.	28
Figura 4- Fórmula estrutural do herbicida Gly.....	31
Figura 5- Representação da forma zwitteriônica do glifosato e de seu comportamento em diferentes compartimentos ambientais, destacando sua elevada solubilidade em meio aquoso e sua adsorção ao solo, associada à complexação com íons metálicos.....	31
Figura 6- Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida Gly.....	32
Figura 7- Representação do mecanismo de ação do Gly em plantas e sua dispersão no ambiente, evidenciando a inibição da EPSPS e os potenciais impactos na cadeia alimentar...	33
Figura 8- Representação da estrutura molecular do complexo formado entre o íon Cu^{2+} e o glifosato.....	37
Figura 9- Representação esquemática dos componentes projetados para a fabricação do eletrodo modular GR-E: (A–C) seção superior do eletrodo, destinada ao contato elétrico e dotada de rosca inferior; (D–F) seção inferior, contendo a região eletroativa e rosca superior complementar; e caixas de moldagem produzidas por impressão 3D para a confecção dos moldes em borracha de silicone.....	43
Figura-10- Etapas de confecção dos moldes bipartidos em borracha de silicone, utilizando caixas de moldagem fabricadas por impressão 3D em PLA.....	44
Figura 11- Representação esquemática do processo de fabricação do GR-E utilizando os moldes de silicone e resina epóxi para fazer o encapsulamento.....	45
Figura 12- Componentes do eletrodo de trabalho modular de grafite: (A) seção superior, contendo o sistema de acoplamento rosqueado e o contato elétrico; (B) seções inferiores removíveis, contendo a região eletroativa de grafite, acondicionadas em suporte fabricado por impressão 3D.....	45

Figura 13- Esquema da modificação do GR-E por deposição de filme de cobre.....	47
Figura 14- Amostras de cervejas utilizadas nas análises de Gly.....	49
Figura 15- Voltamograma cíclico em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L ⁻¹ em KCl 100 mmol L ⁻¹ utilizando GR-E .Velocidade de varredura = 30 mVs ⁻¹	50
Figura 16- A) Voltamogramas cíclicos obtidos no GR-E em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L ⁻¹ contendo KCl 0,1 mol L ⁻¹ , em velocidades de varredura de 30 a 300 mV s ⁻¹ . (B) Dependência das correntes de pico anódica (I _{pa}) e catódica (I _{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), evidenciando uma relação linear e indicando um processo controlado por difusão.....	51
Figura 17- (a) VC obtido para o eletrodo grafite modular em solução contendo CuSO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ contendo Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ (pH 3,0). (b) Sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos GR-E1 a GR-E7, evidenciando a reprodutibilidade da resposta eletroquímica dos dispositivos fabricados.....	51
Figura 18- Influência do potencial de eletrodeposição de cobre na resposta eletroquímica do GR-E: (A) voltamogramas cíclicos obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,0, para eletrodos independentes modificados por cronoamperometria nos potenciais de -0,260, -0,290, -0,310, -0,340, -0,360 e -0,400 V, registrados a 50 mV s ⁻¹ ; (B) relação entre a corrente de pico catódica, I _{pc} , extraída de cada voltamograma, e o respectivo potencial de eletrodeposição de cobre.....	54
Figura 19- Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) dos eletrodos GR-E-Cu(-0,260V) a GR-E-Cu(-0,400V) obtidos sob diferentes potenciais de eletrodeposição de cobre	56
Figura 20- Espectros Raman do GR-E não modificado e dos eletrodos GR-E-Cu preparados nos potenciais de -0,260, -0,290, -0,310 e -0,400 V, destacando as bandas D e G características de materiais grafíticos.....	58
Figura 21- Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes valores de pH na presença de glifosato. (B) Dependência da corrente de pico catódica em função do pH (3,0–8,0), registrada em tampão PBS 0,1 mol L ⁻¹ contendo 0,01 mmol L ⁻¹ de Gly, a uma velocidade de varredura de 50mV s ⁻¹	61
Figura 22 – Resposta analítica do GR-E-Cu ao glifosato por voltametria de pulso diferencial: (A) voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 5,0, na ausência do analito e na presença de glifosato nas concentrações de $1,0 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$, $2,0 \times 10^{-6}$, $2,0 \times 10^{-5}$ e 1,0	

$\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (B) relação entre a supressão da corrente de pico, ΔI_p , e o logaritmo decimal da concentração de glifosato. As barras de erro representam o desvio padrão de três experimentos independentes..... 63

Figura 23- Voltamogramas obtidos por voltametria de pulso diferencial (DPV) para amostras de cerveja comerciais, evidenciando a resposta eletroquímica do branco e das amostras na região de potencial associada ao glifosato, com variações de intensidade atribuídas a efeitos de matriz.....64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos agrotóxicos de acordo com o organismo-alvo.....	33
Tabela 2- Constantes de estabilidade, expressas como log K, dos complexos metálicos formados com glifosato reportados na literatura.....	41
Tabela 3- Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.....	43
Tabela 4- Parâmetros de impressão 3D e utilizando filamento de PLA empregados na fabricação das caixas utilizadas na confecção dos moldes de silicone.....	46
Tabela 5- Parâmetros otimizados para análise por voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizando GR-E.....	52
Tabela 6- Composição elementar das superfícies dos eletrodos GR-E-Cu obtida por espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	61
Tabela 7- Intensidades das bandas D e G e valores da razão ID/IG obtidos para o GR-E e para os eletrodos modificados com cobre.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CG- Cromatografia Gasosa

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CV – *Cyclic Voltammetry* (voltametria cíclica)

DPV – *Differential Pulse Voltammetry* (voltametria de pulso diferencial)

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

EPSPS – 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

ET – Eletrodo de trabalho

FDM – *Fused Deposition Modeling* (modelagem por fusão e deposição)

Gly – *Glyphosate* (Glifosato)

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

OMS – Organização Mundial da Saúde

PBS – *Phosphate-Buffered Saline* (solução salina tamponada com fosfato)

PLA - *polylactic acid* (ácido polilático)

SE – Sensor eletroquímico

SLA – *Stereolithography* (estereolitografia)

SLS – *Selective Laser Sintering* (sinterização seletiva a laser)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVO.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 Resíduos Eletroeletrônicos.....	21
3.2 Impressão 3D.....	23
3.2.1 Impressão 3D aplicada ao desenvolvimento de plataformas eletroquímicas.....	26
3.3 Sensores eletroquímicos.....	27
3.4 Modificação da superfície eletródica.....	28
3.5 Agrotóxicos.....	30
3.5.1 Herbicidas.....	32
3.5.2 Glifosato.....	33
3.5.3 Técnicas analíticas para detecção de Gly.....	37
3.5.4 Ocorrência e determinação de glifosato em cervejas.....	39
4. METODOLOGIA.....	41
4.1 Materiais e Reagentes.....	41
4.2 Equipamentos e softwares.....	42
4.3 Fabricação de eletrodo de trabalho modular à base hastes de carbono grafite (Gr-E).....	43
4.3.1 Reaproveitamento das hastes de pilhas descartadas.....	43
4.3.3 Desenvolvimento dos moldes bipartidos em PLA por impressão 3D.....	46
4.3.4 Confeção dos moldes em borracha de silicone.....	47
4.3.5 Confeção do eletrodo de trabalho modular.....	47
4.3.6 Caracterização do GR-E modular.....	49
4.3.7 Modificação da superfície do GR-E.....	49
4.4 Procedimento Experimental.....	50
4.4.1 Preparo de soluções e soluções tampão.....	50
4.4.2 Medidas Eletroanalíticas.....	50
4.4.3 Medidas RAMAN.....	51
4.4.4 Medidas MEV.....	51
4.4.5 Preparo das Amostras.....	51
4.4.6 Uso de ferramentas de Inteligência artificial generativa.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1 Caracterização eletroquímica do eletrodo modular GR-E.....	52
5.2 Comportamento eletroquímico do GR-E em solução de cobre.....	54
5.3 Influência do potencial de eletrodeposição de cobre na resposta eletroquímica do GR-E.....	55
5.4 Caracterização morfológica, elemental e estrutural dos eletrodos GR-E e GR-E-Cu.....	58
5.5 Otimização das condições e avaliação analítica do GR-E-Cu para análise de glifosato.....	62

5.5.1 Influência do pH na resposta eletroquímica ao glifosato.....	62
5.6 Curva analítica e figuras de mérito do método para glifosato.....	64
5.7 Aplicação do método à análise de glifosato em amostras comerciais de cerveja.....	67
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	68
REFERÊNCIAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

A utilização de substâncias químicas para o controle de pragas, plantas daninhas e doenças agrícolas remonta às primeiras práticas de cultivo. Registros históricos indicam que civilizações antigas empregavam compostos como enxofre, calcário, arsênio e óleos extraídos de resinas naturais para proteger as lavouras e preservar alimentos. Entretanto, essas aplicações eram realizadas de maneira empírica, uma vez que ainda não havia conhecimento científico sobre os mecanismos de ação dessas substâncias nem sobre os possíveis impactos tóxicos associados ao seu uso (CUNHA, 2023).

Com o avanço histórico, especialmente a partir da segunda metade do século XX, esse cenário passou por mudanças significativas. No Brasil, o processo de modernização agrícola foi fortemente influenciado pela Revolução Verde, período marcado pela intensificação do uso de tecnologias no campo. Diante do crescimento populacional e do aumento da demanda por alimentos e exportação, o governo brasileiro passou a incentivar a modernização do setor agrícola, promovendo investimentos em pesquisa, desenvolvimento tecnológico e extensão rural (SANTOS; SIQUEIRA, 2005; MAZOYER; ROUDART, 2010). De acordo com dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Brasil ocupa posição de destaque no ranking mundial de consumo de herbicidas desde 2008.

A intensificação da produção agrícola e a necessidade de controle de plantas daninhas têm contribuído para o aumento do uso de herbicidas em diferentes sistemas produtivos. Diante da busca por compostos mais eficientes e seletivos, capazes de atender às demandas da agricultura moderna, destaca-se o glifosato (Gly), ou N-(fosfonometil)glicina, um herbicida sistêmico, não seletivo e de amplo espectro, utilizado em diversas culturas de importância econômica, como plantio direto. Esse composto pertencente à classe dos organofosforados, apresenta características que favoreceram sua ampla adoção, como alta solubilidade em água, baixa volatilidade e forte interação com o solo, fatores que inicialmente contribuíram para sua percepção como uma alternativa promissora (SUN; LI; JAISI, 2019).

Embora apresente reconhecida importância no manejo agrícola, o uso intensivo do glifosato tem ampliado as preocupações relacionadas à ocorrência de seus resíduos em solos, recursos hídricos, alimentos e bebidas. A presença desse composto em matrizes alimentícias pode estar associada à sua aplicação nas culturas agrícolas, inclusive em períodos próximos à colheita, bem como à contaminação das matérias-primas e da água utilizadas durante o processamento. Nesse contexto, a cerveja constitui uma matriz de relevante interesse para o monitoramento de resíduos de glifosato, uma vez que sua produção envolve matérias-primas

de origem agrícola, como o malte de cevada e outros cereais potencialmente expostos ao herbicida (NAGATOMI et al., 2013). Somado a isso, seu elevado consumo e sua importância econômica reforçam a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis para o controle da qualidade e da segurança deste produto. (COOK; FUND, 2019).

A determinação de glifosato é analiticamente desafiadora em razão de suas características físico-químicas, incluindo elevada polaridade, comportamento iônico dependente do pH e baixa resposta eletroquímica direta em eletrodos convencionais. Métodos cromatográficos apresentam elevada sensibilidade e seletividade, mas podem exigir etapas de derivatização, procedimentos extensos de preparo de amostras e equipamentos de maior custo (DE MELO et al., 2018). Essas limitações incentivam o desenvolvimento de estratégias analíticas alternativas que sejam mais simples, rápidas e potencialmente aplicáveis em análises descentralizadas. Nesse cenário, os sensores eletroquímicos destacam-se por possibilitarem análises com baixo consumo de amostra e reagentes, resposta rápida, possibilidade de miniaturização e instrumentação relativamente simples. Entretanto, devido à reduzida eletroatividade direta do glifosato, sua determinação eletroquímica geralmente requer a utilização de materiais modificadores ou de reações de complexação. O glifosato apresenta grupos carboxilato, amino e fosfonato capazes de coordenar íons metálicos, com destaque para o Cu(II). A formação do complexo entre glifosato e cobre altera a disponibilidade e a resposta eletroquímica das espécies de cobre na interface eletrodo/solução, possibilitando a determinação indireta do herbicida (DING; SRINIVASAN; TUNG, 2015).

Além da busca por melhor desempenho analítico, o desenvolvimento de novos sensores tem incorporado estratégias relacionadas ao reaproveitamento de materiais e à fabricação utilizando prototipagem por impressão 3D. As hastes de grafite presentes em pilhas descartadas apresentam propriedades favoráveis para aplicações eletroquímicas, como condutividade elétrica, estabilidade química e possibilidade de renovação da superfície por simples polimento. Seu reaproveitamento como material eletródico permite agregar valor a um resíduo eletroeletrônico e reduzir a utilização de materiais comerciais de maior custo (BAIO; RAMOS; CAVALHEIRO, 2012).

A impressão 3D, por sua vez, possibilita a fabricação rápida e personalizada de componentes, suportes e moldes destinados à construção de dispositivos analíticos. Essa tecnologia permite adaptar dimensões e geometrias e facilita o desenvolvimento de estruturas modulares (TRINDADE, 2025). No presente trabalho, a utilização de peças produzidas por

impressão 3D possibilitou a fabricação de um eletrodo modular com região eletroativa removível. Essa configuração representa um dos principais diferenciais da plataforma desenvolvida, uma vez que os eletrodos comerciais apresentam, em geral, a superfície eletroativa permanentemente integrada ao corpo do dispositivo, o que dificulta ou inviabiliza sua remoção para análises posteriores sem comprometer a estrutura do eletrodo. A possibilidade de retirar a superfície de grafite permitiu submetê-la a diferentes técnicas de caracterização antes e após as etapas de modificação eletroquímica, favorecendo a avaliação das alterações morfológicas, estruturais e composicionais promovidas na interface eletródica. A correlação dessas informações com a resposta eletroquímica mostrou-se particularmente relevante para compreender os efeitos das modificações realizadas e orientar a otimização do sensor e das condições empregadas no desenvolvimento do método analítico.

Diante desses aspectos, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma plataforma eletroquímica modular baseada em grafite recuperado de pilhas descartadas, fabricada com auxílio de impressão 3D e modificada por eletrodeposição de cobre. A plataforma foi caracterizada por técnicas eletroquímicas, microscópicas e espectroscópicas e empregada no desenvolvimento de um método voltamétrico para a determinação de glifosato, tendo como aplicação final a análise de amostras de cervejas comerciais.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar uma plataforma eletroquímica modular baseada em grafite recuperado de pilhas descartadas, fabricada com auxílio de impressão 3D e modificada por eletrodeposição de cobre, para a determinação voltamétrica de glifosato em amostras de cerveja.

2.2 Objetivos específicos

- Projetar e fabricar, por modelagem computacional e impressão 3D, um eletrodo modular contendo superfície eletroativa removível para aplicações eletroquímicas.
- Recuperar e preparar hastes de grafite provenientes de pilhas descartadas para utilização como material eletródico, avaliando sua reprodutibilidade e desempenho eletroquímico.
- Modificar a superfície do eletrodo por eletrodeposição de cobre e otimizar as condições experimentais para a detecção de glifosato.
- Caracterizar as propriedades morfológicas, estruturais e composicionais dos eletrodos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) e espectroscopia Raman.
- Investigar a influência dos parâmetros experimentais, incluindo pH e condições voltamétricas, sobre a resposta eletroquímica do sistema cobre–glifosato.
- Desenvolver e validar um método eletroanalítico para determinação de glifosato, avaliando parâmetros como faixa linear, sensibilidade, limites de detecção e quantificação, precisão, efeito de matriz e recuperação.
- Aplicar o método desenvolvido na determinação de glifosato em amostras comerciais de cerveja.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Resíduos Eletroeletrônicos

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), são produzidas anualmente no Brasil aproximadamente 800 milhões de pilhas, das quais cerca de 80% correspondem às pilhas secas do tipo zinco-carbono e 20% às pilhas alcalinas (ABINEE, 2006 apud GOMES; MELO, 2006). Embora existam estimativas referentes à produção desses dispositivos, ainda há escassez de informações sobre a quantidade efetivamente recolhida, reciclada ou destinada adequadamente após o consumo (CONTE, 2016). O crescente uso de dispositivos eletrônicos portáteis, aliado à produção em larga escala e ao baixo custo das pilhas, tem contribuído significativamente para o aumento da geração desses resíduos. Como consequência, o descarte inadequado de pilhas e baterias tornou-se uma preocupação ambiental relevante, uma vez que esses dispositivos podem conter substâncias potencialmente tóxicas capazes de causar impactos negativos ao meio ambiente. Quando descartadas de forma incorreta, as pilhas ficam expostas às condições climáticas, favorecendo processos de corrosão e degradação de seus componentes. Esse processo pode resultar na liberação de metais e compostos químicos para o solo e para os recursos hídricos, aumentando os riscos de contaminação ambiental e comprometendo a qualidade dos ecossistemas (CARLA, 2006).

Com o intuito de minimizar esses impactos, foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), aprovada em 2010, que estabelece princípios e diretrizes voltados ao gerenciamento adequado dos resíduos sólidos no país. Entre seus principais instrumentos destaca-se a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, envolvendo fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e órgãos públicos. A legislação também prevê a implementação da logística reversa, mecanismo destinado ao recolhimento e à destinação ambientalmente adequada de produtos pós-consumo, incluindo pilhas e baterias, visando sua reutilização, reciclagem ou tratamento adequado (NATUME E S; SANT'ANNA, 2011). Apesar dos avanços promovidos pela PNRS, ainda existem desafios relacionados à gestão desses resíduos. A insuficiência de sistemas de coleta, a limitada infraestrutura de reciclagem e a falta de conscientização da população contribuem para a permanência do descarte inadequado de pilhas e baterias. Além disso, a escassez de dados sobre os índices de recolhimento e reaproveitamento desses materiais dificulta o planejamento

de ações mais eficientes voltadas à mitigação dos impactos ambientais associados a esses resíduos.

Nesse contexto, a valorização de resíduos eletroeletrônicos tem despertado crescente interesse da comunidade científica, especialmente no âmbito da Química Verde e da economia circular. Diversos componentes presentes em pilhas descartadas apresentam potencial para reaproveitamento em aplicações tecnológicas de maior valor agregado. Entre esses materiais, destaca-se o carbono grafite, amplamente empregado em sistemas eletroquímicos devido à sua elevada estabilidade química, boa condutividade elétrica, baixo custo e ampla disponibilidade. Dessa forma, a reutilização desse material na fabricação de sensores eletroquímicos representa uma alternativa sustentável capaz de reduzir a geração de resíduos e, simultaneamente, produzir dispositivos analíticos de interesse científico e tecnológico (BAIO; RAMOS; CAVALHEIRO, 2012). A literatura apresenta diversos exemplos bem-sucedidos da utilização de materiais reciclados na fabricação de sensores eletroquímicos. (ASSAF, 2021), por exemplo, desenvolveram sensores eletroquímicos a partir da reciclagem de fios de cobre, demonstrando que a utilização de materiais reaproveitados pode resultar em dispositivos com elevada sensibilidade, estabilidade e seletividade. Os resultados obtidos evidenciaram a viabilidade da integração entre sustentabilidade e ciência dos materiais para o desenvolvimento de plataformas analíticas de alto desempenho.

De forma semelhante, (BILGE,2022) relataram a fabricação de um sensor eletroquímico baseado em nanopartículas magnéticas de óxido de cobalto (CoO) incorporadas em carbono obtido de esponjas residuais recicladas. O material desenvolvido foi empregado com sucesso na determinação do fármaco anticâncer ruxolitinibe, apresentando elevada sensibilidade e seletividade em amostras reais. Além do desempenho analítico satisfatório, o estudo destacou a importância da utilização de materiais reciclados como estratégia para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, reforçando os princípios da Química Verde aplicados à eletroanalítica. Diante desse cenário, o reaproveitamento de materiais provenientes de resíduos eletroeletrônicos representa uma estratégia promissora para a produção de dispositivos analíticos sustentáveis, conciliando inovação tecnológica, redução de impactos ambientais e valorização de resíduos que, de outra forma, seriam descartados no meio ambiente.

3.2 Impressão 3D

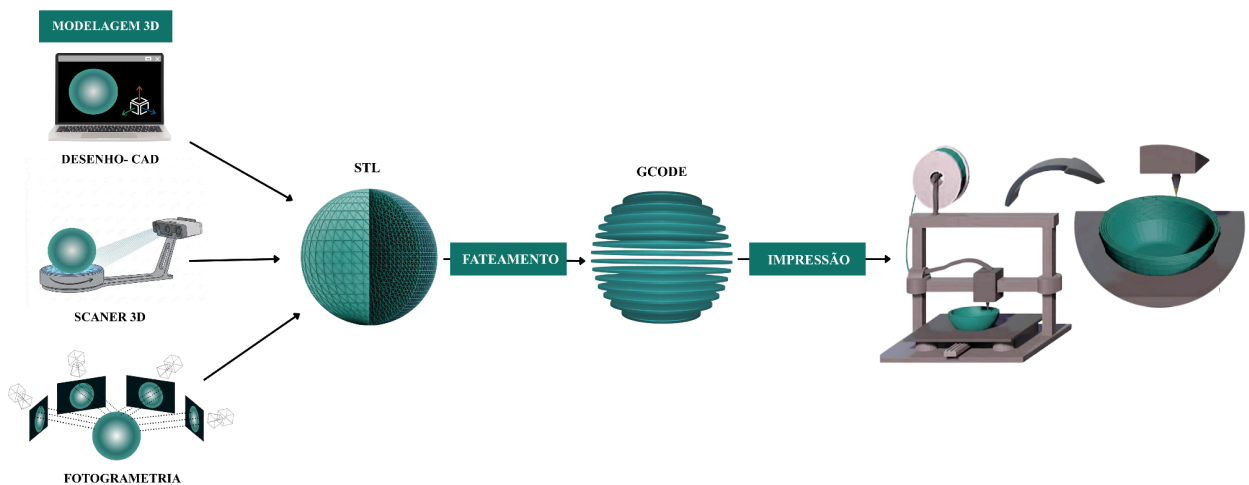
A impressão 3D é um processo de fabricação aditiva no qual objetos tridimensionais são produzidos pela deposição controlada, guiada digitalmente, de camadas sucessivas de material até a obtenção da estrutura final (GEBHARDT, 2012). Por meio desta tecnologia, é possível fabricar uma ampla variedade de objetos, cuja complexidade depende diretamente do sistema e dos equipamentos empregados no processo. As aplicações vão desde estruturas simples e de menor detalhamento, como pequenos moldes, até geometrias altamente complexas, incluindo componentes para a construção civil, setor automotivo e até aplicações biomédicas, como órteses e próteses.

Nesse contexto, observa-se que o alcance dessa tecnologia é bastante abrangente, estando presente em diferentes áreas do conhecimento e da indústria. Conforme destacado por (MELLO, 2017), a impressão 3D tem sido aplicada desde a produção de recursos educacionais até o desenvolvimento de peças para os setores automotivo e aeroespacial, além de desempenhar um papel inovador na área da saúde, contribuindo significativamente para avanços em diagnósticos e procedimentos cirúrgicos, por meio da reprodução de estruturas simples e complexas. Diante disso, considerando a natureza aditiva da técnica, observa-se que o desenvolvimento de protótipos os quais são cruciais para uma primeira visão de um produto, que é capaz de unir os conceitos abstratos em algo tangível sendo capaz verificar viabilidade, usabilidade e funcionalidade, reduzindo riscos e custos, ocorrendo de forma mais rápida, permitindo que as partes sejam projetadas e testadas com maior eficiência. Esses fatores contribuem não apenas para a agilidade do processo, mas também para a redução de custos diretos e indiretos. No âmbito da produção, destaca-se ainda a possibilidade de fabricação em pequenas escalas, com menor tempo, menor uso de materiais e redução da mão de obra em comparação aos métodos tradicionais (MIETTI E VENDRAMETO, 2000).

Com a crescente popularização e facilidade de utilização das tecnologias de fabricação digital, a cultura *maker*, fundamentada no princípio do “Do it yourself” (DIY), ou “faça você mesmo”, tem ganhado destaque. Nesse contexto, diversos profissionais têm buscado a manufatura aditiva como uma alternativa viável tanto para aplicação prática quanto para estudos. Em âmbito global, observa-se a expansão de espaços colaborativos de fabricação digital, como *makerspaces* e *fab labs*, que contribuem significativamente para a disseminação da impressão 3D e de outras ferramentas de fabricação voltadas ao desenvolvimento de projetos (ONISAKI; VIEIRA, 2019). O processo de impressão 3D começa com a criação de um modelo virtual do objeto a ser impresso. Isso pode ser feito em diferentes parâmetros

devem ser controlados para garantir a eficiência e a reprodutibilidade do dispositivo final utilizando softwares de desenhos assistidos por computador (CAD), um scanner tridimensional (ex.: tomografia computadorizada), ou por meio de fotogrametria, onde o modelo é obtido pela combinação de diversas imagens do objeto tiradas em diferentes posições. Uma vez que o modelo é criado, o arquivo precisa ser convertido para STL, que armazena as informações das superfícies do modelo com uma lista de coordenadas de seções trianguladas, pois a impressora não reconhece a matemática perfeita. Posteriormente, o modelo digital é processado em um software de fatiamento, que o segmenta em camadas bidimensionais ao longo do eixo Z e gera o código de impressão (G-code). Esse arquivo é então encaminhado à impressora 3D, que realiza a construção da peça de maneira aditiva, camada por camada, de acordo com a técnica de impressão empregada. A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, as principais etapas envolvidas no processo de impressão 3D, desde a modelagem digital até a fabricação do objeto (AMBROSI, 2016).

Figura 1 - Representação esquemática do processo de impressão 3D, desde a modelagem até a obtenção do objeto físico.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tendo em vista seu funcionamento, a impressão 3D pode ser realizada por diferentes técnicas, que variam de acordo com o tipo de material e o método de fabricação empregado. Entre as principais, destacam-se a modelagem por fusão e deposição de material (FDM), a estereolitografia (SLA) e a sinterização seletiva a laser (SLS).

- Fusão e deposição de material (FDM): é um dos processos mais utilizados, principalmente devido ao seu baixo custo e simplicidade. Nesse método, a impressora utiliza filamentos, geralmente de plástico, que são aquecidos até o estado fundido ao passarem pelo bocal do equipamento. Em seguida, esse material é depositado de forma controlada, camada por camada, conforme o modelo previamente definido em software, até a formação completa do objeto (TRINDADE, 2025).
- A estereolitografia (SLA) : foi a primeira tecnologia de impressão 3D, desenvolvida por Charles Hull em 1983. Esse processo utiliza um laser para solidificar um material fotopolimérico líquido presente em um reservatório. A cada camada, o laser “desenha” o formato do objeto na superfície do líquido, que endurece ao ser exposto à luz. Esse procedimento é repetido sucessivamente até que a peça seja completamente formada, permitindo a produção de objetos com alta precisão e detalhamento (TROTT, 2012).
- Sinterização seletiva a laser (SLS): utiliza um laser, geralmente de dióxido de carbono, para fundir partículas de material em pó, formando estruturas sólidas. A cada camada, o laser aquece seletivamente as regiões definidas pelo modelo digital, unindo o material e dando forma ao objeto. Uma das principais vantagens dessa técnica é a possibilidade de utilizar diferentes tipos de materiais em pó, o que amplia suas aplicações, especialmente na indústria (VOLPATO, 2006).

3.2.1 Impressão 3D aplicada ao desenvolvimento de plataformas eletroquímicas

Na química analítica, a busca por sensores mais acessíveis, descartáveis e adaptáveis a diferentes matrizes tem impulsionado o uso da impressão 3D. Essa tecnologia possibilita a fabricação rápida e de baixo custo de dispositivos, além de permitir a personalização e a integração de sensores em diferentes formatos, características que dificilmente são alcançadas por métodos convencionais de fabricação. Dessa forma, a impressão 3D destaca-se como uma alternativa eficiente e sustentável para o desenvolvimento de dispositivos analíticos inovadores (WANG, 2021). Nesse contexto, o potencial da técnica tem sido amplamente discutido na literatura, especialmente no que se refere à fabricação de sensores eletroquímicos e dispositivos completos de detecção e quantificação, evidenciando seu papel na inovação da área (CARDOSO, 2018). Além disso, estudos têm destacado sua aplicação no desenvolvimento de eletrodos e biossensores para a detecção de biomoléculas, ressaltando

que a diversidade de formas, tamanhos e geometrias obtidas por essa técnica favorece uma maior interação dos dispositivos com o ambiente biológico (ABDALLA, 2021). Considerando esse cenário, a técnica adotada neste trabalho foi a modelagem por fusão e deposição de material (FDM), cuja escolha se justifica pela simplicidade operacional, pelo baixo custo relativo, pela ampla disponibilidade de impressoras e filamentos termoplásticos e pela facilidade de acesso a softwares de modelagem e fatiamento. Além disso, essa tecnologia é amplamente descrita na literatura científica e tem ganhado destaque na produção de dispositivos analíticos, especialmente devido à sua versatilidade e facilidade de adaptação para diferentes aplicações (BEZERRA, 2023).

3.3 Sensores eletroquímicos

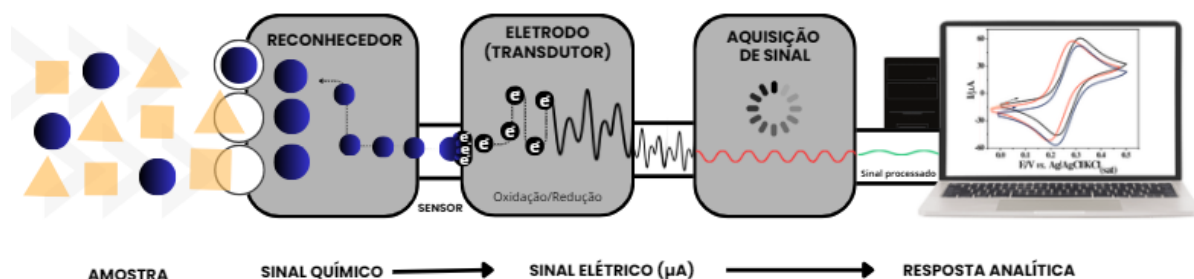
Sensores eletroquímicos (SE) são dispositivos amplamente utilizados na química analítica por serem capazes de detectar transformações químicas e convertê-las em sinais elétricos, especialmente em reações de oxidação e redução, permitindo a quantificação dessas informações (SEVENE, 2023). As técnicas eletroquímicas vêm se destacando como ferramentas analíticas poderosas na resolução de problemas em diversas áreas da pesquisa, devido a características vantajosas como elevada sensibilidade, seletividade e estabilidade. Além disso, produzem poucos resíduos, apresentam baixo custo e permitem fácil automação, combinando acessibilidade, miniaturização e resposta rápida, o que reduz a intervenção manual e favorece análises mais eficientes (BRETT; BRETT, 1998; WANG, 2000; BARD; FAULKNER, 2001). Esses dispositivos possuem características que os distinguem de métodos convencionais e de grande porte, como a cromatografia e a espectrometria de massas. Embora essas técnicas sejam fundamentais em diversas áreas analíticas, apresentam limitações por não possibilitarem a obtenção de informações *in situ* e em tempo real. Nesse contexto, os SE surgem como uma alternativa viável, permitindo análises mais dinâmicas e adaptadas a essas demandas (ALVES, 2020).

Esses sensores podem ser classificados de acordo com o sinal medido e o princípio de funcionamento sendo os principais: potenciométricos, condutométricos, amperométricos e voltamétricos. Os potenciométricos baseiam-se na medição de diferença de potencial elétrico formada na região de contato entre a solução e o sensor. Os condutométricos fundamentam-se na medição da condutividade elétrica da solução obtendo respostas rápidas e operação simples. Já os sensores amperométricos, por sua vez, baseiam-se na medição da corrente

elétrica gerada pelas reações de oxirredução, sendo proporcional à corrente do analito. Por fim, os sensores voltamétricos medem a corrente em função do potencial aplicado que varia ao longo do tempo sendo capaz de ajustar a varredura conforme o objetivo analítico específico (LOWINSOHN.,2006).

Os SE são constituídos por componentes fundamentais responsáveis pelo seu funcionamento Fig 2 . O reconhecedor tem como função identificar seletivamente o analito de interesse gerando uma energia por interação que é convertida em um sinal mensurável pelo transdutor. Por sua vez, o transdutor transforma a resposta química em um sinal elétrico proporcional através de um sensor, que é então transmitido por um aquisitor de sinal até o instrumento de leitura apropriado (PORTIFÍRIO, 2016). No transdutor eletroquímico, a interação entre o analito e o elemento reconhecedor envolve processos de oxirredução, nos quais pode ocorrer geração ou consumo de elétrons, originando um sinal elétrico que pode ser interpretado de três maneiras principais: amperométrica, potenciométrica e condutimétrica (MELLO, 2002; PORFÍRIO, 2016; SETHI, 1994).

Figura 2 – Esquema representativo dos principais componentes de um sensor eletroquímico.



Fonte: Elaborado pelo Autor

3.4 Modificação da superfície eletródica

A modificação da superfície de eletrodos têm sido amplamente empregada como uma estratégia fundamental no desenvolvimento de sistemas eletroquímicos mais sensíveis, seletivos e eficientes. Inicialmente, os eletrodos utilizados em análises eram constituídos, em sua maioria, por materiais metálicos ou à base de carbono, sem a aplicação de estudos voltados à modificação de suas superfícies. Embora esses materiais apresentassem boa condutividade elétrica, suas respostas analíticas mostravam-se limitadas, principalmente devido à baixa seletividade, à suscetibilidade a interferências e à lenta cinética de transferência de elétrons para determinadas espécies químicas (BARD; FAULKNER, 2001; WANG, 2006).

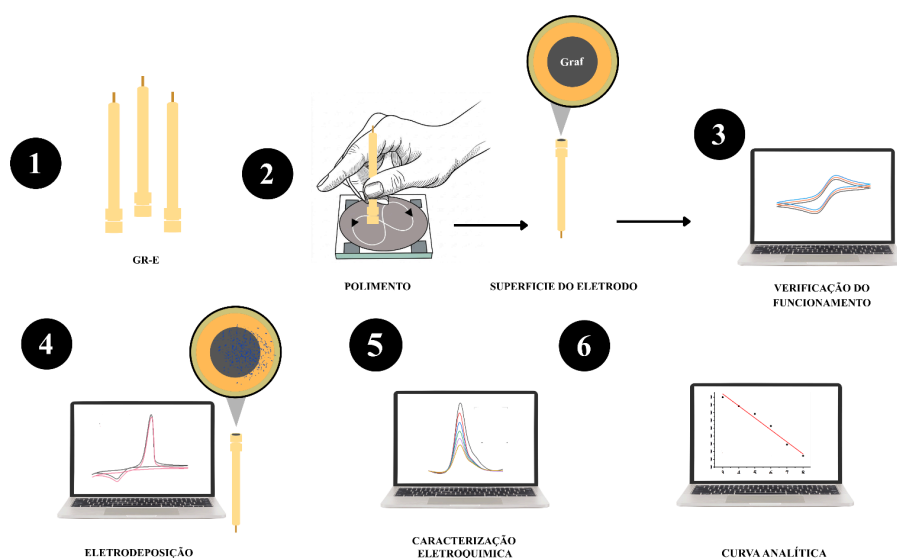
Nesse contexto, a busca por alternativas que proporcionem maior eficiência tem impulsionado avanços significativos na área. Pesquisas recentes têm explorado novas tecnologias de fabricação associadas a alterações estruturais e superficiais, com o objetivo de tornar esses dispositivos mais versáteis, robustos e acessíveis. Esse cenário tem se mostrado bastante promissor nas últimas décadas, contribuindo para a consolidação tecnológica em diferentes áreas do conhecimento e ampliando significativamente suas aplicações em campos como o industrial, ambiental e farmacêutico (LOWINSOHN, 2006). Para assegurar respostas eletroquímicas confiáveis e reprodutíveis, é fundamental realizar o tratamento adequado da superfície do eletrodo antes das medições. Essas etapas podem ser melhor compreendidas por meio de uma representação esquemática. A Figura 3 apresenta um fluxograma ilustrando esse processo, evidenciando o papel de cada etapa na obtenção de um sistema eletroanalítico eficiente. Dentre essas etapas, destaca-se o pré-tratamento por polimento mecânico, cuja finalidade é remover impurezas e renovar a superfície ativa, garantindo maior reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados. Além disso, em situações nas quais o analito de interesse não apresenta comportamento eletroativo adequado, torna-se necessária a adoção de estratégias adicionais que permitam melhorar a resposta analítica do sistema. Nesse sentido, diferentes abordagens podem ser empregadas, como a imobilização de grupos funcionais na superfície, a incorporação de catalisadores inorgânicos ou biológicos (como enzimas e anticorpos), a deposição de filmes poliméricos, o uso de sílicas modificadas ou a aplicação de membranas biológicas.

De modo geral, a escolha do material está diretamente relacionada ao tipo de análise desejada, sendo um fator determinante para a melhoria da resposta do sensor e da qualidade do sinal obtido (ALVES, 2020; QUINTINO, 2004). Define-se como eletrodo quimicamente modificado (EQM) aquele cuja superfície é funcionalizada pela incorporação de espécies eletroativas ou pela construção de nanoestruturas, resultando em alterações nas propriedades interfaciais e no desempenho eletroanalítico do sistema. A modificação da superfície eletroquímica intensifica as interações na interface eletrodo/solução, favorecendo o aumento da reatividade, da seletividade e da sensibilidade do sistema. Os EQM são, em geral, constituídos por um substrato condutor (eletrodo base) e uma camada funcional modificadora.

O material de base desempenha papel determinante no desempenho do sistema, devendo apresentar propriedades eletroquímicas adequadas, como elevada condutividade e estabilidade, além de compatibilidade com o método de imobilização empregado. Entre os materiais mais utilizados destacam-se ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio (na forma de

filme), grafite, fibras de carbono e eletrodos de pasta de carbono, amplamente empregados devido às suas propriedades favoráveis e versatilidade em aplicações eletroanalíticas. Nesse contexto, a modificação de eletrodos assume papel essencial na construção de SE, contribuindo para o aumento da especificidade e para a melhoria do desempenho analítico do sistema. Além desses avanços, pesquisas recentes têm buscado o desenvolvimento de materiais modificadores mais sustentáveis, com destaque para nanoestruturas de baixo impacto ambiental e aplicações em sensores eletroquímicos verdes. Essa abordagem visa aliar alto desempenho analítico à redução do uso de substâncias tóxicas, utilizando materiais alternativos como nanocompósitos de carbono, biopolímeros e biocarvões, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas mais ecoeficientes (MONTEIRO et al., 2021).

Figura 3 – Representação esquemática das etapas de preparo, modificação por eletrodeposição e caracterização da superfície do eletrodo de trabalho, seguidas de sua aplicação na determinação eletroquímica do analito.



Fonte: Elaborado pelo Autor

3.5 Agrotóxicos

Segundo a Lei nº 7.802/1989, os agrotóxicos, também denominados defensivos agrícolas, são substâncias químicas utilizadas com a finalidade de prevenir, controlar ou eliminar organismos considerados prejudiciais às culturas agrícolas, como pragas, doenças e plantas invasoras. O uso dessas substâncias está associado à proteção da produção, visando a conservação das lavouras, dos produtos obtidos e, em alguns casos, do próprio ambiente

produtivo (DOMINGUES, 2004; REBELO, 2010). Segundo os dados mais recentes da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), o uso mundial de agrotóxicos na agricultura atingiu 3,73 milhões de toneladas de ingredientes ativos em 2023, representando um aumento de 14% na última década e aproximadamente o dobro do volume registrado em 1990 (FAO 2025). No Brasil, o consumo anual desses produtos ultrapassa 300 mil toneladas de formulações comerciais, correspondendo a aproximadamente 130 mil toneladas de ingrediente ativo e a uma estimativa de exposição média de cerca de 4,5 litros de agrotóxico por habitante ao ano, valor obtido a partir da razão entre o volume total utilizado no país e sua população, não representando o consumo direto individual (VAN STEMPVOORT, 2014).

Os agrotóxicos são amplamente utilizados em diferentes ambientes, desempenhando funções específicas conforme sua finalidade. Sua aplicação ocorre em sistemas hídricos, áreas urbanas e industriais, além de ser intensiva na agricultura e em pastagens destinadas à pecuária (GILSON, 2020). A ação toxicológica desses compostos, de acordo com seus diferentes modos de atuação, está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos agrotóxicos de acordo com o organismo-alvo

Tipos de agrotóxicos	Organismos- Alvo
Acaricidas	Ácaros
Algicidas	Algas
Bactericidas	Bactéria
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Plantas daninhas
Inseticidas	Insetos
Larvicidas	Larvas
Moluscicidas	Moluscos

Fonte: Adaptada (REBELO, RAFAELA, 2010)

No entanto, apesar de sua eficácia no controle de pragas, esses mecanismos de ação nem sempre apresentam seletividade absoluta, podendo afetar organismos não alvo e provocar impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Nesse contexto, o uso intensivo de agrotóxicos tem causado diversos impactos ambientais, associados tanto à contaminação de comunidades biológicas quanto à sua acumulação em compartimentos bióticos e abióticos, como solo, água e ar (RIBAS, 2009). Como consequência dessa ampla dispersão ambiental, resíduos de agrotóxicos podem ser incorporados à cadeia alimentar, estando presentes em alimentos de origem vegetal e, indiretamente, em produtos de origem animal, configurando uma importante via de exposição humana (RIBAS, 2009; DOMINGUES et al., 2004).

A exposição humana aos agrotóxicos pode ocorrer por diferentes vias, como inalatória, dérmica e oral, sendo esta última frequentemente associada ao consumo de água e alimentos contaminados (INCA, 2017). Os efeitos à saúde variam conforme a dose, o tempo e a frequência de exposição, podendo ser classificados em agudos, subagudos, subcrônicos ou crônicos (BRASIL, 2018; AMARANTE JÚNIOR, 2002). Em especial, exposições prolongadas têm sido associadas a diversos efeitos adversos, incluindo alterações metabólicas, endócrinas e aumento do risco de câncer (FROES ASMUS, 2017; GIULIVO, 2016; INCA, 2017)

3.5.1 Herbicidas

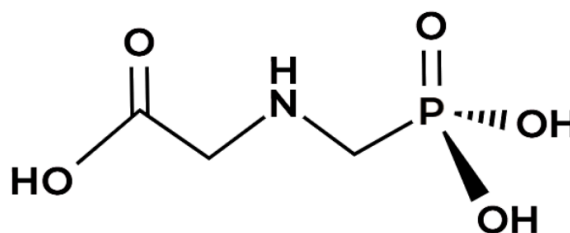
Os herbicidas são substâncias químicas utilizadas para selecionar e controlar populações de plantas, inibindo ou suprimindo seu crescimento (BOTELHO, 2020). Eles podem ser classificados de acordo com seus grupos químicos e, principalmente, pelo seu mecanismo de ação, que corresponde ao primeiro processo bioquímico ou biofísico afetado dentro da célula após sua aplicação. Esse processo inicial pode ser suficiente para afetar plantas sensíveis, porém, em muitos casos, outros eventos bioquímicos ocorrem até que o efeito final seja observado, sendo esse conjunto de reações denominado “modo de ação” (ROMAN, 2007). O modo de ação corresponde, portanto, ao efeito final visível na planta, geralmente associado à inibição de enzimas ou proteínas essenciais ao seu metabolismo, o que desencadeia uma sequência de eventos que leva à morte da planta ou à interrupção do seu desenvolvimento.

Um exemplo importante é o glifosato (Gly), o herbicida mais utilizado no Brasil, que atua inibindo a enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs), essencial na síntese de aminoácidos. Essa inibição compromete a produção de proteínas e outros compostos fundamentais, afetando diretamente o crescimento e desenvolvimento das plantas (CORREIA, 2021). Além do mecanismo de ação, os herbicidas também podem ser classificados quanto à seletividade, translocação e época de aplicação. A seletividade está relacionada à capacidade da planta cultivada de metabolizar o herbicida sem ser afetada, enquanto a planta daninha não possui essa capacidade, sendo eliminada (SILVA, 2019; SHIRATSUCHI; FONTES, 2002). De acordo com o relatório do IBAMA (2021), os herbicidas estão entre os defensivos agrícolas mais utilizados no Brasil, e em 2020, três das cinco moléculas mais comercializadas no país pertenciam a essa classe, evidenciando sua grande importância no cenário agrícola nacional (IBAMA, 2021).

3.5.2 Glifosato

O glifosato (Gly), ou N-(fosfonometil)glicina (Figura 4), é um herbicida sistêmico, não seletivo e de aplicação pós-emergente, amplamente empregado na agricultura. Embora tenha sido sintetizado pela primeira vez na década de 1950, sua utilização inicial não estava relacionada à atividade herbicida. Posteriormente, com o avanço dos estudos, o químico John E. Franz, que trabalhava na Monsanto, descobriu, na década de 1970, o forte potencial desse composto como herbicida (MACHADO, 2016). O desenvolvimento do Gly esteve associado à busca por compostos mais eficientes e com menor persistência ambiental, em substituição aos herbicidas anteriormente utilizados, frequentemente mais tóxicos e menos seletivos.

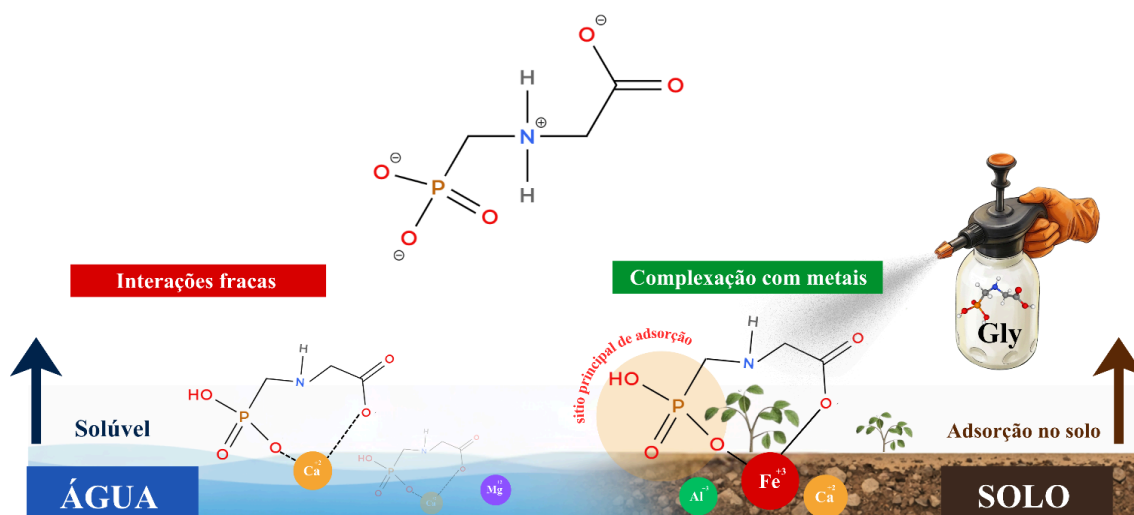
Figura 4 - Fórmula estrutural do herbicida Gly



Fonte: Elaborado pelo Autor

Além disso, o Gly apresenta características físico-químicas que influenciam diretamente seu comportamento no ambiente e sua eficiência como herbicidas. Trata-se de um composto altamente polar, com elevada solubilidade em água e baixa volatilidade, o que favorece sua aplicação por via foliar e reduz perdas por evaporação. O composto pertence ao grupo dos aminoácidos fosfonados e, assim como seu precursor, a Glicina, apresenta comportamento zwitteriônico, no qual coexistem cargas positivas e negativas na mesma molécula, resultando em uma espécie globalmente neutra. Essa característica, associada à presença de grupos funcionais ionizáveis, como carboxilato e fosfonato, influencia sua alta solubilidade em água e sua forte adsorção no solo, como ilustrado na Figura 5.

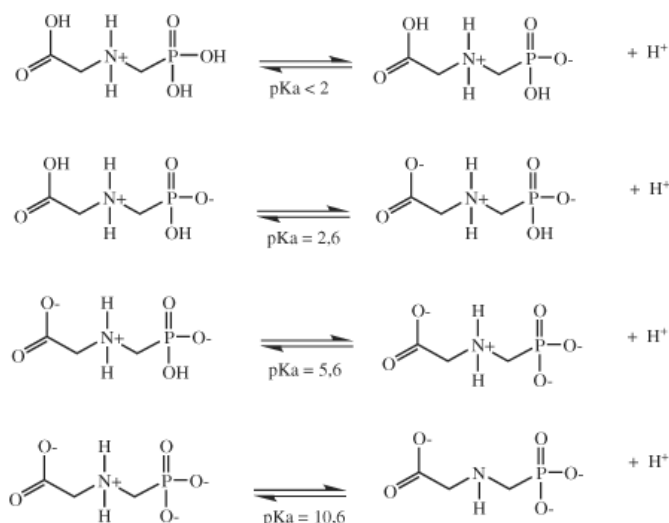
Figura 5 - Representação da forma zwitteriônica do glifosato e de seu comportamento em diferentes compartimentos ambientais, destacando sua elevada solubilidade em meio aquoso e sua adsorção ao solo, associada à complexação com íons metálicos.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Segundo Sprankle e colaboradores, o glifosato apresenta diferentes formas químicas em solução dependendo do pH do meio, em razão de suas constantes de dissociação ($pK_a = 0,8; 2,6; 5,6$ e $10,6$), conforme apresentado na Figura 6. Em meios mais ácidos, a molécula encontra-se predominantemente protonada, enquanto o aumento do pH promove sucessivas desprotonações dos grupos funcionais presentes em sua estrutura, resultando em espécies com maior densidade de cargas negativas. Em valores de pH elevados, o Gly passa a apresentar predominância de espécies aniônicas, devido à desprotonação dos grupos carboxilato, fosfonato e amino (CUNHA, 2023).

Figura 6 - Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida Gly.

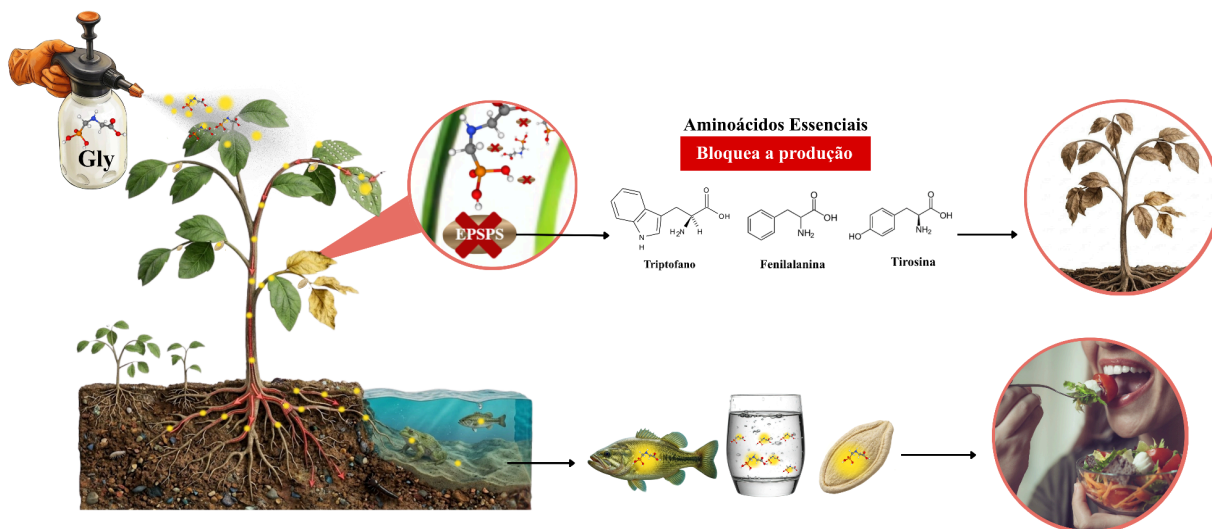


Fonte: SPRANKLE, Paul., et al 1975

Portanto, o mecanismo de ação do Gly nas plantas difere daquele observado no solo e na água, conforme ilustrado na Figura 7. Quando aplicado, o Gly é absorvido pelas folhas e translocado até as raízes, onde atua na via metabólica vegetal, inibindo a enzima EPSPS (5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase). Essa enzima é fundamental na via do ácido chiquímico, responsável pela biossíntese de aminoácidos aromáticos, como fenilalanina, tirosina e triptofano, essenciais ao desenvolvimento das plantas. Dessa forma, a inibição dessa via impede a síntese desses compostos, comprometendo a produção de proteínas essenciais ao crescimento vegetal e levando à incapacidade de manutenção das funções vitais, resultando na morte da planta daninha.

Para evitar que o Gly afete culturas de interesse agrônomo, torna-se necessária a modificação genética dessas plantas, conferindo-lhes resistência ao composto e permitindo seu desenvolvimento saudável até o final do ciclo produtivo. Apesar dos benefícios associados ao uso desse herbicida, seu emprego tem despertado crescente preocupação na comunidade científica devido aos potenciais impactos ambientais e à saúde humana. Em razão de sua capacidade de adsorção no solo e solubilização em água, o Gly pode atingir corpos hídricos, sendo ingerido por animais que se alimentam de plantas contaminadas ou que consomem essa água. Consequentemente, esses resíduos podem entrar na cadeia alimentar e alcançar os seres humanos. Além disso, há preocupação quanto à possível presença do composto na água destinada ao consumo humano, que já pode conter outras substâncias potencialmente prejudiciais (CUNHA, 2023).

Figura 7 - Representação do mecanismo de ação do Gly em plantas e sua dispersão no ambiente, evidenciando a inibição da EPSPS e os potenciais impactos na cadeia alimentar.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Nos últimos anos, diversos estudos têm investigado a ocorrência de resíduos de glifosato (Gly) em alimentos e bebidas, especialmente em razão do uso extensivo desse herbicida na agricultura. O Gly é amplamente empregado em culturas de elevada importância econômica, como milho, soja, canola, trigo e cevada, cujas matérias-primas podem ser destinadas à produção de diferentes produtos alimentícios e bebidas. Nesse contexto, resíduos do herbicida podem alcançar produtos processados, como vinhos e cervejas, por meio da contaminação das matérias-primas ou da água utilizada durante o processamento. Dessa forma, a determinação de Gly em matrizes alimentícias tem despertado crescente interesse, sobretudo devido à necessidade de monitoramento de contaminantes e de garantia da qualidade e da segurança dos produtos destinados ao consumo humano.

Adicionalmente, estudos indicam que mesmo em baixas concentrações o Gly pode estar associado à estimulação de cânceres hormônio-dependentes em humanos. Nesse contexto, um relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou o Gly como potencialmente carcinogênico para humanos em exposições de longo prazo. Tal classificação baseia-se em um número limitado de estudos epidemiológicos envolvendo exposições ocupacionais, bem como em estudos experimentais com roedores, que evidenciaram associações com diferentes tipos de neoplasias, incluindo carcinoma de túbulo renal,

hemangiossarcoma, adenomas de células das ilhotas pancreáticas e tumores de pele, além de evidências mecanísticas consideradas robustas e diversificadas (MYERS, 2016).

Com o objetivo de limitar a exposição humana e reduzir os riscos ambientais associados à presença de agrotóxicos na água, diferentes órgãos reguladores estabelecem valores máximos para o glifosato (Gly). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency – EPA) estabelece um nível máximo de contaminante de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ($700 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) para o glifosato em água destinada ao consumo humano (UNITED STATES, 2026). No Brasil, a Portaria GM/MS nº 888, de 2021, estabelece o valor máximo permitido de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) para glifosato e seu principal metabólito (AMPA) em água para consumo humano, refletindo os padrões nacionais de potabilidade. Na União Europeia, a legislação adota um critério geral mais restritivo para a presença de agrotóxicos na água potável, estabelecendo o valor paramétrico de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para cada substância individual e de $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma das concentrações dos agrotóxicos detectados e quantificados (EUROPEAN UNION, 2020). Esses valores constituem parâmetros gerais de qualidade aplicáveis aos agrotóxicos, não sendo limites toxicológicos definidos especificamente para o glifosato, mas sim critérios regulatórios destinados à proteção da qualidade da água destinada ao consumo humano. No Brasil, o padrão de potabilidade da água para consumo humano é estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5/2017, alterado pelas Portarias GM/MS nº 888/2021 e nº 2.472/2021. Essa regulamentação determina o valor máximo permitido de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o parâmetro glifosato, cuja análise considera também o seu principal produto de degradação, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) (BRASIL, 2021a; BRASIL, 2021b).

Para os corpos de águas superficiais, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece concentrações máximas de glifosato de $65 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para águas doces das classes 1 e 2 e de $280 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para águas doces de classe 3 (BRASIL, 2005). Esses valores não correspondem diretamente aos padrões de potabilidade, uma vez que se referem à classificação e à qualidade dos corpos hídricos de acordo com seus usos preponderantes.

As águas doces de classe 1 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado, enquanto as águas de classe 2 podem ser utilizadas para essa finalidade após tratamento convencional. As águas doces de classe 3, por sua vez, podem ser destinadas ao abastecimento após tratamento convencional ou avançado, bem

como à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais (BRASIL, 2005, CUNHA, 2023).

3.5.3 Técnicas analíticas para detecção de Gly

O monitoramento de agrotóxicos em amostras ambientais e biológicas é essencial para avaliar sua ocorrência e contribuir para o controle dos riscos associados à exposição. Para esse fim, são necessários métodos analíticos capazes de detectar e quantificar essas substâncias em baixas concentrações, com sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão adequadas. Um dos principais desafios é garantir uma boa recuperação do analito e reduzir interferências, o que depende de métodos eficientes de extração e preparo de amostra. As técnicas mais utilizadas para a análise de Gly são a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e a Cromatografia a Gás (CG) (MELO, 2018).

O Gly apresenta elevada polaridade, baixa solubilidade em solventes orgânicos e ausência de grupos cromóforos ou fluoróforos que favoreçam sua determinação direta por técnicas espectroscópicas convencionais. Por essa razão, métodos cromatográficos frequentemente exigem etapas de derivatização e preparo de amostra, aumentando o tempo, o custo e a complexidade das análises. Embora técnicas como espectrofotometria, eletroforese capilar e métodos eletroquímicos também sejam empregadas, grande parte dos estudos ainda utiliza métodos cromatográficos, especialmente para amostras de água e solo. Essas limitações justificam o desenvolvimento de alternativas analíticas mais simples, rápidas e econômicas (CUNHA, 2023).

Nesse contexto, as técnicas eletroquímicas destacam-se pela simplicidade operacional, baixo custo, rapidez de resposta, possibilidade de miniaturização e baixo consumo de reagentes. A portabilidade da instrumentação também permite a realização de análises *in situ*, reduzindo a necessidade de transporte e de preparo extensivo das amostras. Entretanto, o glifosato apresenta baixa atividade eletroquímica direta em eletrodos convencionais, o que dificulta a obtenção de um sinal voltamétrico suficientemente intenso e definido para sua determinação.

Uma estratégia para superar essa limitação baseia-se na capacidade do Gly de formar complexos com íons metálicos. Os grupos amino, carboxilato e fosfonato presentes em sua estrutura atuam como sítios de coordenação, favorecendo a interação com diferentes metais.

Entre os complexos descritos na literatura, aqueles formados com Cu^{2+} apresentam elevada estabilidade, conforme demonstrado nos estudos pioneiros de Madsen e colaboradores e nos valores apresentados na Tabela 4. Essa interação permite a determinação indireta do glifosato por meio das alterações promovidas na resposta eletroquímica das espécies de cobre (MADSEN, H, 1978).

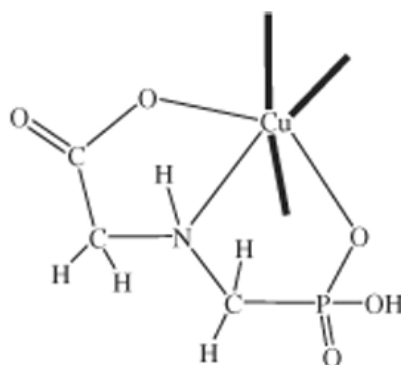
Tabela 2 - Constantes de estabilidade, expressas como $\log K$, dos complexos metálicos formados com glifosato reportados na literatura.

Cu(II)	Zn(II)	Mn(II)	Ca(II)	Mg(II)
10,92	8,40	5,53	3,25	3,25

Fonte: MADSEN, H.

Posteriormente, Sheals e colaboradores (SHEALS, JULIA, 2001), propuseram um modelo estrutural no qual o nitrogênio do grupo amina do Gly coordena-se ao íon cobre, formando uma geometria octaédrica distorcida em decorrência do efeito Jahn–Teller, enquanto as demais posições de coordenação são ocupadas por moléculas de água, conforme representado na Figura 8. Esse complexo metálico tem sido amplamente investigado nos últimos anos devido à sua elevada estabilidade e à sua relevância como uma das principais estratégias para a detecção do herbicida, possibilitando a aplicação de técnicas eletroquímicas para sua determinação analítica.

Figura 8 - Representação da estrutura molecular do complexo formado entre o íon Cu^{2+} e o glifosato.



Fonte: COUTINHO, Cláudia; MAZO, Luiz., 2005

3.5.4 Ocorrência e determinação de glifosato em cervejas

O Gly é amplamente utilizado em culturas agrícolas de grande importância econômica, como soja, milho, trigo, algodão e cevada, geralmente cultivadas em extensas áreas e submetidas a sistemas intensivos de produção. Seu emprego está relacionado ao controle de plantas daninhas, à redução das operações mecânicas de manejo e, em algumas culturas, à utilização de variedades geneticamente modificadas resistentes ao herbicida.

A produção de cerveja envolve matérias-primas de origem agrícola que podem ter sido expostas ao glifosato durante o cultivo. O malte de cevada constitui a principal fonte de carboidratos fermentáveis da bebida, enquanto cereais como milho, arroz e trigo podem ser utilizados como adjuntos cervejeiros, promovendo alterações no custo de produção e nas características sensoriais do produto. Dessa forma, resíduos presentes nessas matérias-primas podem constituir uma possível rota de introdução do herbicida no processo de fabricação da cerveja (NASCIMENTO, 2022).

A presença de resíduos de Gly nos cereais pode estar associada ao emprego inadequado do herbicida, ao não cumprimento das doses recomendadas ou do intervalo de segurança entre a aplicação e a colheita. Devido à elevada solubilidade do Gly em água, resíduos eventualmente presentes nas matérias-primas podem ser parcialmente transferidos para o mosto durante as etapas de processamento. Entretanto, a extensão dessa transferência depende de fatores como a concentração inicial do herbicida, o tipo de matéria-prima e as condições empregadas na maltagem, brassagem, fermentação e filtração da bebida (NASCIMENTO, 2022).

Embora a ocorrência de Gly em diferentes matrizes alimentícias tenha sido amplamente investigada, o número de estudos voltados especificamente à sua determinação em cervejas ainda é relativamente limitado, sobretudo no Brasil. Esse cenário evidencia a importância do desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, seletivos e acessíveis, capazes de contribuir para o monitoramento desse contaminante e para a avaliação da qualidade e da segurança da bebida.

No Brasil, a Anvisa estabelece Limites Máximos de Resíduos (LMR) de Gly específicos para cada cultura agrícola autorizada, não havendo um valor único aplicável a todos os alimentos. De acordo com a Monografia G01 – Glifosato, o LMR estabelecido para a cevada é de 0,05 mg kg⁻¹, enquanto para o lúpulo corresponde a 0,20 mg kg⁻¹ (ANVISA,

2025). Essas culturas apresentam relevância para a produção de cerveja, especialmente a cevada, utilizada na obtenção do malte. Entretanto, a regulamentação brasileira não estabelece um LMR específico para o malte ou para a cerveja como produto processado. Assim, os limites definidos para as matérias-primas podem ser utilizados como referências regulatórias, mas não devem ser interpretados diretamente como concentrações máximas permitidas na bebida final. Por essa razão, os resultados obtidos em amostras de cerveja devem ser discutidos com base nos valores reportados na literatura, nas características do método analítico e na ausência de um limite regulatório nacional específico para essa matriz.

Diante dos aspectos discutidos nesta seção, o presente trabalho propôs o desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em hastes de grafite recuperadas de pilhas descartadas e em componentes fabricados por impressão 3D, integrando reaproveitamento de resíduos, inovação tecnológica e redução de custos. O dispositivo foi projetado com dimensões semelhantes às de eletrodos comerciais, porém apresenta como diferencial uma região eletroativa removível. Essa configuração facilita a retirada e o posicionamento da superfície eletródica em equipamentos de caracterização, permitindo a avaliação de alterações morfológicas, estruturais e composicionais antes e após as etapas de modificação. A superfície de grafite foi modificada com cobre para viabilizar a determinação eletroquímica indireta do glifosato, herbicida amplamente utilizado na agricultura e associado a preocupações ambientais e de segurança alimentar. Como aplicação da plataforma desenvolvida, o método foi empregado na determinação de glifosato em amostras de cervejas comerciais.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes empregados nos experimentos deste trabalho (Tabela 3) foram obtidos de fontes comerciais e apresentavam grau de pureza analítica adequado, sendo utilizados sem etapas adicionais de purificação. O preparo das soluções foi realizado com água destilada e água ultrapura (18 M Ω cm), obtida em sistema de purificação de água, utilizada para a solubilização dos padrões analíticos.

Tabela 3 - Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Grau de pureza
Ferricianeto de potássio	$K_3Fe(CN)_6$	Grupo Química	99,0%
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99,0%
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	ACS Científica	98,0%
Sulfato de Cobre II	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Dinâmica	99,0%
Dihidrogenofosfato de Potássio	K_2HPO_4	Dinâmica	98,8%
Hidrogenofosfato de potássio	KH_2PO_4	Dinâmica	98,8%
Glifosato	$C_3H_8NO_5P$	Sigma	99,0%

Fonte: Elaborado pelo Autor

Para a fabricação dos sensores eletroquímicos, foram produzidas, por impressão 3D pela técnica de modelagem por FDM, peças auxiliares e matrizes de moldagem utilizando filamento de ácido polilático (PLA) da marca 3D fila (Brasil). Essas peças foram empregadas na confecção dos moldes em borracha de silicone (Sigmol 6014, Siquiplast), preparada com 4% (m/m) de catalisador. Após a cura do silicone, os moldes foram preenchidos lentamente com uma mistura de resina epóxi (Redelease 2004) e endurecedor (Redelease 3154), na proporção de 100:43 (m/m), para o encapsulamento da haste de grafite e a formação do corpo do eletrodo. O contato elétrico para confecção dos eletrodos foi estabelecido utilizando tinta condutiva de prata (Joint Metal, Brasil), empregada na interface entre a haste de grafite e o condutor metálico, seguida da aplicação de solda de estanho para fixação da conexão.

4.2 Equipamentos e softwares

Os componentes empregados na fabricação dos eletrodos foram projetados na plataforma gratuita de modelagem tridimensional Tinkercad. Os modelos obtidos foram processados no software Ultimaker Cura, versão 4.6.2 para Linux 64 bits, para definição dos parâmetros de impressão e geração dos arquivos de instrução no formato G-code. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato BASi Epsilon-EC, controlado pelo software Epsilon EC, versão 2.13.77. Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹, um eletrodo auxiliar de fio de platina e o eletrodo de trabalho desenvolvido neste estudo. Os eletrodos de trabalho foram fabricados com auxílio de componentes produzidos por impressão 3D e empregaram hastes de grafite recuperadas de pilhas descartadas como material eletródico. A limpeza das hastes de grafite foi realizada em banho ultrassônico Elma Transsonic T460, operado à frequência de 35 kHz. As medidas de pH foram efetuadas utilizando um pHmetro modelo HI5222. A caracterização morfológica das superfícies eletródicas, antes e após a modificação com cobre, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), utilizando um microscópio TESCAN MIRA LMU (TESCAN, Brno, República Tcheca), pertencente ao LABTAM/UFRN. O equipamento possui fonte de emissão de campo do tipo Schottky, tensão de aceleração ajustável entre 0,5 e 30 kV, resolução nominal de 1,5 nm a 30 kV e capacidade de operação em alto e baixo vácuo. A composição elementar das superfícies foi avaliada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico. Antes das análises, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro em metalizador IonSputter Coater G20 (GSEM Co., Ltd, Coréia do Sul), utilizando corrente de 10 mA durante 30 s, com o objetivo de aumentar a condutividade superficial e minimizar efeitos de carregamento eletrônico.

4.3 Fabricação de eletrodo de trabalho modular à base hastes de carbono grafite (Gr-E)

4.3.1 Reaproveitamento das hastes de pilhas descartadas

As pilhas utilizadas neste trabalho foram obtidas em um ponto institucional de recebimento de resíduos eletroeletrônicos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), localizado no prédio Química III. Esse ponto é destinado à coleta de materiais pós-consumo, contribuindo para a segregação dos resíduos e para seu posterior encaminhamento à reutilização, ao tratamento ou à destinação ambientalmente adequada. Para

a recuperação das hastes de grafite, foram selecionadas pilhas do tipo zinco-carbono, da marca Panasonic, nos tamanhos AA e AAA. Inicialmente, o revestimento externo das pilhas foi removido para permitir o acesso aos seus componentes internos. Em seguida, foram retiradas a cobertura metálica e a vedação protetora, expondo-se a haste de grafite localizada na região central do dispositivo. Posteriormente, o invólucro de zinco foi aberto, e o material catódico, constituído predominantemente por dióxido de manganês (MnO_2), foi cuidadosamente separado e acondicionado em recipiente apropriado para posterior destinação como resíduo químico. Durante o processo de desmontagem, foram adotados cuidados para preservar a integridade das hastes de grafite, em razão de sua fragilidade mecânica. Após a remoção dos resíduos aderidos à superfície, as hastes foram submetidas à limpeza em banho ultrassônico durante 20 minutos (BEZERRA, 2024). Ao final desse procedimento, o grafite recuperado foi utilizado como material eletródico na fabricação dos eletrodos modulares desenvolvidos neste trabalho.

4.3.2 Parâmetros operacionais da impressão 3D

A definição dos parâmetros de impressão 3D é uma etapa fundamental no processo de preparação para a fabricação e reprodução de projetos e protótipos tridimensionais, uma vez que esses parâmetros influenciam diretamente a qualidade estrutural, a precisão dimensional e o desempenho final das peças produzidas. Para a otimização operacional da impressora, devem ser considerados diversos parâmetros, tais como a calibração da mesa de impressão, ajuste da extrusão do bico, verificação do sistema de ventilação, temperatura da mesa aquecida, temperatura do bico extrusor, velocidade de impressão, porcentagem de preenchimento (*infill*), espessura das paredes, altura de camada e diâmetro do bico extrusor. Além disso, fatores relacionados à retração do filamento e à taxa de fluxo de material também são importantes para minimizar defeitos de impressão, como falhas de deposição e formação de fios (*stringing*). Após a realização desses ajustes operacionais, são definidos os parâmetros específicos do filamento utilizado, considerando aspectos como aderência à mesa de impressão, faixa ideal de temperatura de extrusão, eficiência de deposição do material, altura das camadas e necessidade de estruturas de suporte, quando aplicável, visando melhorar o acabamento superficial e a estabilidade mecânica da peça impressa. A Tabela 3 apresenta os principais parâmetros operacionais utilizados na impressão 3D dos moldes empregados na

fabricação dos sensores eletroquímicos desenvolvidos neste trabalho, bem como os respectivos valores adotados durante o processo de impressão.

Tabela 4 - Parâmetros de impressão 3D e utilizando filamento de PLA empregados na fabricação das caixas utilizadas na confecção dos moldes de silicone.

Parâmetro	Descrição
Material	PLA ($\varnothing$ 1,75 mm)
Temperatura da mesa	60°C
Temperatura do extrusor	210°C
Altura da camada	0,2 mm
Densidade de preenchimento	30,00%
Padrão de Preenchimento	Cúbico
Velocidade de impressão	40 mm s ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo Autor

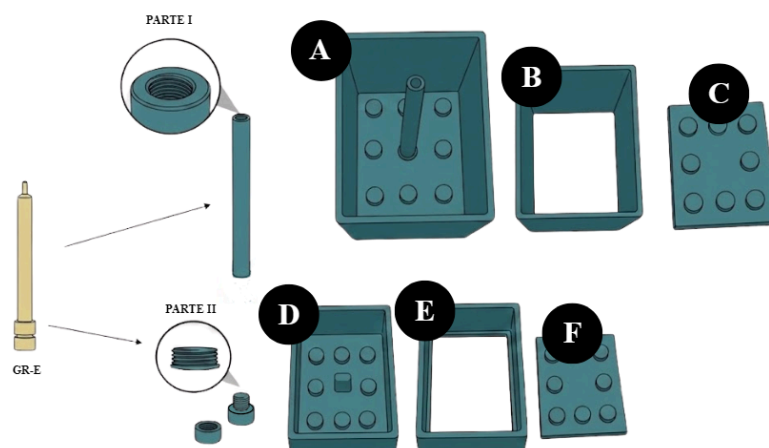
Existem diversos tipos de filamentos utilizados em impressão 3D, como PLA, PETG, ABS e TPU, cada um com propriedades específicas para diferentes aplicações. Neste trabalho, o PLA foi selecionado devido à sua facilidade de processamento, baixo custo e elevada qualidade de impressão. O material apresenta baixa contração térmica, boa adesão entre camadas e elevada estabilidade dimensional, fatores que favorecem a obtenção de peças com melhor acabamento superficial e maior precisão geométrica. Além disso, o PLA possui compatibilidade com aditivos condutivos, como materiais metálicos e carbonáceos, possibilitando sua aplicação na fabricação de sensores eletroquímicos e dispositivos funcionais produzidos por impressão 3D. Outro aspecto importante é que o PLA é obtido a partir de fontes renováveis, como amido de milho e cana-de-açúcar, sendo considerado um polímero biodegradável e ambientalmente sustentável, o que o torna compatível com os princípios da química verde e da economia circular.

Com base nessas características, foi desenvolvido um protótipo de eletrodo com dimensões semelhantes às de dispositivos comerciais, porém com um diferencial estrutural: a possibilidade de remoção da região eletroativa. Essa abordagem permite a realização de análises complementares da superfície por técnicas de caracterização, como MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), EDS (Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia) e espectroscopia Raman, procedimento frequentemente limitado em eletrodos comerciais devido à sua configuração fixa. Dessa forma, a plataforma proposta amplia as possibilidades de investigação das modificações superficiais e dos mecanismos envolvidos nos processos eletroquímicos, aliando inovação tecnológica, sustentabilidade e acessibilidade por meio da utilização de impressão 3D.

4.3.3 Desenvolvimento dos moldes bipartidos em PLA por impressão 3D

O eletrodo modular GR-E foi projetado com altura total de 8,0 cm, conforme apresentado na Figura 9. O modelo foi dividido em duas partes complementares, posteriormente fabricadas por impressão 3D e impressas em PLA. A Parte I, apresentada nos painéis A, B e C, corresponde à seção superior do eletrodo, destinada ao estabelecimento do contato elétrico e provida de uma região roscada em sua extremidade inferior. A Parte II, mostrada nos painéis D, E e F, corresponde à seção inferior do dispositivo e apresenta uma rosca complementar em sua extremidade superior, permitindo a montagem e a desmontagem do eletrodo. Para a confecção dos moldes, cada uma das partes foi posicionada no interior de uma caixa de moldagem também produzida por impressão 3D. Essas estruturas foram projetadas para conter a borracha de silicone durante o processo de cura e assegurar o correto posicionamento das peças. A correspondência entre as regiões roscadas possibilitou o alinhamento e o encaixe adequado das duas seções do eletrodo, garantindo a continuidade do contato elétrico necessária à realização das medidas eletroquímicas.

Figura 9 - Representação esquemática dos componentes projetados para a fabricação do eletrodo modular GR-E: (A–C) seção superior do eletrodo, destinada ao contato elétrico e dotada de rosca inferior; (D–F) seção inferior, contendo a região eletroativa e rosca superior complementar; e caixas de moldagem produzidas por impressão 3D para a confecção dos moldes em borracha de silicone.

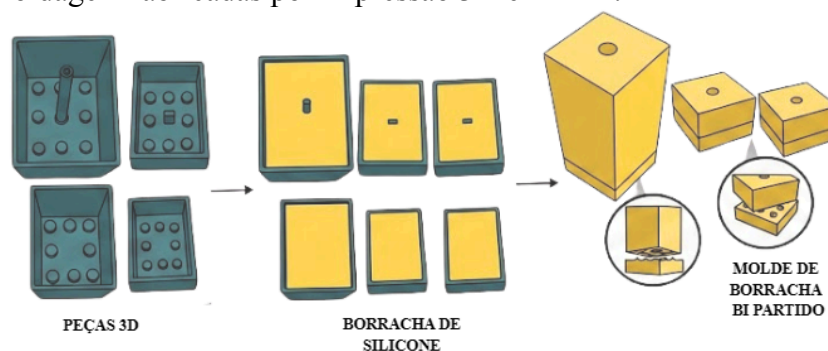


Fonte: Elaborado pelo Autor

4.3.4 Confecção dos moldes em borracha de silicone

As peças-matriz e as caixas de moldagem produzidas por impressão 3D em PLA foram utilizadas para a confecção dos moldes em borracha de silicone. Inicialmente, as peças correspondentes às seções superior e inferior do eletrodo modular foram posicionadas no interior das respectivas caixas de moldagem. Em seguida, a borracha de silicone elastomérico, previamente homogeneizada com 4% (m/m) de catalisador, foi vertida lentamente até o completo preenchimento das cavidades, procurando-se evitar a formação de bolhas de ar. O material permaneceu em repouso durante 24 horas para completa cura. Após esse período, os moldes de silicone foram cuidadosamente removidos das caixas e separados das peças-matriz, obtendo-se os moldes bipartidos empregados no encapsulamento das hastes de grafite e na fabricação das seções complementares do eletrodo de trabalho modular.

Figura 10 - Etapas de confecção dos moldes bipartidos em borracha de silicone, utilizando caixas de moldagem fabricadas por impressão 3D em PLA.

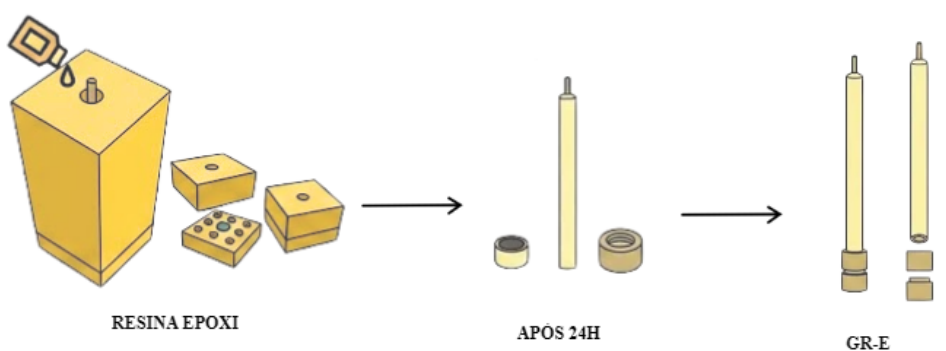


Fonte: Elaborado pelo Autor

4.3.5 Confeção do eletrodo de trabalho modular

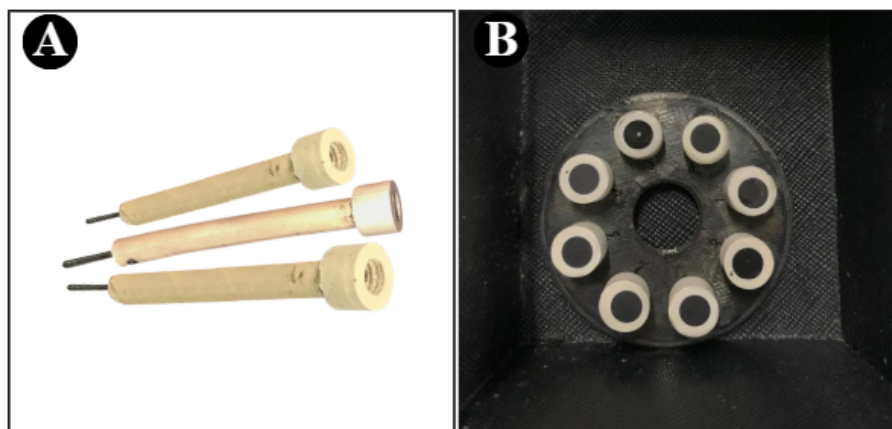
As hastes de grafite foram cortadas em segmentos com aproximadamente 0,5 cm de comprimento e conectadas a fios de cobre utilizando tinta condutiva de prata, a fim de estabelecer o contato elétrico. Em seguida, o conjunto foi posicionado no interior do molde de silicone correspondente à seção inferior do eletrodo modular. Para a seção superior, um fio de cobre foi igualmente posicionado no interior do respectivo molde. Ambas as seções foram encapsuladas com resina epóxi e mantidas em repouso durante 24 horas para completa cura. Após a desmoldagem, uma pequena quantidade de solda de estanho foi aplicada às extremidades dos contatos metálicos das duas partes, formando terminais condutores. Quando as seções superior e inferior eram acopladas, esses terminais entravam em contato, assegurando a continuidade elétrica do dispositivo. A montagem do eletrodo foi realizada por meio de um sistema de acoplamento rosqueado, que possibilitou a união, a desmontagem e a substituição da seção inferior contendo a superfície eletroativa. Após a montagem, a superfície do eletrodo foi submetida ao polimento sequencial com lixas d'água de granulometria 1200 e 1500, seguido de acabamento em feltro utilizando suspensão de alumina. Os eletrodos foram então lavados em banho ultrassônico, secos ao ar e armazenados em local protegido de poeira até a realização das análises eletroquímicas. O processo de confecção dos moldes e de fabricação do eletrodo modular está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Representação esquemática do processo de fabricação do GR-E utilizando os moldes de silicone e resina epóxi para fazer o encapsulamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 12 - Componentes do eletrodo de trabalho modular de grafite: (A) seção superior, contendo o sistema de acoplamento rosqueado e o contato elétrico; (B) seções inferiores removíveis, contendo a região eletroativa de grafite, acondicionadas em suporte fabricado por impressão 3D.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.3.6 Caracterização do GR-E modular

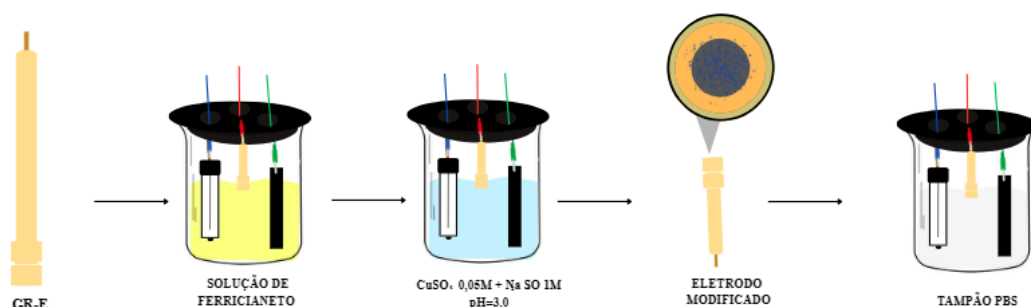
A resposta eletroquímica do GR-E foi avaliada por voltametria cíclica em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mmol L^{-1} , contendo KCl 100 mmol L^{-1} como eletrólito suporte, com o objetivo de investigar o comportamento voltamétrico e a transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Os voltamogramas foram registrados na faixa de potencial de $-0,1$ a $0,6 \text{ V}$, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando velocidades de varredura entre 30 e 300 mV s^{-1} .

4.3.7 Modificação da superfície do GR-E

O procedimento de modificação da superfície do eletrodo, representado esquematicamente na Fig. 13, foi realizado por meio da eletrodeposição de cobre utilizando voltametria cíclica na faixa de potencial de $0,0$ a $2,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl/KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$), em solução contendo CuSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em um meio Na_2SO_4 1 mol L^{-1} , empregando velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Após a etapa de varredura, foi aplicada a técnica de cronoamperometria em solução de CuSO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando potencial otimizado durante 65 s , com intervalo de amostragem de 20 ms . Essa etapa promoveu a deposição do cobre sobre a superfície do eletrodo de grafite formando o GR-E-Cu, contribuindo para a

modificação superficial do material e garantindo adequada formação e estabilidade da superfície formada: O comportamento eletroquímico do GR-E-Cu foi avaliado por voltametria cíclica (CV) em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, no pH otimizado, na ausência do analito, a fim de investigar os processos eletroquímicos intrínsecos da superfície modificada. Os voltamogramas foram obtidos na faixa de potencial com potencial inicial de -0,350 V, e potencial final de -0,350 V, empregando velocidade de 50 mVs⁻¹ (CUNHA,2023).

Figura 13 - Esquema da modificação do GR-E por deposição de filme de cobre.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.4 Procedimento Experimental

4.4.1 Preparo de soluções e soluções tampão

A solução de ferricianeto de potássio 10 mmol L⁻¹ foi preparada em KCl 100 mmol L⁻¹, utilizado como eletrólito suporte. Para isso, a massa previamente calculada de K₃[Fe(CN)₆] foi transferida para um balão volumétrico de 50,00 mL, dissolvida em pequena quantidade da solução de KCl e, em seguida, o volume foi completado até a marca de aferição com o mesmo eletrólito suporte. A solução tampão fosfato, utilizada como eletrólito suporte nas análises de de Gly, foi preparada pela dissolução de 4,3553 g de K₂HPO₄ e 3,4523 g de KH₂PO₄ em água destilada. Após a completa dissolução dos reagentes, o volume foi ajustado para 250,00 mL. Inicialmente, as análises foram realizadas em solução com pH 7,0. Posteriormente, foram conduzidos estudos de otimização em diferentes valores de pH 3,0 a 8,0, visando avaliar a influência desse parâmetro na resposta eletroquímica e selecionar a condição mais adequada. Com base nos resultados obtidos, o pH 5,0 foi definido como condição ótima para os experimentos subsequentes.

4.4.2 Medidas Eletroanalíticas

As condições experimentais aplicadas nos experimentos de voltametria de pulso diferencial empregados neste trabalho para detecção e quantificação do Gly estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros otimizados para análise por voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizando GR-E.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor otimizados
Potencial Inicial (V)	-0,330 a -0,360	-0,360
Potencial Final (V)	0,420 a 0,470	0,470
Amplitude (mV)	50 a 100	100
Tempo de modulação (s)	0,05	0,05
Velocidade de Varredura (mV/s)	25	25
Step (mV)	2 a 5	5

Fonte: Elaborado pelo Autor

4.4.3 Medidas RAMAN

As análises espectroscópicas Raman foram realizadas em um microscópio Raman (LabRam, Horiba Scientific), empregando laser de excitação com comprimento de onda de 633 nm e faixa espectral de 70 a 4000 cm^{-1} . As aquisições foram conduzidas com tempo de acumulação de 1 s por varredura, totalizando 10 acumulações, utilizando objetiva de aumento de 50 $\times$.

4.4.4 Medidas MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN MIRA 4), com o objetivo de avaliar a morfologia superficial dos eletrodos antes e após a modificação com cobre. Previamente às análises, as amostras foram lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente. Em seguida, foi realizado o recobrimento com ouro (Au) utilizando um metalizador IonSputter Coater G20, operando com corrente de 10 mA durante 30 s, a fim de melhorar a condutividade superficial e a qualidade das imagens obtidas. As micrografias foram registradas em diferentes ampliações, permitindo a investigação das alterações topográficas e da distribuição do material depositado sobre a superfície eletródica.

4.4.5 Preparo das Amostras

As amostras de cerveja Figura 14, utilizadas neste estudo foram adquiridas em estabelecimentos comerciais locais, selecionando-se marcas de amplo consumo. Antes das análises, as amostras foram submetidas à degaseificação em banho ultrassônico Elma Transsonic T460 durante 45 minutos, com o objetivo de remover o dióxido de carbono dissolvido. Após esse procedimento, as amostras foram diluídas em solução tampão fosfato em pH otimizado e analisadas sem etapas adicionais de preparo.

Figura 14 - Amostras de cervejas utilizadas nas análises de Gly.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.4.6 Uso de ferramentas de Inteligência artificial generativa

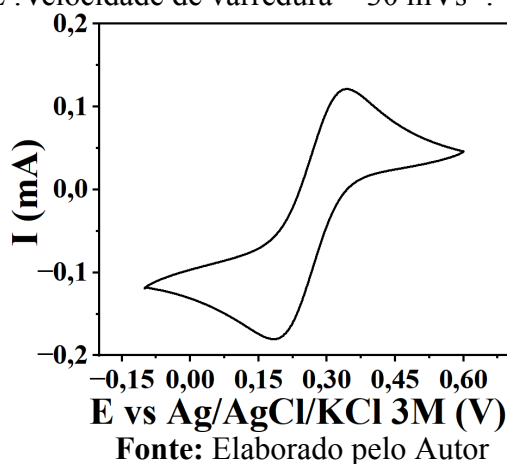
Este trabalho utilizou ferramentas de inteligência artificial generativa como recurso de apoio à pesquisa e à escrita acadêmica. A ferramenta ChatGPT (OpenAI, versão GPT-5.5) foi utilizada para as seguintes finalidades: (a) sugestão de estrutura de sessões; (b) levantamento preliminar de referências bibliográficas, posteriormente verificadas nas fontes originais; (c) revisão linguística do texto em português e do abstract em inglês, (d) auxílio no tratamento de dados experimentais no software Origin. O autor assume integral responsabilidade pelo conteúdo do trabalho, tendo verificado, adaptado e complementado todas as saídas geradas pelas ferramentas. O uso de IA não substitui o pensamento crítico, a análise dos dados primários e a argumentação científica que fundamentam este TCC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização eletroquímica do eletrodo modular GR-E

Inicialmente, foi avaliado o desempenho eletroquímico do GR-E com o objetivo de verificar a qualidade dos eletrodos fabricados, bem como confirmar seu adequado funcionamento, condutividade, eficiência do contato elétrico e reprodutibilidade da resposta eletroquímica antes da etapa de modificação superficial. Para isso, empregou-se a técnica de voltametria cíclica (VC) em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L⁻¹ contendo KCl 100 mmol L⁻¹. Conforme ilustrado na Fig. 15, foram observados picos anódico e catódico bem definidos, característicos do comportamento reversível do sistema ferri/ferrocianeto, evidenciando adequada transferência eletrônica, estabilidade do dispositivo e bom contato elétrico no GR-E.

Figura 15 - Voltamograma cíclico em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L⁻¹ em KCl 100 mmol L⁻¹ utilizando GR-E. Velocidade de varredura = 30 mVs⁻¹.

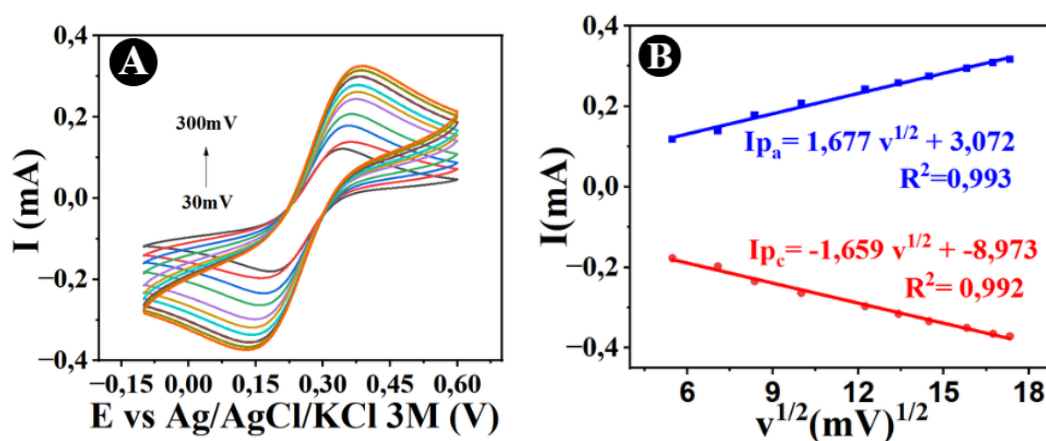


Para a investigação do comportamento eletroquímico, foram obtidos voltamogramas cíclicos em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L⁻¹ contendo KCl 100 mmol L⁻¹, empregando diferentes velocidades de varredura (Fig. 16). Verifica-se o aumento gradual das correntes de pico anódica (I_{p_a}) e catódica (I_{p_c}) à medida que a velocidade de varredura foi elevada de 30 a 300 mV s⁻¹. Esse comportamento está associado ao menor tempo disponível das espécies eletroativas em velocidade de varredura mais altas, resultando em redução da camada de difusão e aumento do fluxo de massa em direção à espécie do eletrodo, consequentemente o aumento da densidade da corrente registrada. Para sistemas reversíveis controlados por difusão, a corrente de pico apresenta dependência com a raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme descrito pela equação de Randles–Sevcik (RANDLES, 1948; ŠEVČÍK, 1948).

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

Onde: n = número de elétrons envolvidos; A = área do eletrodo (cm²); D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa (cm² s⁻¹); C = concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol cm⁻³); v = velocidade de varredura (V s⁻¹).

Figura 16 - A) Voltamogramas cíclicos obtidos no GR-E em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L⁻¹ contendo KCl 0,1 mol L⁻¹, em velocidades de varredura de 30 a 300 mV s⁻¹. (B) Dependência das correntes de pico anódica (I_{p_a}) e catódica (I_{p_c}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), evidenciando uma relação linear e indicando um processo controlado por difusão.

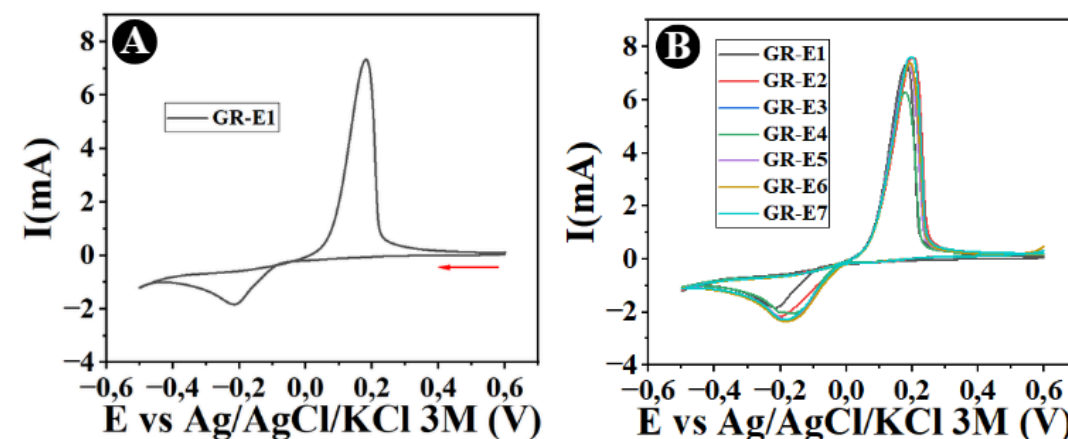


Fonte: Elaborado pelo Autor

5.2 Comportamento eletroquímico do GR-E em solução de cobre

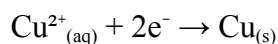
Inicialmente, a região de potencial associada à eletrodeposição do cobre sobre o GR-E foi investigada por voltametria cíclica em solução de CuSO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, em pH 3,0. O voltamograma obtido a 50 mV s^{-1} está apresentado na Figura 17A.

Figura 17 - (a) VC obtido para o eletrodo grafite modular em solução contendo CuSO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Na_2SO_4 1 mol L^{-1} (pH 3,0). (b) Sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos GR-E1 a GR-E7, evidenciando a reprodutibilidade da resposta eletroquímica dos dispositivos fabricados.

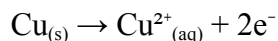


Fonte: Elaborado pelo Autor

Durante a varredura em direção aos potenciais negativos, observa-se o aumento da corrente catódica e a formação de um pico em aproximadamente $-0,220 \text{ V}$, atribuído à redução dos íons Cu^{2+} presentes na solução e à deposição de cobre metálico sobre a superfície de grafite, conforme a reação:



Nesse processo, a superfície de grafite atua como substrato condutor para a nucleação e o crescimento do depósito de cobre. Após a inversão do sentido da varredura, observa-se um pico anódico em aproximadamente $+0,18 \text{ V}$, relacionado à oxidação e à dissolução eletroquímica do cobre previamente depositado:



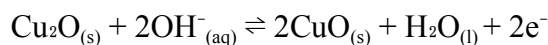
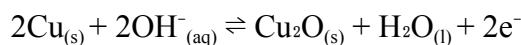
Esse perfil voltamétrico confirma a ocorrência dos processos de deposição e dissolução do cobre na superfície do GR-E, em concordância com o comportamento descrito por (CUNHA, 2023) para eletrodos de grafite modificados com cobre. Além disso, seis eletrodos modulares de grafite, identificados como GR-E1 a GR-E6, foram avaliados individualmente por voltametria cíclica antes da etapa de modificação superficial. Os voltamogramas obtidos apresentaram perfis semelhantes, evidenciando boa reprodutibilidade intereletrodo entre os dispositivos fabricados, conforme mostrado na Figura 17B. Essa avaliação foi realizada para assegurar que eventuais diferenças observadas posteriormente fossem atribuídas predominantemente ao efeito do potencial de eletrodeposição de cobre, e não a variações decorrentes do processo de fabricação dos eletrodos.

5.3 Influência do potencial de eletrodeposição de cobre na resposta eletroquímica do GR-E

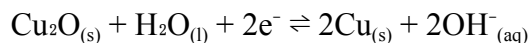
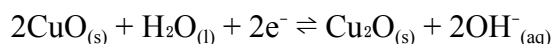
A influência do potencial aplicado na eletrodeposição de cobre sobre a superfície do GR-E foi investigada na faixa de $-0,260$ a $-0,400$ V. A seleção desses valores foi baseada na região catódica associada à redução de Cu^{2+} e à formação de cobre metálico, identificada previamente por voltametria cíclica. O potencial de eletrodeposição constitui um parâmetro importante, pois interfere na nucleação, no crescimento e na morfologia do depósito formado sobre a superfície do eletrodo de grafite (GRUJICIC; PESIC, 2002).

Para esse estudo, foram utilizados seis eletrodos modulares de grafite independentes, sendo cada eletrodo submetido a uma única eletrodeposição por cronoamperometria (não mostrado). Os potenciais avaliados foram $-0,260$, $-0,290$, $-0,310$, $-0,340$, $-0,360$ e $-0,400$ V, aplicados durante 65 s em solução de CuSO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 3,0. Os eletrodos modificados foram identificados de acordo com o potencial empregado, como GR-E-Cu($-0,260$ V), GR-E-Cu($-0,290$ V), GR-E-Cu($-0,310$ V), GR-E-Cu($-0,340$ V), GR-E-Cu($-0,360$ V) e GR-E-Cu($-0,400$ V). Após a eletrodeposição, cada eletrodo foi caracterizado por voltametria cíclica em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, utilizando velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas obtidos para os diferentes eletrodos estão apresentados na Figura 18A. Após a eletrodeposição, os eletrodos GR-E-Cu foram transferidos para tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, e caracterizados por voltametria cíclica. Durante a varredura em direção a potenciais mais positivos, o cobre metálico presente na superfície pode sofrer oxidação, originando espécies de Cu(I) e Cu(II), possivelmente na

forma de Cu_2O , CuO ou hidróxidos de cobre. De maneira simplificada, a formação dos óxidos pode ser representada pelas seguintes reações:

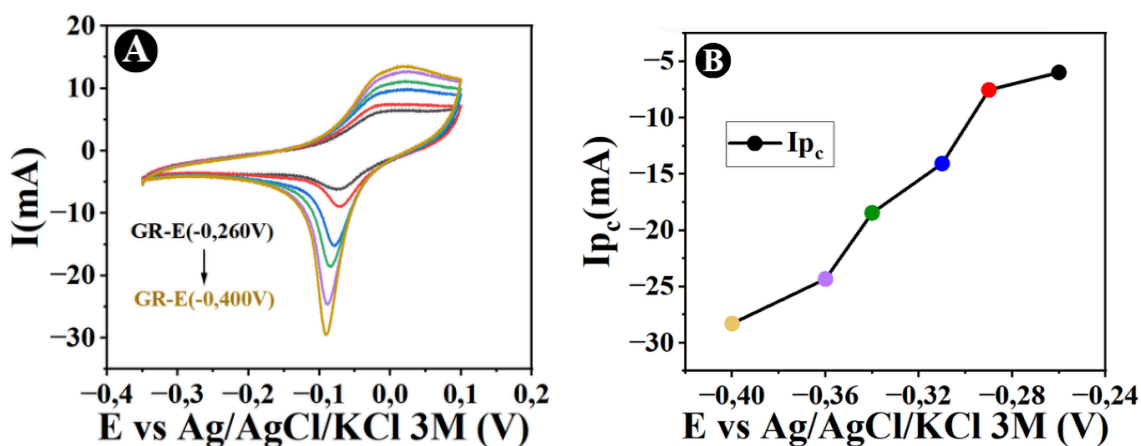


Na varredura reversa, em direção a potenciais mais negativos, essas espécies oxidadas podem ser reduzidas sequencialmente:



Assim, o pico catódico observado nos voltamogramas foi atribuído à redução das espécies oxidadas de cobre formadas na superfície do GR-E-Cu durante a varredura anódica precedente, possivelmente envolvendo as conversões $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ e $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$. Como não foram realizadas análises específicas para identificação das fases cristalinas ou dos estados de oxidação do cobre, essa atribuição deve ser considerada uma interpretação do processo eletroquímico, e não a confirmação exclusiva da presença de Cu_2O ou CuO .

Figura 18 - Influência do potencial de eletrodeposição de cobre na resposta eletroquímica do GR-E: (A) voltamogramas cíclicos obtidos em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, para eletrodos independentes modificados por cronoamperometria nos potenciais de $-0,260$, $-0,290$, $-0,310$, $-0,340$, $-0,360$ e $-0,400 \text{ V}$, registrados a 50 mV s^{-1} ; (B) relação entre a corrente de pico catódica, I_{pc} , extraída de cada voltamograma, e o respectivo potencial de eletrodeposição de cobre.



Fonte : Elaborada pelo Autor

Para avaliar quantitativamente a influência do potencial de eletrodeposição, a corrente de pico catódica, I_{pc} , foi determinada em cada voltamograma da Figura 18A. Os valores obtidos foram então relacionados aos respectivos potenciais aplicados durante a cronoamperometria, originando o gráfico apresentado na Figura 18B.

Observou-se aumento do módulo da corrente de pico catódica à medida que o potencial de eletrodeposição se tornou mais negativo, indicando que, nas condições avaliadas, o potencial selecionado promoveu a maior resposta eletroquímica do sistema. Esse comportamento é compatível com o aumento da quantidade de espécies de cobre eletroativas depositadas sobre a superfície do GR-E. A aplicação de potenciais mais negativos aumenta a força motriz para a redução dos íons Cu^{2+} , favorecendo os processos de nucleação e crescimento do depósito metálico durante o mesmo intervalo de tempo. Como consequência, ocorre um aumento da quantidade de cobre depositado, o que contribui para a ampliação da área superficial eletroativa e do número de sítios catalíticos disponíveis, favorecendo a transferência de elétrons e a resposta analítica do sensor (MALEKI, 2010). Dessa forma, tanto a quantidade quanto a distribuição do cobre na superfície do eletrodo são influenciadas pelo potencial de eletrodeposição, refletindo diretamente na intensidade da corrente registrada. Entretanto, a relação entre o aumento da corrente e as características morfológicas do depósito será discutida em conjunto com os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentados na seção seguinte.

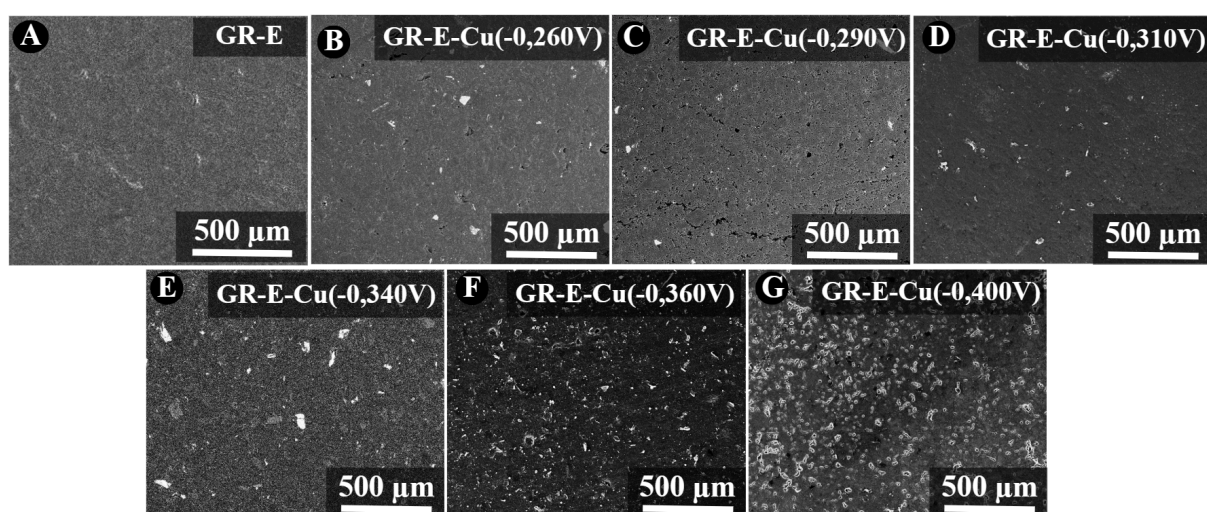
5.4 Caracterização morfológica, elemental e estrutural dos eletrodos GR-E e GR-E-Cu

Com o objetivo de investigar as alterações promovidas pela eletrodeposição de cobre na superfície dos eletrodos modulares de grafite, foram empregadas técnicas complementares de caracterização. A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) foi utilizada para avaliar a morfologia e a distribuição das estruturas formadas sobre a superfície; a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) permitiu verificar a composição elemental das regiões analisadas; e a espectroscopia Raman foi empregada para examinar possíveis alterações na resposta estrutural do material grafitico após a modificação. As micrografias obtidas por MEV evidenciaram a formação de partículas de cobre

distribuídas de maneira relativamente homogênea sobre a superfície do GR-E. Essa distribuição sugere que o processo de eletrodeposição promoveu a geração de numerosos sítios eletroativos ao longo da superfície, aumentando a área superficial disponível para as reações eletroquímicas. Consequentemente, espera-se uma maior eficiência na transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução, o que contribui para o aumento da corrente observada nas medidas voltamétricas, comportamento também descrito para eletrodos modificados (MALEKI, 2010).

A Figura 19 apresenta as micrografias obtidas para o GR-E não modificado e para os eletrodos GR-E-Cu preparados nos diferentes potenciais de eletrodeposição. A superfície do GR-E submetida ao polimento apresentou aspecto relativamente homogêneo, com irregularidades associadas à própria estrutura do grafite e ao procedimento de preparação mecânica da superfície. Após a eletrodeposição, foram observadas estruturas adicionais distribuídas sobre o substrato de grafite, cuja quantidade, tamanho aparente e distribuição variaram em função do potencial aplicado. De maneira geral, os eletrodos preparados em potenciais mais negativos apresentaram maior quantidade de estruturas superficiais e maior recobrimento aparente do substrato. Esse comportamento é compatível com o aumento da força motriz para a redução de Cu^{2+} e com a alteração dos processos de nucleação e crescimento do depósito metálico.

Figura 19 - Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) dos eletrodos GR-E-Cu(-0,260V) a GR-E-Cu(-0,400V) obtidos sob diferentes potenciais de eletrodeposição de cobre .



Fonte: Elaborado pelo Autor

Embora as micrografias evidenciem alterações morfológicas após a eletrodeposição, a técnica de MEV, isoladamente, não permite confirmar a composição química das estruturas observadas. Por essa razão, as mesmas superfícies foram avaliadas por EDS, permitindo relacionar as modificações morfológicas à presença dos elementos químicos detectados nas regiões analisadas. Os resultados da composição elementar estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição elementar das superfícies dos eletrodos GR-E-Cu obtida por espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

Eletrodo	%m/m C	%m/m Cu	%m/m O
GR-E-Cu(-0,260V)	88	0,01	8,3
GR-E-Cu(-0,290V)	88	0,5	11
GR-E-Cu(-0,310V)	88	0,6	11
GR-E-Cu(-0,340V)	91	0,6	8
GR-E-Cu(-0,360V)	86	0,8	10
GR-E-Cu(-0,400V)	86	0,8	13

Fonte: Elaborado pelo Autor

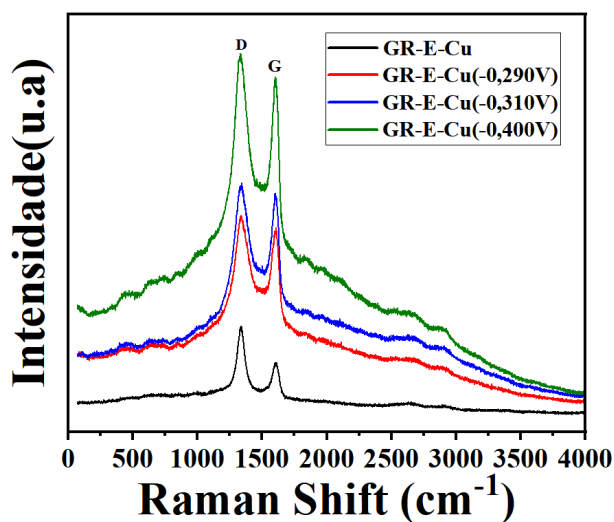
Os espectros de EDS evidenciaram a presença predominante de carbono, proveniente do substrato de grafite, além de sinais de oxigênio e cobre. O cobre foi detectado em todos os eletrodos submetidos à eletrodeposição, corroborando a atribuição das estruturas observadas nas micrografias à modificação da superfície com esse metal.

O percentual em massa de cobre aumentou de 0,01% para aproximadamente 0,8% à medida que o potencial de eletrodeposição se tornou mais negativo. Essa tendência indica maior incorporação de cobre nas regiões analisadas e está de acordo com o aumento da corrente catódica observado na caracterização eletroquímica apresentada na seção anterior. Entretanto, como a análise por EDS é local e semiquantitativa, os valores obtidos não representam necessariamente a composição média de toda a superfície do eletrodo.

A presença de oxigênio pode estar associada tanto aos grupos funcionais e materiais presentes originalmente na superfície quanto à formação de espécies oxidadas de cobre após a eletrodeposição e a exposição ao meio aquoso. Contudo, o EDS informa apenas quais elementos estão presentes e não permite determinar seus estados de oxidação ou confirmar a formação específica de Cu_2O , CuO ou outras espécies superficiais. Além disso, o recobrimento das amostras com ouro deve ser considerado na interpretação dos resultados, pois pode interferir na quantificação elementar.

Após a avaliação morfológica e elemental, a espectroscopia Raman foi utilizada para investigar a resposta estrutural da fase grafitica antes e após a eletrodeposição. Foram analisados o GR-E não modificado e os eletrodos preparados nos potenciais de $-0,260$, $-0,290$, $-0,310$ e $-0,400$ V. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Espectros Raman do GR-E não modificado e dos eletrodos GR-E-Cu preparados nos potenciais de $-0,260$, $-0,310$ e $-0,400$ V, destacando as bandas D e G características de materiais grafiticos.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Os espectros Raman apresentaram duas bandas características dos materiais grafiticos: a banda D, localizada aproximadamente 1340 cm^{-1} , associada à presença de defeitos estruturais, desordem e regiões de borda da rede carbonácea; e a banda G, em torno de 1604 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento dos átomos de carbono com hibridização sp^2 da estrutura grafitica. Como o cobre metálico apresenta baixa atividade Raman nas condições experimentais empregadas, sua presença não pode ser avaliada diretamente por essa técnica (MARCHEWKA, 2023). Assim, a caracterização da modificação foi realizada por meio da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), parâmetro amplamente utilizado para monitorar alterações estruturais em materiais à base de carbono. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7. Ressalta-se que os potenciais de $-0,290$ V, $-0,310$ V e $-0,360$ V não aparecem no gráfico porque a análise Raman foi realizada em uma região específica e localizada da superfície do eletrodo, de modo que os espectros obtidos nessas condições não foram representativos da modificação global observada.

Tabela 7 - Intensidades das bandas D e G e valores da razão I_D/I_G obtidos para o GR-E e para os eletrodos modificados com cobre.

Eletrodo	I_D	I_G	I_D/I_G
GR-E-Cu	202	130	1,55
GR-E-Cu(-0,260V)	534	515	1,05
GR-E-Cu(-0,310V)	1164	1130	1,03
GR-E-Cu(-0,400V)	1700	1656	1,02

Fonte: Elaborado pelo Autor

O GR-E não modificado apresentou razão I_D/I_G de 1,55, enquanto os eletrodos modificados apresentaram valores entre 1,02 e 1,05. A diminuição dessa razão indica uma alteração na contribuição relativa das bandas D e G após a eletrodeposição. Esse comportamento pode estar relacionado ao recobrimento parcial da superfície de grafite pelo depósito de cobre, que modifica a região superficial efetivamente analisada pelo feixe de laser e pode atenuar de maneira distinta as contribuições Raman provenientes do substrato. A redução da razão I_D/I_G após a eletrodeposição de cobre sugere um aumento da desordem estrutural ou da densidade de defeitos superficiais do grafite. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de sítios ativos decorrentes da deposição das partículas metálicas, sem perda da estrutura gráfitica predominante. Resultados semelhantes foram observados por (GOMEZ, 2019), que relataram pequenas alterações na razão I_D/I_G após a modificação de eletrodos de carbono com nanopartículas de cobre.

A avaliação conjunta das técnicas forneceu informações complementares sobre o processo de modificação e permitiu identificar o potencial de -0,400 V como a condição mais adequada para a eletrodeposição de cobre sobre o eletrodo de grafite. As imagens de FEG-SEM evidenciaram a formação e a distribuição de estruturas sobre a superfície do grafite; o EDS confirmou a presença de cobre nessas regiões e indicou uma tendência de maior incorporação do metal em potenciais mais negativos; e os espectros Raman mostraram alterações na resposta da região superficial do substrato gráfitico após o recobrimento. Esses resultados, associados ao aumento da corrente catódica observado por voltametria cíclica, corroboram a ocorrência da eletrodeposição e demonstram que o potencial aplicado influencia

as características morfológicas, composicionais e eletroquímicas do GR-E-Cu. Considerando o conjunto dos resultados obtidos, o potencial de $-0,400$ V proporcionou a condição mais favorável para a formação do filme metálico, sendo selecionado para as etapas subsequentes do estudo.

5.5 Otimização das condições e avaliação analítica do GR-E-Cu para análise de glifosato

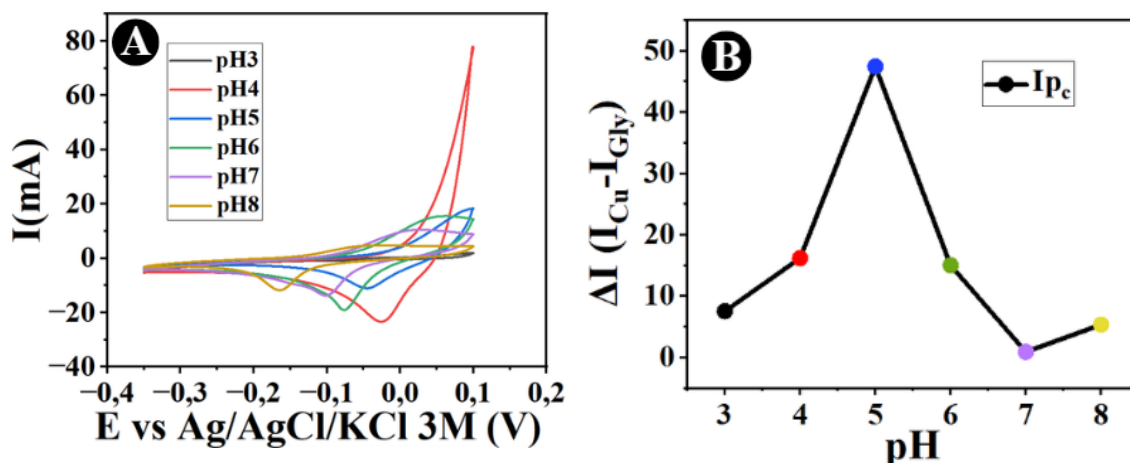
5.5.1 Influência do pH na resposta eletroquímica ao glifosato

A influência do pH sobre a resposta eletroquímica do sensor GR-E-Cu na presença de glifosato foi investigada na faixa de pH de 3,0 a 8,0, utilizando soluções de eletrólito suporte na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esse estudo teve como objetivo selecionar a condição experimental que proporcionasse maior intensidade e melhor definição do sinal analítico, visando sua aplicação na detecção e, quando possível, na quantificação do analito.

Para essa avaliação, foram registrados voltamogramas cíclicos em soluções contendo glifosato na concentração de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$, em diferentes valores de pH, utilizando velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 21A. Para cada condição experimental, foi calculada a diferença entre os módulos das correntes de pico catódicas obtidas na solução tampão, na ausência e na presença de glifosato. Os valores de ΔI foram então correlacionados com os respectivos valores de pH, originando o gráfico apresentado na Figura 21B.

O comportamento observado pode ser interpretado com base na especiação do glifosato em função do pH, anteriormente apresentada na Figura 6. Conforme discutido, os diferentes valores de pK_a promovem alterações no estado de protonação dos grupos carboxilato, fosfonato e amino da molécula. À medida que o pH se aproxima da faixa ótima determinada experimentalmente, a desprotonação desses grupos favorece a coordenação com os íons Cu(II) , intensificando a formação do complexo Cu–glifosato e, conseqüentemente, aumentando a resposta eletroquímica do sistema.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes valores de pH na presença de glifosato. (B) Dependência da corrente de pico catódica em função do pH (3,0–8,0), registrada em tampão PBS 0,1 mol L⁻¹ contendo 0,01 mmol L⁻¹ de Gly, a uma velocidade de varredura de 50mV s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A maior variação da corrente de pico catódica, ΔI , foi observada em pH 5,0, indicando que essa condição proporcionou a resposta analítica mais intensa para o glifosato. Observou-se que o pH 5 proporcionou a maior resposta eletroquímica do sistema, indicando que essa condição favorece a interação entre as espécies de cobre presentes na superfície do eletrodo e as moléculas de glifosato. Nessa faixa de pH, o glifosato encontra-se predominantemente em formas parcialmente desprotonadas, apresentando grupos carboxilato e fosfonato disponíveis para coordenar íons metálicos (SPRANKLE ., 1975; CUNHA, 2023). Essa condição favorece a formação do complexo Cu–glifosato, mecanismo explorado na determinação eletroquímica indireta desse herbicida (DING; SRINIVASAN; TUNG, 2015). Em meios mais ácidos, a protonação desses grupos reduz sua capacidade de coordenação, enquanto em meios mais alcalinos podem ocorrer alterações na especiação do cobre, incluindo a formação de hidróxidos, diminuindo a disponibilidade de espécies eletroativas (BARD; FAULKNER, 2001). Diante da maior resposta obtida, o pH 5,0 foi selecionado para os estudos analíticos subsequentes, incluindo a construção da curva analítica, a determinação das figuras de mérito e a aplicação do sensor em amostras comerciais de cerveja.

5.6 Curva analítica e figuras de mérito do método para glifosato

Após a otimização das condições experimentais, avaliou-se o desempenho analítico do sensor desenvolvido por meio da construção da curva analítica e da determinação dos parâmetros de mérito, incluindo faixa linear, sensibilidade, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). Esses parâmetros são fundamentais para avaliar a capacidade do método em detectar e quantificar o analito com confiabilidade, além de possibilitar a comparação do desempenho do sensor com outros dispositivos eletroquímicos descritos na literatura. A Figura 23A apresenta os voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 5,0, na ausência do analito e na presença de glifosato nas concentrações de 1,0 × 10⁻⁸, 1,0 × 10⁻⁷, 2,0 × 10⁻⁶, 2,0 × 10⁻⁵ e 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Observou-se diminuição progressiva da corrente de pico associada às espécies de cobre à medida que a concentração de glifosato aumentou. Esse comportamento é compatível com a interação do analito com as espécies de cobre presentes na superfície do GR-E-Cu. A formação de complexos entre o glifosato e o cobre pode alterar a disponibilidade e a facilidade de redução das espécies eletroativas superficiais, resultando na supressão do sinal voltamétrico, conforme comportamento também reportado por Cunha (2023).

Para expressar quantitativamente essa supressão, a resposta analítica foi definida pela diferença entre a corrente de pico obtida na ausência de glifosato e a corrente registrada na presença do analito:

$$\Delta I_p = |I_{p,\text{branco}}| - |I_{p,\text{Gly}}|$$

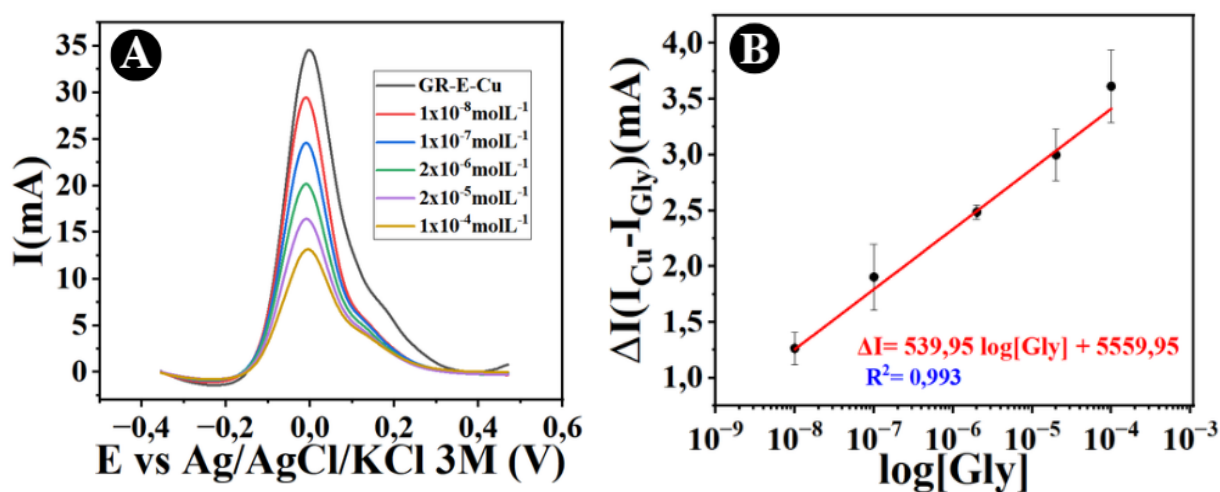
A utilização dos módulos das correntes permite representar a supressão do sinal por valores positivos, evitando ambiguidades relacionadas ao sinal convencional da corrente catódica. Para cada concentração, foram realizados três experimentos independentes, sendo a resposta expressa como a média de ΔI_p e o respectivo desvio padrão.

A relação entre ΔI_p e a concentração de glifosato não foi linear em escala de concentração. Entretanto, foi obtida uma relação linear entre a resposta analítica e o logaritmo decimal da concentração de glifosato, conforme apresentado na Figura 23B. Considerando a concentração numericamente expressa em mol L⁻¹, a regressão semi-logarítmica resultou na equação:

$$\Delta I_p = 539,95 \log([Gly]) + 5559,95$$

Com coeficiente de determinação $R^2 = 0,993$. O valor de R^2 indica ajuste satisfatório do modelo aos dados experimentais no intervalo estudado. O coeficiente angular representa uma sensibilidade semi-logarítmica de aproximadamente 5,40 unidades de corrente por década de concentração. A partir dos dados da curva analítica, foram estimados os limites de detecção e de quantificação, obtendo-se valores de $0,597$ e $1,811 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Como a regressão foi realizada em função do logaritmo da concentração, o procedimento de cálculo deve considerar a transformação inversa dos valores obtidos em escala logarítmica para a concentração molar.

Figura 22 – Resposta analítica do GR-E-Cu ao glifosato por voltametria de pulso diferencial: (A) voltamogramas obtidos em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0, na ausência do analito e na presença de glifosato nas concentrações de $1,0 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$, $2,0 \times 10^{-6}$, $2,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (B) relação entre a supressão da corrente de pico, ΔI_p , e o logaritmo decimal da concentração de glifosato. As barras de erro representam o desvio padrão de três experimentos independentes.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A fim de contextualizar o desempenho analítico do sensor desenvolvido, a Tabela 8 apresenta uma comparação entre os principais parâmetros analíticos obtidos neste trabalho e aqueles reportados para sensores eletroquímicos destinados à determinação de glifosato. Essa comparação permite avaliar a competitividade do GR-E-Cu em relação aos dispositivos já descritos, considerando não apenas o limite de detecção, mas também a faixa linear, a técnica eletroanalítica empregada e o material utilizado na modificação do eletrodo.

Tabela 8 - Comparação do desempenho analítico do sensor GR-E-Cu com sensores eletroquímicos descritos na literatura para determinação de glifosato.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear (mol L ⁻¹)	LOD(µg L ⁻¹)	Referência
GrO-PE	VOQ	$0,5 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	0,02	Wang et al. 2023
Cu ⁺² -Cu	DPV	$4,0 \times 10^{-6}$ - $3,0 \times 10^{-5}$	0,2	Del Carmen Aguirre et al. 2019
GR-E-Cu	DPV	$1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-4}$	0,59	Este trabalho

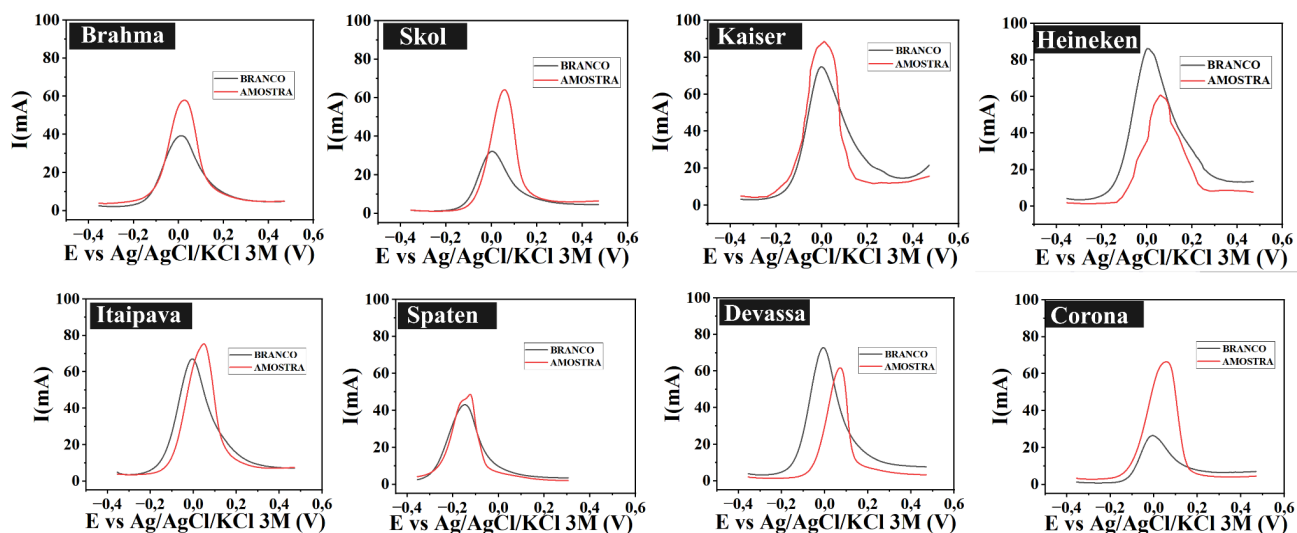
Fonte: Elaborado pelo Autor

A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os parâmetros analíticos obtidos neste trabalho e aqueles reportados na literatura para sensores eletroquímicos destinados à determinação de glifosato. Observa-se que o GR-E-Cu apresentou limite de detecção de 0,597 µg L⁻¹, valor comparável aos descritos para sensores baseados em materiais carbonáceos modificados. Além do desempenho analítico satisfatório, o sensor desenvolvido apresenta como diferencial o emprego de grafite reciclado proveniente de pilhas descartadas, fabricação por impressão 3D e aplicação em uma matriz complexa, como cerveja, demonstrando potencial para análises sustentáveis e de baixo custo.

5.7 Aplicação do método à análise de glifosato em amostras comerciais de cerveja

Após a construção da curva analítica e determinação dos parâmetros de desempenho do método, incluindo limite de detecção (LOD) e sensibilidade analítica, o sistema eletroquímico foi aplicado à análise de amostras reais de cerveja, com o objetivo de avaliar sua capacidade de detecção de glifosato em matrizes complexas. As amostras foram previamente preparadas conforme o procedimento descrito na seção metodológica e posteriormente analisadas por voltametria de pulso diferencial (DPV). Os voltamogramas obtidos para cada amostra estão apresentados na Figura 24, a qual reúne os resultados experimentais utilizados para avaliação da resposta eletroquímica na matriz cervejeira.

Figura 23 - Voltamogramas obtidos por voltametria de pulso diferencial (DPV) para amostras de cerveja comerciais, evidenciando a resposta eletroquímica do branco e das amostras na região de potencial associada ao glifosato, com variações de intensidade atribuídas a efeitos de matriz.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Observa-se que todas as amostras analisadas apresentaram sinal voltamétrico na mesma região de potencial ~ 0 V vs Ag/AgCl/KCl 3M, correspondente ao comportamento eletroquímico associado ao analito de interesse, indicando preservação da resposta analítica em todas as matrizes avaliadas. Entretanto, verificam-se variações significativas na intensidade dos sinais em relação ao branco, com casos de aumento ou diminuição da corrente de pico, o que evidencia a influência de efeitos de matriz.

Essas variações são típicas de amostras alimentares complexas, nas quais componentes interferentes podem promover tanto supressão quanto amplificação da resposta eletroquímica, afetando a magnitude do sinal analítico sem necessariamente alterar sua posição de potencial (SKOOG et al., 2014; HARRIS, 2016; WANG, 2006). Ainda assim, a manutenção do pico na mesma região potencial demonstra que o sistema proposto foi capaz de detectar a resposta eletroquímica do analito em todas as amostras avaliadas, evidenciando sua aplicabilidade em matrizes reais complexas. A variabilidade observada, associada aos efeitos de matriz, limita a quantificação direta nas condições avaliadas.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O eletrodo desenvolvido neste trabalho demonstrou versatilidade analítica, sendo possível sua aplicação não apenas em ensaios eletroquímicos, mas também em técnicas complementares de caracterização, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Essa multifuncionalidade evidencia uma vantagem significativa em relação a eletrodos convencionais, que geralmente apresentam limitações estruturais e de adaptação a diferentes técnicas de análise.

Além disso, a utilização de uma haste de carbono como base do eletrodo contribui diretamente para o caráter sustentável do dispositivo, uma vez que se trata de um material de baixo custo, facilmente acessível e com menor impacto ambiental quando comparado a eletrodos nobres ou sistemas mais complexos. Esse aspecto reforça o alinhamento do trabalho com princípios de química verde e desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis. Dessa forma, o sistema proposto se destaca como uma alternativa promissora, combinando desempenho analítico, versatilidade instrumental e sustentabilidade, ampliando seu potencial de aplicação em diferentes áreas da química analítica e ambiental.

Como perspectivas futuras, pretende-se aplicar o método desenvolvido para a quantificação de glifosato em amostras reais de cerveja, bem como em outras matrizes alimentares e ambientais, ampliando a abrangência e a aplicabilidade do sistema proposto. Além disso, busca-se o aprimoramento do método analítico, com foco na melhoria da sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade das respostas eletroquímicas. Nesse sentido, estratégias como a otimização das condições experimentais e possíveis modificações da superfície do eletrodo podem ser exploradas para reduzir interferências de matriz e aprimorar o desempenho analítico. Dessa forma, espera-se consolidar o sistema como uma alternativa eficiente para o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em diferentes contextos, contribuindo para aplicações em segurança alimentar e análise ambiental.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). G01 – Glifosato. Brasília, DF: Anvisa, 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/g-h-i/4378json-file-1/view>. Acesso em: 13 jun. 2026.
- ALTIERI, M. A. Biodiversity and pest management in agroecosystems. New York: Food Products Press, 1994.
- ALVES, C. C.; COELHO, M. K. L.; PEREIRA, A. C. Electrochemical sensors based on different materials for the determination of pesticides. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 6, p. 1599–1625, 2020.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P. et al. Review of properties, uses and legislation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Cadernos de Pesquisa*, v. 13, n. 1, p. 60–70, 2002.
- ANDOW, D. A. The extent of monoculture and its effects on insect pest populations. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 9, n. 1, p. 25–35, 1983.
- ASSAF, H. F. et al. Fabrication of an electrochemical sensor based on copper waste wire recycling and its application. [S. l.]: [s. n.], 2021.
- BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1878–1883, 2012.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARBOSA, R. S. et al. The possible consequences of exposure to pesticides: a systematic review. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 11, 2020.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BEZERRA, E. F. D. S. Desenvolvimento e aplicação de eletrodos de grafite de pilhas recicladas para detecção de clonazepam em bebidas alcoólicas. [S. l.: s. n.], 2023.
- BEZERRA, H. M. S. Instrumentação analítica de baixo custo: impressão 3D e reciclagem de materiais como alternativa para construção de sensores eletroquímicos. Relatório de Iniciação Científica (PIBIC) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.
- BILGE, S. et al. A novel electrochemical sensor based on magnetic Co₃O₄ nanoparticles/carbon recycled from waste sponges for sensitive determination of anticancer drug ruxolitinib. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022.
- BOTELHO, M. G. L. et al. Pesticides in agriculture: agents of environmental damage. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, 2020.
- Bui, M.P.N.; Li, C.A.; Han, K.N.; Pham, X.H.; Seong, G.H. (2016). Electrochemical detection of glyphosate using copper nanoparticle-decorated electrodes. *Sensors and Actuators B:*

Chemical, 231, 687–693. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.119>

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford: Oxford University Press, 1993.

CARNEIRO, F. F. et al. *Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde*. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2015.

COMINA, G.; SUSKA, A.; FILIPPINI, D. Low cost lab-on-a-chip prototyping with a consumer grade 3D printer. *Lab on a Chip*, v. 14, p. 2978–2982, 2014.

CONTE, A. A. Ecoeficiência, logística reversa e a reciclagem de pilhas e baterias: revisão. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 39, p. 124–139, 2016.

COOK, K.; FUND, C. E. *Glyphosate in beer and wine*. Sacramento: CALPIRG Education Fund, 2019.

CORREIA, N. M. Herbicidas. *Informe Agropecuário*, v. 42, n. 315, p. 48–58, 2021.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. *Química Nova*, v. 28, p. 1038–1045, 2005.

CUNHA, J. P. C. *Uso de lápis modificados com cobre para detecção de glifosato*. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual do Piauí, Teresina, 2023.

DOMINGUES, M. R. et al. Pesticides: risk to rural workers. *Semina*, v. 25, n. 1, p. 45–54, 2004.

DEL CARMEN AGUIRRE. et al. A Cu²⁺-Cu/glassy carbon system for glyphosate determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 284, p. 675–683, 2019.

FROES ASMUS, C. I. et al. Pesticide exposure and health effects. *International Journal of Environmental Health Research*, v. 27, 2017.

GEBHARDT, A. *Understanding additive manufacturing*. Munich: Hanser, 2012.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. *Additive manufacturing technologies*. New York: Springer, 2015.

GIULIVO, M. et al. Human exposure to endocrine disruptors. *Environmental Research*, v. 151, 2016.

GOMES, A. C.; MELO, S. R. Pilhas e efeitos nocivos. *Arquivos do Mudi*, Maringá, v. 10, n. 3, p. 13–19, 2006.

GOMEZ, Federico J. V.; CHUMANOV, George; SILVA, Maria Fernanda; GARCIA, Carlos D. CO₂ reduction using paper-derived carbon electrodes modified with copper nanoparticles. *RSC Advances*, Cambridge, v. 9, n. 58, p. 33657–33663, 2019. DOI: 10.1039/C9RA07430A.

GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 18, p. 2901–2912, 2002.

IBAMA. Relatório de comercialização de agrotóxicos. Brasília: IBAMA, 2021.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA (INCA). Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva acerca do sobrepeso e da obesidade. *Revista Brasileira de Cancerologia*, v. 63, n. 1, p. 7–12, 2017.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1996.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, 2006.

MACHADO, M. Glifosato: controvérsia científica global. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MADSEN, H. L. et al. Stability constants of copper (II), zinc, manganese (II), calcium and magnesium complexes of glyphosate. *Acta Chemica Scandinavica A*, v. 32, n. 1, p. 79–83, 1978.

MARCHEWKA, J.; KOŁODZIEJCZYK, E.; BEZKOSTY, P.; SITARZ, M. Characterization of electrochemical deposition of copper and copper(I) oxide on the carbon nanotubes coated stainless steel substrates. *Scientific Reports*, v. 13, art. 6786, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-33963-w.

MAZOYER, M.; ROUDART, L. *História das agriculturas no mundo*. São Paulo: UNESP, 2010.

MELO, K. G. Determinação de glifosato em amostras de urina humana pela derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmétilo por cromatografia líquida com detecção de fluorescência. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

MELO, J. F. et al. Industrial waste reuse in sensors. *Electrochimica Acta*, 2023.

MONTEIRO, M. K. S. et al. Electrochemical sensor for caffeine. *Materials*, v. 14, 2021.

MYERS, J. P. et al. Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures. *Environmental Health*, v. 15, 2016.

NASCIMENTO, R. S. Título do trabalho. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.

NATUME, R. Y.; SANT'ANNA, F. S. P. Resíduos eletroeletrônicos: um desafio para o desenvolvimento sustentável e a nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2011.

NAGATOMI, Y.; YOSHIOKA, T.; YANAGISAWA, M. et al. *Simultaneous LC-MS/MS analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolic products in beer, barley tea, and their ingredients*. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2013.

PALMA, D. F. Agrotóxicos em leite humano de mães residentes em Lucas do Rio Verde – MT. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

RAHMAN, M. M. et al. Onsite/on-field analysis of pesticide and veterinary drug residues by a state-of-art technology: a review. *Journal of Separation Science*, v. 44, n. 11, p. 2310–2327, 2021. DOI: 10.1002/jssc.202001105.

RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. *Transactions of the Faraday Society*, v. 44, p. 327–338, 1948.

REBELO, R. M. et al. *Agrotóxicos e afins no Brasil*. Brasília: IBAMA, 2010.

RIBAS, P. P. *The chemistry of pesticides*. Revista Liberato, 2009.

ROMAN, E. S. et al. *Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação*. Passo Fundo: Berthier, 2007.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science*, Cambridge, v. 23, n. 3, p. 229–234, 1975.

SHEALS, J. et al. IR and EXAFS spectroscopic studies of glyphosate protonation and copper (II) complexes of glyphosate in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, v. 40, n. 17, p. 4302–4309, 2001.

Silva, T.A. et al. (2021). Electrochemical determination of glyphosate using a modified glassy carbon electrode by square-wave voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114889.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114889>

SILVA, A. et al. *Controle de plantas daninhas*. Brasília: Embrapa, 2019.

SUN, M.; LI, H.; JAISI, D. P. Glyphosate degradation and potential environmental impacts. *Water Research*, 2019.

TRINDADE, O. D.; SILVA, D. N.; PEREIRA, A. C. Impressão 3D (manufatura aditiva) aplicada à química eletroanalítica. *Revista Virtual de Química*, v. 17, 2025.

TROTT, P. *Gestão da inovação*. Porto Alegre: Bookman, 2012.

VAN STEMPVOORT, D. R. et al. *Glyphosate residues in environmental systems*. Chemosphere, 2014.

WANG, J. *Analytical electrochemistry*. 3. ed. New York: Wiley, 2006.