

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS LAGOA DO SINO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA (CCN)

LUCA CALÇADA D'OLIM MAROTE

**SENSOR ELETROQUÍMICO DESCARTÁVEL PARA
DETECÇÃO DE GLIFOSATO APLICADO NO
CAMPUS LAGOA DO SINO DA UFSCAR**

BURI-SP
2024

2024

LUCA CALÇADA D'OLIM MAROTE

**SENSOR ELETROQUÍMICO DESCARTÁVEL PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO
APLICADO NO CAMPUS LAGOA DO SINO DA UFSCAR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Campanhã Vicentini

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Camargo Martensen

Calçada d'Olim Marote, Luca

Sensor eletroquímico descartável para detecção de glifosato aplicado no campus Lagoa do Sino da UFSCar. / Luca Calçada d'Olim Marote -- 2024.
35f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Lagoa do Sino, Buri

Orientador (a): Fernando Campanhã Vicentini

Banca Examinadora: Beatriz Cruz Gonzalez, Bruna

Cláudia Lourenção

Bibliografia

1. Monitoramento ambiental. 2. Sensores eletroquímicos.
I. Calçada d'Olim Marote, Luca. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)


DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Folha de Aprovação


Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do(a) candidato(a) Luca Calçada d'Olim Marote, realizada em 12/08/2024:

Documento assinado digitalmente
 FERNANDO CAMPANHA VICENTINI
Data: 12/08/2024 18:51:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fernando Campanhã Vicentini – Orientador
Centro de Ciências da Natureza – UFSCar – Campus Lagoa do Sino.

Documento assinado digitalmente
 BEATRIZ CRUZ GONZALEZ
Data: 12/08/2024 17:09:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Beatriz Cruz Gonzalez
Centro de Ciências da Natureza – UFSCar – Campus Lagoa do Sino.

Documento assinado digitalmente
 BRUNA CLAUDIA LOURENCAO
Data: 12/08/2024 16:55:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Bruna Cláudia Lourenção
Departamento de Ciências Exatas e da Terra – UEMG – Ituiutaba.

AGRADECIMENTOS

Deixo meus sinceros agradecimentos aos que participaram ou contribuíram para a conclusão deste trabalho e da minha jornada pela graduação no *campus* Lagoa do Sino.

Em memória do meu querido pai, Fúlvio, agradeço por todos os seus esforços e ensinamentos que me proporcionaram uma excelente formação escolar e por ter sido o alicerce da minha vida durante a juventude.

À minha mãe e ao meu irmão, Valéria e Lorenzo, agradeço por terem apoiado meus objetivos e por estarem ao meu lado nos momentos de conquista e nos dias de luta, independente da distância que nos separe.

Ao meu professor e orientador, Fernando C. Vicentini, agradeço pelos ensinamentos e conhecimentos transmitidos, pelas oportunidades e possibilidades na academia e na ciência e por ser um exemplo de profissional da UFSCar.

Aos membros do grupo de pesquisa LEMONS, em especial à Sinara, agradeço por toda a ajuda cotidiana e companhia nas atividades de laboratório.

Ao meu coorientador Alexandre C. Martensen e aos membros do NEEDS, agradeço o suporte na realização de cada etapa do presente trabalho e as oportunidades envolvidas.

Aos meus amigos Fernando de Azevedo, João Gabriel, Antônio Rodrigues e moradores da república Milan-B, agradeço imensamente por cada conversa, companhia e vivência que pudemos compartilhar nesses anos, vocês foram fundamentais para trazer um significado muito maior às minhas rotinas e ao tempo dedicado na graduação.

Aos colegas da turma de 2019, funcionários, corpo docente e discente da comunidade Lagoa do Sino, agradeço imensamente pela participação de cada um na construção dos aprendizados e memórias que levarei como inspiração por toda a minha vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), deixo meus agradecimentos pelas bolsas de Iniciação Científica (149758/2021-9, 1472792022-4, 142271/2023-3) contempladas aos projetos que realizei durante a graduação.

RESUMO

A partir do panorama de consumo intensivo de agrotóxicos no Brasil, destacam-se os impactos ambientais atrelados ao transporte, poluição e contaminação de ecossistemas por tais compostos, cujos efeitos podem apresentar, em muitas situações, considerável adversidade à saúde ambiental e humana. O herbicida não-seletivo glifosato é o agrotóxico mais utilizado no mundo e é apresentado em diversos estudos como contaminante de corpos hídricos, de modo que são pertinentes os métodos que buscam realizar sua detecção em contextos ambientais, sobretudo por meio de estratégias rápidas e simples. Nesse sentido, sensores eletroquímicos são vantajosos pela versatilidade de miniaturização e facilidade de operação, com destaque para a aplicabilidade de eletrodos impressos descartáveis na detecção de diversos tipos de analitos. Dessa forma, o presente trabalho consistiu em desenvolver um sensor eletroquímico descartável, utilizando eletrodos impressos de ouro, para detectar glifosato em amostras reais de água, sendo estas coletadas em represamentos próximos às áreas de agricultura de sequeiro do *campus* Lagoa do Sino da Universidade Federal de São Carlos, onde o herbicida foi pulverizado. Além disso, foram coletadas amostras de plantas nos sequeiros, lavando-as com água destilada para verificar a presença do herbicida e avaliar o desempenho do sensor nessa situação. Para tanto, foram utilizados eletrodos impressos de ouro, empregando-se a técnica de voltametria de onda quadrada, em uma faixa linear de 0,1 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do herbicida com limite de detecção de 0,057 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os testes das amostras de água dos represamentos demonstraram acréscimos de corrente justamente no potencial de oxidação do glifosato (0,8V), comparando as amostras coletadas antes e após a pulverização do agrotóxico, o que sugere que houve deriva e poluição dos corpos hídricos. Além disso, foi obtido um sinal expressivo de glifosato em uma amostra de água referente à lavagem da superfície das plantas dos sequeiros, atestando a eficiência do sensor eletroquímico na detecção do herbicida.

Palavras-chave: sensor eletroquímico; glifosato; eletrodos impressos de ouro; amostras ambientais; águas superficiais.

ABSTRACT

Due to the panorama of intensive consumption of pesticides in Brazil, the environmental impacts linked to the transportation, pollution and contamination of ecosystems by such compounds stand out, whose effects can present, in many situations, considerable adversity to environmental and human health. The non-selective herbicide glyphosate is the most widely used pesticide in the world and is presented in several studies as a contaminant of water bodies, so that methods that seek to detect it in environmental contexts are pertinent, especially through quick and simple strategies. In this sense, electrochemical sensors are advantageous due to the versatility of miniaturization and ease of operation, with emphasis on the applicability of disposable printed electrodes in the detection of various types of analytes. Thus, the present work consisted of developing a disposable electrochemical sensor, using screen printed gold electrodes, to detect glyphosate in real water samples, which were collected in water bodies near rainfed agriculture areas of the Lagoa do Sino campus of the Federal University of São Carlos, where the herbicide was sprayed. In addition, samples of rainfed plants were collected and washed with distilled water to verify the presence of the herbicide and evaluate the performance of the sensor in this situation. For this purpose, screen printed gold electrodes were employed using the square wave voltammetry technique in a linear range from 0.1 to 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of the herbicide with a detection limit of 0.057 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The tests of water samples from the lakes showed current increases precisely in the oxidation potential of glyphosate (0.8V), comparing the samples collected before and after spraying of the pesticide, which suggests that there was drift and pollution of water bodies. In addition, a significant signal of glyphosate was obtained in the water sample referring to the washing of the surface of the plants, attesting to the efficiency of the electrochemical sensor in the detection of the herbicide.

Keywords: electrochemical sensor; glyphosate; screen printed gold electrodes; environmental samples; surface water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Voltametrias cíclicas no eletrodo de carbono vítreo com glifosato	24
Figura 2 - Voltametrias cíclicas no eletrodo impresso de ouro com glifosato	25
Figura 3 - Voltametrias de onda quadrada no eletrodo impresso de ouro com glifosato	26
Figura 4 - Curva analítica obtida no eletrodo impresso de ouro	27
Figura 5 - Pares ordenados da curva analítica e regressão linear do intervalo	28
Figura 6 - Voltamogramas obtidos no teste das amostras do ponto “Amostra 1”.....	30
Figura 7 - Voltamogramas obtidos no teste das amostras do ponto “Amostra 2”.....	30
Figura 8 - Voltamogramas obtidos no teste das amostras do ponto “Amostra 3”.....	31
Figura 9 - Voltamogramas obtidos no teste das amostras do ponto “Amostra 4”.....	31
Imagem 1 - Eletrodo impresso DropSens® (SPGE 220AT)	16
Imagem 2 – SPGE conectado ao potenciostato.....	16
Imagem 3 - Represamento correspondente ao ponto de coleta 1	22
Imagem 4 - Represamento correspondente ao ponto de coleta 2	22
Imagem 5 - Represamento correspondente ao ponto de coleta 3	22
Imagem 6 - Cultura de soja amostrada no ponto de coleta 4	23
Imagem 7 - Procedimento de lavagem superficial das amostras	23
Mapa 1 - Área de Estudo (<i>campus</i> Lagoa do Sino)	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do uso do solo do <i>campus</i> Lagoa do Sino	19
Tabela 2 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem	20

LISTA DE ABREVIATURAS

A	ampere
Ag	prata
AgCl	cloreto de prata
g	grama
GLI	glifosato
Hz	hertz
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
<i>I</i> _p	corrente no pico
KCl	cloreto de potássio
L	litro
mL	mililitro
mm	milímetro
mmol	milimol
mV	milivolt
nmol	nanomol
R ²	coeficiente de determinação
s	segundo
V	volt

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AT	Alta Temperatura
BT	Baixa Temperatura
BR	Britton-Robinson
CePE-GEO	Centro de Pesquisa e Extensão em Geotecnologias
CV	Voltametria Cíclica (do inglês, <i>Cyclic Voltammetry</i>)
DPR	Desvio Padrão Relativo
DPV	Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês, <i>Differential Pulse Voltammetry</i>)
GCE	Eletrodo de Carbono Vítreo (do inglês, <i>Glassy Carbon Electrode</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDH	Índice de Desenvolvimento Humano
LD	Limite de detecção
NEEDS	Núcleo de Estudos em Ecologia Espacial e Desenvolvimento Sustentável
SD	Desvio Padrão (do inglês, <i>Standard Deviation</i>)
SPGE	Eletrodo Impresso de Ouro (do inglês, <i>Screen Printed Gold Electrode</i>)
SWV	Voltametria de Onda Quadrada (do inglês, <i>Square Wave Voltammetry</i>)
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
a	amplitude de modulação
ΔE	incremento de potencial
μ	micro (10^{-6})
f	frequência
®	marca registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1	SENSORES ELETROQUÍMICOS	13
2.2	ELETRODOS IMPRESSOS	14
2.3	TRANSPORTE E POLUIÇÃO POR GLIFOSATO	14
3	OBJETIVOS	15
3.1	GERAIS	15
3.2	ESPECÍFICOS	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1	EXECUÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DO SENSOR.....	15
4.1.1	Materiais, Reagentes e Equipamentos	15
4.1.2	Preparo das Soluções	16
4.1.3	Pré-tratamento dos eletrodos	17
4.1.4	Estudo do Perfil Eletroquímico do Glifosato	17
4.1.5	Curva analítica	18
4.2	ÁREA DE ESTUDO	18
4.2.1	Localização e Caracterização	18
4.2.2	Processamento e Análise de Dados	19
4.2.3	Uso do Solo	19
4.2.4	Seleção dos Pontos de Amostragem	20
4.3	COLETA DE AMOSTRAS	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1	EXECUÇÃO DO SENSOR.....	23
5.1.1	Estudo do Perfil Eletroquímico do Glifosato.....	23
5.1.2	Curva Analítica	26
5.1.3	Teste de Amostras	29
	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande parte da sua economia baseada no setor agropecuário, sendo o segundo maior exportador de produtos provenientes desse setor (Pignati et al., 2017). Em função das extensas áreas destinadas à agricultura e do uso intensivo de herbicidas, pesticidas e fertilizantes, que colocam o país como o maior consumidor mundial de agrotóxicos, os problemas relacionados à poluição e contaminação de ecossistemas por esses compostos têm aumentado rapidamente, gerando enorme preocupação, além de graves problemas de saúde e ambientais (Fernandes et al., 2019).

Dentre as centenas de agrotóxicos utilizados no Brasil, o herbicida glifosato (N-(fosfometil)glicina) é o mais empregado, panorama similar ao observado no restante do mundo. A molécula do glifosato possui um mecanismo único de ação, e é a única capaz de inibir a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato sintase, que faz parte do processo metabólico de microrganismos e células vegetais, de modo que o herbicida é classificado como não-seletivo, afetando um amplo espectro de espécies (Duke; Powles, 2008).

Embora não tenha efeitos diretos nos animais e seja considerado toxicologicamente inofensivo, o glifosato possui efeitos gástricos e cutâneos irritantes em seres humanos, incluindo lesões oculares graves, além de ser classificado como provavelmente carcinogênico (Monsanto, 2018; Guyton et al., 2015).

Do ponto de vista ambiental, diversos estudos apontam a detecção do herbicida e dos metabólitos resultantes de sua degradação biológica em águas superficiais e subterrâneas, o que consiste em um significativo impacto ambiental, devido aos efeitos modificadores bioquímicos e de disfunção metabólica já observados na fauna aquática exposta ao agrotóxico (Fernandes et al., 2019; Moura et al., 2017). De acordo com Prezilius et al. (2022), alguns autores afirmam que a concentração de glifosato superior a 60 nmol L^{-1} já é representativa de altos riscos aos ambientes aquáticos, embora a regulamentação de países como Estados Unidos e China indique um limite (muito superior) de $700 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas potáveis (Zhang et al., 2017). No Brasil, o Ministério da Saúde regulamenta a concentração máxima de glifosato na água, somado ao seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), em $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, por meio da Portaria N° 888, de 4 de maio de 2021.

Sendo assim, a aplicação de técnicas analíticas para a detecção de glifosato em contextos ambientais é extremamente relevante, pois pode auxiliar no entendimento dos padrões espaciais que facilitam ou dificultam a contaminação dos recursos hídricos pelo herbicida, por exemplo, distância de aplicação dos corpos d'água, largura de vegetação ripária que impede o herbicida de chegar até a água, entre outros. Por conta disso, há um vasto número

de estudos na literatura que sugerem métodos para o desenvolvimento de sensores para o herbicida (Poorahong et al., 2015; Prezilius et al., 2022; Zhang et al., 2017), embora sejam escassos os trabalhos que têm um aprofundamento prático de monitoramento ambiental em paisagens agrícolas para avaliar o desempenho dos sensores em ecossistemas contaminados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

O desenvolvimento de sensores para detectar compostos em amostras ambientais envolve muitos detalhes para obtenção dos sinais do analito de interesse em função da sua presença. Nesse aspecto, os métodos eletroquímicos possuem vantagens pertinentes, pois a transferência de elétrons em reações de oxirredução serve como uma estratégia rápida para verificar a presença de um composto a partir das medidas de correntes na superfície de eletrodos, ressaltando-se a simplicidade de controle do potencial aplicado (Elgrishi et al., 2017; Sandford, et al. 2019).

Em contraste, a maioria dos métodos de detecção de glifosato, no caso, são realizados por técnicas de cromatografia e espectrometria, cujos procedimentos incluem, muitas vezes, o uso de grandes quantidades de reagentes, altos custos associados aos equipamentos, além da necessidade da coleta, armazenamento e transporte da amostra até o laboratório, fatores que despertam maiores interesses pelos métodos eletroquímicos em contextos ambientais (Prezilius et al., 2022).

Diversas estratégias podem ser adotadas para agregar sensibilidade e seletividade aos sensores eletroquímicos, destacando-se o ótimo desempenho ao se adicionar materiais nanoestruturados na superfície dos eletrodos, uma vez que possuem propriedades eletrocatalíticas e condutivas excelentes, além de aumentar a área superficial dos eletrodos, cujos efeitos são vantajosos na detecção de diversos compostos (Karthik et al., 2022). Além disso, ressalta-se que a possibilidade de se empregar diferentes técnicas voltamétricas e amperométricas permite avaliar estratégias para agregar sensibilidade e seletividade nas detecções particularmente em cada situação.

A voltametria cíclica (CV, do inglês, *Cyclic Voltammetry*), por exemplo, é uma técnica que consiste na varredura de uma faixa de potencial e monitoramento das correntes geradas, cuja aplicação é usual no estudo do perfil eletroquímico dos compostos e em diversos outros estudos de caracterização de materiais. Outras técnicas, como voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês, *Square-Wave Voltammetry*) e pulso diferencial (DPV, do inglês, *Differential-Pulse Voltammetry*), são amplamente utilizadas em estudos analíticos, devido ao efeito de

minimizarem as correntes capacitivas (que correspondem à carga envolvida na organização do eletrólito-suporte) e aumentarem o sinal das correntes Faradaicas (associadas ao consumo de espécies eletroativas na superfície do eletrodo), de modo que o desempenho da detecção de analitos se torna muito mais eficiente (Sandford, et al. 2019).

2.2 ELETRODOS IMPRESSOS

A versatilidade dos métodos eletroquímicos na detecção de compostos se estende ao fato de que as células eletroquímicas podem ser desenvolvidas em dispositivos miniaturizados, utilizando eletrodos impressos, por exemplo, que consistem no arranjo de superfícies de trabalho, referência e auxiliar em uma única pequena estrutura. Assim, a portabilidade e a necessidade de volumes muito pequenos de reagentes e amostras tornam o uso dos eletrodos impressos muito funcionais para análises *in loco*, sobretudo no contexto de amostras ambientais (Freitas et al., 2021).

No caso do glifosato, Zhang et al. (2017) demonstraram o desenvolvimento de um sensor utilizando eletrodos impressos com tinta de ouro a alta temperatura (SPGE-AT) modificados com polipirrol impresso molecularmente e atingiram um limite de detecção (LD) de $1,6 \text{ nmol L}^{-1}$ na faixa linear de $0,0295$ até $4,75 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, detectando o analito em amostras de água potável e alimentos. Prezilius et al. (2022) atingiram um LD de $0,668 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ na faixa de $1,0$ a $8,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodos impressos com tinta de ouro a baixa temperatura (SPGE-BT) sem nenhuma modificação para a detecção de glifosato em águas superficiais. Noori et al. (2018) realizaram a detecção de glifosato com SPGE-AT em amostras de águas potáveis e subterrâneas sem modificações ou tratamentos das amostras, atingindo um LD de $1,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ na faixa de 18 a $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

2.3 TRANSPORTE E POLUIÇÃO POR GLIFOSATO

A respeito da poluição de corpos hídricos pelo glifosato, é fundamental compreender as possibilidades de transporte do herbicida no meio. Uma vez que a absorção do composto pelas plantas ocorre de forma relativamente rápida, a probabilidade de ocorrência do seu transporte por meio da infiltração no solo, atingindo águas subterrâneas e corpos hídricos, é razoavelmente baixa (Duke; Powles, 2008).

Apesar de escassas as informações sobre o transporte do glifosato no meio ambiente, o fato de que o composto interage fortemente com as partículas do solo limita seu transporte por infiltração, o que torna mais provável que o herbicida seja carregado por meio da deriva pelo vento, ou pela chuva, quando ocorre escoamento superficial (Richard et al., 2012). Além disso,

outros fatores físicos e topográficos da bacia hidrográfica correspondente ao corpo hídrico em análise, como o uso e ocupação do solo, declividade, formato das sub-bacias e presença de mata ciliar nas Áreas de Preservação Permanente (APP) podem ser significativos no carreamento dos poluentes agrícolas, devido às características do escoamento superficial da água e a das correntes de vento serem bastante variáveis considerando esses fatores (Richard et al., 2012; Lupi et al., 2015).

Sendo assim, é possível indagar que em paisagens agrícolas onde o glifosato é pulverizado as maiores de concentrações do herbicida se encontram, inicialmente, na superfície das plantas, sobretudo quando não há chuva logo após a aplicação, embora uma parte do que é aplicado possa atingir corpos hídricos devido ao vento. Portanto, torna-se pertinente avaliar o desempenho dos sensores eletroquímicos em amostras representativas das superfícies das plantas, especialmente as localizadas próximas aos corpos hídricos, a fim de analisar sua provável contaminação.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Investigar a aplicação de sensores eletroquímicos para detectar e monitorar a poluição de ecossistemas aquáticos pelo herbicida glifosato em paisagens agrícolas.

3.1 ESPECÍFICOS

Selecionar e otimizar um método eletroanalítico simples para a detecção do herbicida glifosato em amostras de água utilizando eletrodos impressos de ouro;

Avaliar a presença de glifosato em amostras de água de paisagens agrícolas e a capacidade de detecção do sensor eletroquímico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EXECUÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DO SENSOR

4.1.1 Materiais, reagentes e equipamentos

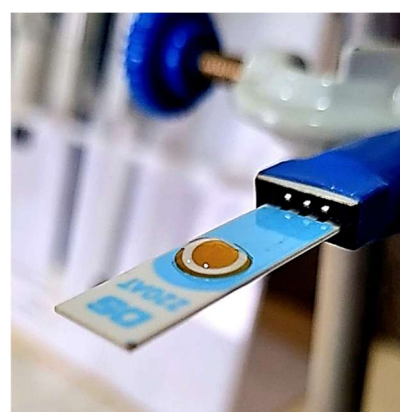
Foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada em todas as soluções, incluindo: ácido acético, acetato de sódio trihidratado, ácido bórico, ácido fosfórico e hidróxido de sódio para as soluções tampão de eletrólito-suporte, ácido sulfúrico para o pré-tratamento dos eletrodos, ácido nítrico 10% e álcool etílico 70% e o padrão analítico do glifosato, adquirido da Sigma-Aldrich®.

Para a realização das medidas eletroquímicas, foram empregados eletrodos impressos DropSens® modelo 220AT (SPGE, do inglês, *Screen-Printed Gold Electrode*), que contêm superfície de trabalho (4 mm de diâmetro) e auxiliar feitas de ouro e um pseudo-referência de prata (Imagem 1). As medidas são feitas no SPGE a partir da sua conexão, via cabos, ao potenciostato, cobrindo-se toda a superfície dos três eletrodos com a solução eletrolítica (Imagem 2).

Imagens 1 e 2: Eletrodo impresso DropSens® (SPGE 220AT) com estruturas identificadas e após conectado ao potenciostato com sua superfície coberta por solução.



Fonte: Metrohm-DropSens.com (adaptado), 2024.



Fonte: Autoria própria, 2023

Analogamente, foi usada uma célula eletroquímica convencional com eletrodo de trabalho feito de carbono vítreo (GCE, do inglês, *Glassy Carbon Electrode*), Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. Além disso, as medidas foram operadas e computadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 101 Metrohm®, a partir dos softwares NOVA 2.1.4 (Metrohm®) e OriginPro 2018.

4.1.2 Preparo das Soluções

Inicialmente foram preparadas soluções tampão Britton-Robinson (BR) (pH 6,0) e acetato de sódio (pH 5,0) utilizadas como eletrólito-suporte nos experimentos eletroquímicos.

A solução tampão BR foi preparada por meio da adição de 0,04 mol L⁻¹ dos ácidos acético, fosfórico e bórico em 100 mL de água, elevando-se o pH com adições de hidróxido de sódio a 0,2 mol L⁻¹, sob agitação magnética, até atingir pH 6,0. Já o tampão acetato de sódio foi preparado a partir da adição de 2:1 de soluções de acetato de sódio e ácido acético, respectivamente, ambas as soluções a 0,1 mol L⁻¹, para atingir o pH 5,0.

Além disso, uma solução de ácido sulfúrico foi preparada na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para ser utilizada nos procedimentos eletroquímicos de pré-tratamento dos SPGE e uma solução estoque de glifosato foi preparada com concentração de 25 mmol L^{-1} em água destilada e diluída em tampão acetato (pH 5,0) em diversas concentrações na faixa de $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

4.1.3 Pré-tratamento dos eletrodos

Os SPGE foram submetidos a um tratamento eletroquímico com ácido sulfúrico antes das medidas com o analito, tendo em vista sua indicação para limpeza, ativação e padronização das superfícies de ouro, conforme aponta (Lee et al., 2023). O tratamento consistiu em realizar varreduras de voltametria cíclica na faixa de 0 a 1,8 V a 200 mV s^{-1} por dois ciclos, utilizando H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito-suporte.

No caso dos eletrodos convencionais de carbono vítreo, realizou-se um polimento das superfícies com solução de alumina $0,1 \text{ } \mu\text{m}$, seguido de um banho de ultrassom com água destilada.

4.1.4 Estudo do perfil eletroquímico do glifosato

Os primeiros experimentos de avaliação do comportamento eletroquímico do glifosato foram realizados utilizando a célula eletroquímica convencional e o GCE como eletrodo de trabalho, de forma a investigar o perfil de oxidação do herbicida via CV. Para tanto, foram selecionadas a faixa de potencial de 0 a 1,2 V, e a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , bem como solução tampão BR (pH 6,0) como eletrólito-suporte. Assim, foram realizadas varreduras em presença do tampão BR sem a presença do analito e após adição de 1 mmol L^{-1} de glifosato.

Na sequência dos procedimentos com o GCE, o perfil eletroquímico do glifosato foi estudado via CV nos SPGE. As medidas eletroquímicas foram realizadas por meio da deposição de um volume ($100 \text{ } \mu\text{L}$) de eletrólito-suporte cobrindo a superfície dos três eletrodos do SPGE. É válido ressaltar que a adição do glifosato no eletrólito-suporte foi feita em solução separada, de modo que as medidas foram realizadas substituindo-se o volume depositado na superfície do SPGE pelo mesmo volume de eletrólito-suporte com o glifosato adicionado.

As voltametrias foram feitas com tampão acetato (pH 5,0) na faixa de potencial de 0,4 a 1,1 V a 50 mV s^{-1} , adicionando-se $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ do analito, tal como realizado por Prezilius et al. (2022). Além disso, a técnica de SWV também foi aplicada nos SPGE para avaliar de forma mais sensível o sinal de corrente anódica do herbicida. Os parâmetros da técnica, como frequência (f), amplitude de modulação (a) e incremento de potencial (ΔE) também foram

selecionados próximos aos utilizados por Prezilius et al. (2022), a saber: $f = 5$ Hz; $a = 15$ mV e $\Delta E = 7$ mV, e janela de potencial de 0,5 a 1,0 V.

4.1.5 Curva analítica

Após o estudo do perfil eletroquímico do herbicida por meio das técnicas de CV e SWV, realizou-se uma breve otimização dos parâmetros em SWV em busca de maior sensibilidade aos sinais do analito, de modo que a janela de potencial foi reduzida para 0,5 a 1,0 V e os demais parâmetros foram otimizados para: $f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV.

Dessa maneira, realizou-se uma curva analítica dos sinais de corrente variando-se a concentração de glifosato de 0,1 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, de modo a registrar os pares ordenados dos picos de corrente em função das respectivas concentrações, a fim de avaliar uma faixa de trabalho linear para a determinação das concentrações do analito a partir dos sinais obtidos.

Além disso, o estudo de repetibilidade intra-dia foi feito pela repetição de seis medidas em um eletrodo SPGE com a concentração de 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ glifosato, calculando-se o desvio padrão relativo (DPR) entre as leituras.

4.2 ÁREA DE ESTUDO

4.2.1 Localização e caracterização

O presente trabalho teve como área de estudo o *campus* Lagoa do Sino da Universidade Federal de São Carlos, localizado no município de Buri (SP), uma fazenda altamente produtiva de milho, soja e trigo com aproximadamente 640 hectares. O *campus* está localizado na bacia hidrográfica do Alto do Paranapanema (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos UGRHI 14) no sudoeste do Estado de São Paulo, uma bacia marcada pela intensa atividade agrícola devido à disponibilidade de recursos hídricos e à qualidade do solo da região (Cremasco; Toledo, 2019). O clima na bacia é considerado temperado úmido e a vegetação é composta por remanescentes de Mata Atlântica e Cerrado, destacando um dos maiores índices de preservação de vegetação nativa do Estado em razão das unidades de conservação existentes no sul da bacia. A respeito de aspectos sociais, grande parte dos municípios apresentam IDH baixo e a economia é baseada na agricultura familiar (Cravo, 2018).

4.2.2 Processamento e Análise de Dados

O processamento das informações georreferenciadas acerca da área de estudo foi feito utilizando o software QGIS 3.16. Para tanto, foram importados os arquivos vetoriais no formato shapefile (.shp) do limite do Estado de São Paulo da base de dados do Instituto Brasileiro de

Geografia e Estatística (IBGE) e o limite da Bacia do Alto do Paranapanema da base de dados do Núcleo de Estudos em Ecologia Espacial e Desenvolvimento Sustentável (NEEDS) da UFSCar.

A classificação do uso do solo no *campus* Lagoa do Sino foi realizada pelo Centro de Pesquisa e Extensão em Geotecnologias (CePE-GEO) da UFSCar, a partir de um levantamento feito por uma aeronave remotamente pilotada no ano de 2019.

Ademais, foi utilizado o aplicativo “Avenza Maps” para registrar os pontos georreferenciados de coleta das amostras na área de estudo.

4.2.3 Uso do solo

O mapeamento da área de estudo foi feito a partir de um aerolevanteamento, identificando os diferentes tipos de uso e cobertura do solo. Tal levantamento possui uma precisão de detalhes bastante acentuada, de maneira que a classificação completa contém diversos tipos de uso do solo, incluindo agricultura irrigada, agricultura de sequeiro (produção que não é irrigada), fragmentos florestais, campos úmidos, represamentos, pastos e outros usos, sendo que este último foi adaptado pelo agrupamento de várias outras classes, como áreas construídas, pátios, estradas, áreas sem uso definido, entre outras.

A classificação do uso do solo foi feita para avaliar as condições da área de estudo, com respeito à vulnerabilidade de deriva e poluição dos represamentos do *campus* pelo glifosato. As áreas (em hectares) das diferentes classificações de uso do solo foram dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação do uso do solo do *campus* Lagoa do Sino.

Uso do solo	Área (Ha)
Agricultura irrigada	192,55
Agricultura de sequeiro	177,99
Fragmentos florestais	46,50
Campo úmido	97,81
Represamento	16,62
Pasto	33,98
Outros usos	74,35
Total:	639,8

Fonte: Autoria própria, 2023.

4.2.4 Seleção dos pontos de amostragem

A partir da classificação do uso do solo e da avaliação das áreas de produção agrícola, foram selecionados, de forma autônoma, os pontos de coleta de amostras de água para testar a presença do glifosato com o sensor eletroquímico desenvolvido. Nesse sentido, aplicou-se o próprio protocolo de estabelecer pontos de amostragem nos represamentos próximos às culturas agrícolas onde ocorreu a pulverização do herbicida pelas máquinas da fazenda do *campus* Lagoa do Sino. Uma vez que as pulverizações estavam sendo executadas pelos funcionários na agricultura de sequeiro do lado leste do *campus*, definiu-se três pontos de coleta nos três diferentes represamentos cercados por estas áreas de sequeiro onde o herbicida foi pulverizado (Amostras 1, 2 e 3), de maneira a investigar a ocorrência de deriva do defensivo pelo vento até os corpos hídricos.

Além disso, um quarto ponto de amostragem (Amostra 4) foi estabelecido no limite do plantio em relação ao represamento em uma das áreas de sequeiro, de modo que a amostra coletada foi um conjunto de indivíduos da cultura de soja para avaliar a presença do herbicida na superfície das plantas.

A definição de tal ponto de amostragem foi feita para ter como comparação amostras com concentrações de glifosato provavelmente muito superiores àquelas coletadas nos represamentos, tendo em vista a diluição do composto nos corpos hídricos em concentrações muito menores, de modo a avaliar o desempenho do sensor eletroquímico na situação de amostras com possíveis sinais maiores de oxidação do analito.

As localizações dos quatro pontos de coleta, em coordenadas geográficas de latitude e longitude (graus decimais), foram apresentadas na Tabela 2:

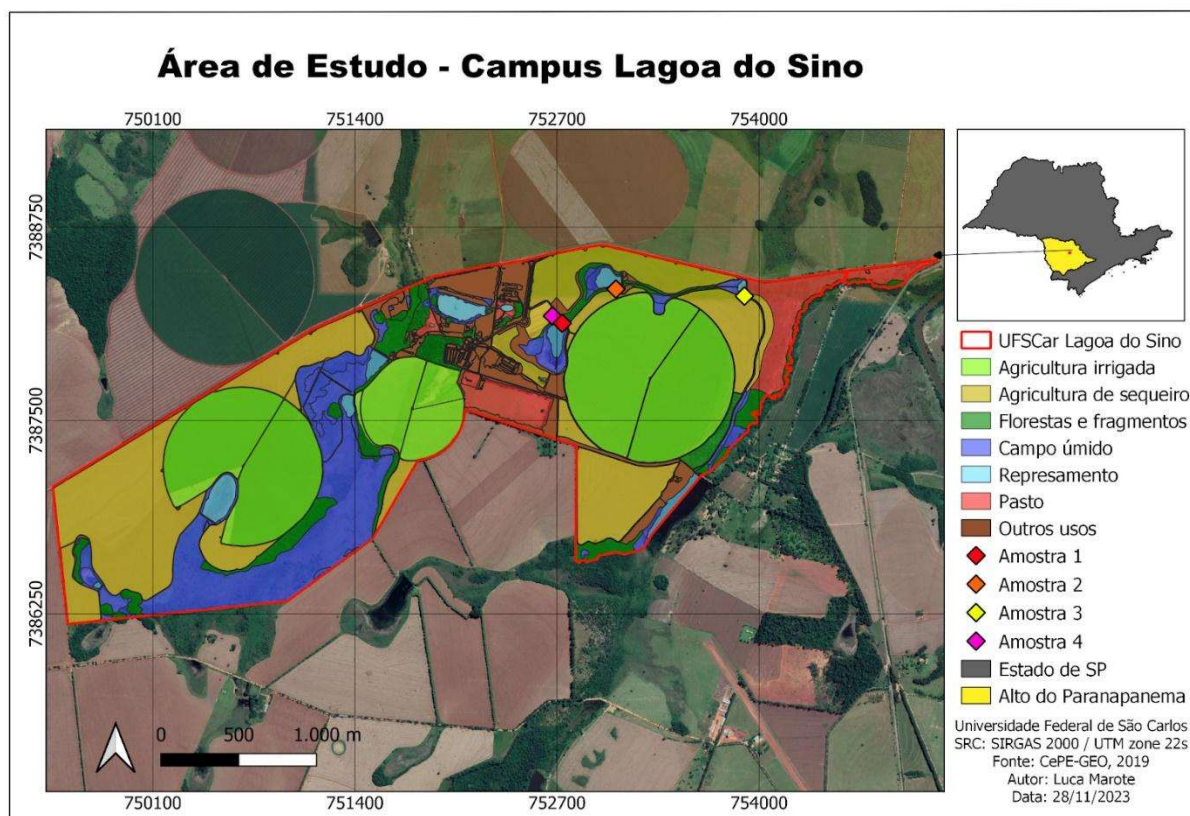
Tabela 2: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem.

Local	Coordenadas (latitude, longitude)
Amostra 1	-23° 35' 51.56", -48° 31' 24.04"
Amostra 2	-23° 35' 44.18", -48° 31' 12.00"
Amostra 3	-23° 35' 45.19", -48° 30' 42.84"
Amostra 4	-23° 35' 50.06", -48° 31' 26.30"

Fonte: Autoria própria, 2023.

Para uma melhor visualização das informações correspondentes ao uso e ocupação do solo e dos pontos de amostragem estabelecidos, elaborou-se o mapa da área de estudo (Mapa 1):

Mapa 1: Caracterização da área de estudo.



Fonte: Autoria própria, 2023.

4.3 Coleta de amostras

Após a definição dos pontos de amostragem, a etapa de coleta das amostras foi realizada de forma a analisar a ocorrência do herbicida antes (T_0) e depois da sua aplicação (T_1), cuja pulverização ocorreu no dia 08 de novembro de 2023 nos sequeiros do lado leste da área de estudo. Sendo assim, as amostras foram coletadas nos quatro pontos, primeiramente, no dia anterior à pulverização (07 de novembro de 2023) e logo após sua aplicação (08 de novembro de 2023), totalizando oito amostras (seis amostras de água dos represamentos e duas amostras de conjuntos de indivíduos da cultura de soja).

No caso das amostras de plantas, realizou-se o mesmo procedimento em ambas as coletas. Foram extraídos 5 indivíduos da cultura de soja (ainda em fase jovem) no local indicado por “Amostra 4” no Mapa 1 e levados ao laboratório imediatamente, realizando uma única lavagem da superfície das folhas com um volume aproximado de 250 mL de água destilada dentro de um béquer de diâmetro largo (1000 mL). Dessa forma, o procedimento foi feito igualmente nos dois dias de coleta, antes e depois da pulverização do agrotóxico.

As coletas de água nos represamentos foram feitas em frascos de vidro de 250 mL,

preenchendo o volume completo dos recipientes e inserindo-os em um ambiente refrigerado a 4°C (caixa de isopor com gelo) imediatamente após as coletas.

Os frascos utilizados foram submetidos a um processo de limpeza e descontaminação antes das coletas. Primeiramente, foram lavados com detergente e água, em seguida, foram limpos com ácido nítrico 10% e em seguida com água destilada, além de um enxágue com álcool etílico 70%, levando-os, por fim, a um processo de secagem na estufa a 120°C por 1 hora. Além disso, ressalta-se que todas as amostras foram filtradas por gravidade através de filtros analíticos de papel e funil antes de serem armazenadas na geladeira a 4°C.

As Imagens 3, 4 e 5 correspondem aos três represamentos nos locais de amostragem do *campus* Lagoa do Sino. As amostras coletadas nestes pontos foram recolhidas junto às margens dos represamentos na profundidade de, aproximadamente, 10 cm abaixo da superfície, repetindo-se tal protocolo para todas as amostras de represamentos. A Imagem 6 corresponde à cultura de soja no ponto de Amostra 4 no Mapa 1 e a Imagem 7 ao procedimento de lavagem das amostras de plantas.

Imagens 3, 4 e 5: Represamentos correspondentes aos pontos de coleta de amostras.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Imagens 6 e 7: Cultura de soja e procedimento de lavagem superficial das amostras.



Fonte: Autoria própria, 2023.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXECUÇÃO DO SENSOR

5.1.1 Estudo do Perfil Eletroquímico do Glifosato

Os resultados provenientes dos primeiros testes eletroquímicos foram obtidos empregando-se a célula eletroquímica convencional com o propósito de avaliar o perfil de oxirredução do glifosato (GLI). Utilizando GCEs, as medidas de CV foram obtidas em presença de tampão BR (pH 6,0) como eletrólito suporte e após adição de 1 mmol L^{-1} de GLI (Figura 1). Tal eletrólito foi selecionado, uma vez que na literatura encontra-se seu uso para a obtenção do sinal eletroquímico do glifosato, ressaltando-se que o pH 6,0 apresentou o melhor sinal dentro da faixa de pH de 5,0 a 7,0 (resultados não apresentados) (Zhang et al., 2018).

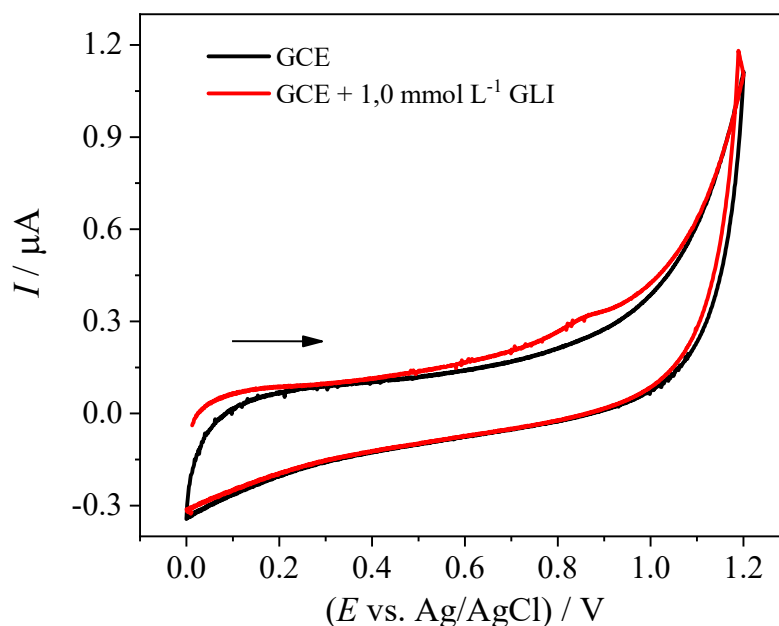


Figura 1: Voltamogramas cíclicos obtidos na janela de potencial de 0,0 a 1,2 V (empregando-se velocidade de varredura de potencial de 50 mV s^{-1}) para o GCE na ausência (linha preta) e presença de glifosato a 1 mmol L^{-1} (linha vermelha), em meio de tampão BR (pH 6,0) como eletrólito suporte.

Foi possível observar que a presença do herbicida resultou em um sinal discreto de corrente anódica no potencial de 0,80 V associado, provavelmente, ao processo de oxidação irreversível do GLI, em conformidade com outros estudos encontrados na literatura (Noori et al., 2018; Prezilius et al., 2022).

Analogamente aos estudos realizados com o GCE, o estudo do comportamento eletroquímico do GLI foi também avaliado no SPGE, inicialmente, via CV. Assim, definiu-se uma janela de potencial de 0,4 a 1,1 V, utilizando como eletrólito suporte o tampão acetato de sódio (pH 5,0), tal como demonstrado por Prezilius et al. (2022), de modo a realizar as medidas antes a após a adição de GLI $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos (Figura 2) demonstraram que a adição do analito resultou em um aumento significativo das correntes de fundo anódicas e catódicas, além de um sinal brando de corrente de oxidação na região de potencial de 0,80 V atribuído ao processo de oxidação do herbicida, tal como obtido no mesmo potencial quando utilizado o GCE.

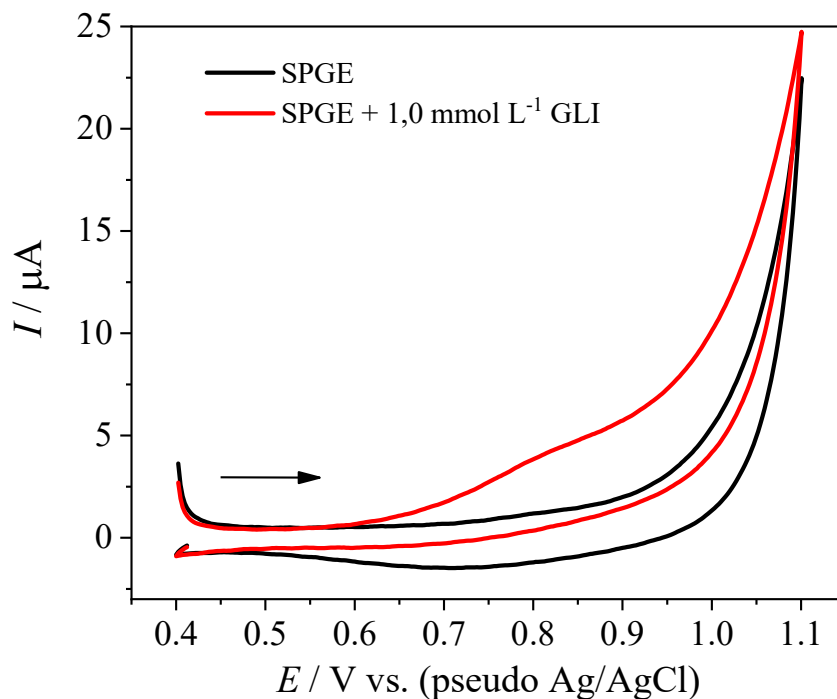


Figura 2: Voltamogramas cíclicos obtidos na janela de potencial de 0,4 a 1,1 V (empregando-se velocidade de varredura de potencial de 50 mV s^{-1}) para o SPGE na ausência (linha preta) e presença de glifosato a 1 mmol L^{-1} (linha vermelha), em meio de tampão acetato (pH 5,0) como eletrólito suporte.

Além dos estudos empregando-se CV, a técnica de SWV também foi aplicada nos SPGE na faixa de potencial de 0,5 a 1,0 V utilizando parâmetros, inicialmente, arbitrários, mas próximos aos empregados por Prezilius et al. (2022), sendo estes $f = 5 \text{ Hz}$; $a = 15 \text{ mV}$ e $\Delta E = 7 \text{ mV}$, em presença de GLI $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, a fim de avaliar mais precisamente a corrente de oxidação do analito em estudo e minimizar as correntes de fundo. A partir disso, os resultados obtidos (Figura 3) indicaram um sinal de oxidação muito bem definido pelo pico de corrente em 0,80 V em relação à medida na ausência de GLI, confirmando a eficiência do método com SPGE para adquirir o sinal do herbicida com a técnica SWV.

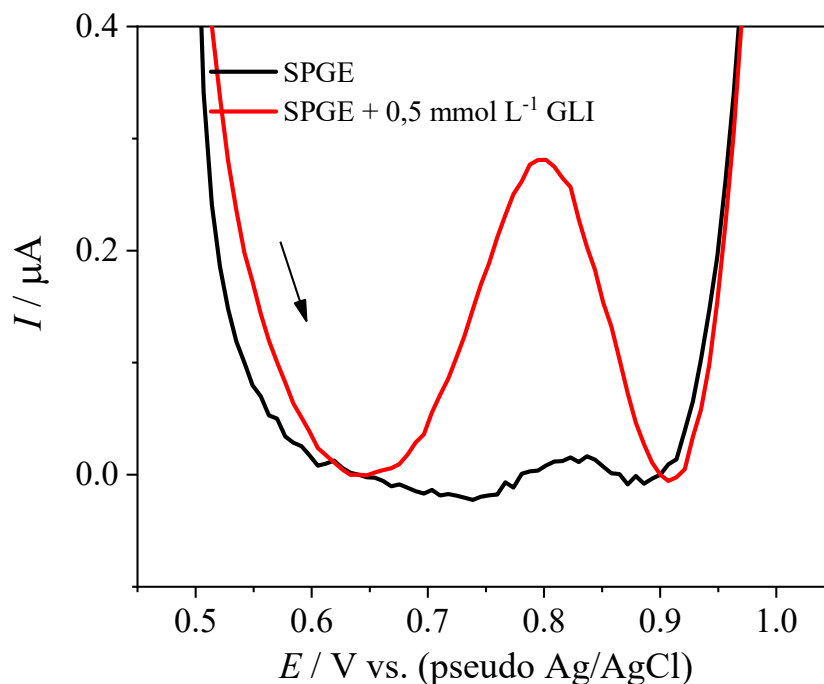


Figura 3: Voltamogramas de onda quadrada obtidos na janela de potencial de 0,5 a 1,0 V (empregando-se os parâmetros $f = 5$ Hz; $a = 15$ mV e $\Delta E = 7$ mV) no SPGE na ausência (linha preta) e presença de glifosato a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha vermelha), em meio de tampão acetato (pH 5,0) como eletrólito suporte.

5.1.2 Curva analítica e repetibilidade

Após realizada a avaliação do comportamento eletroquímico do GLI nas condições supracitadas, foi elaborada uma curva analítica, via SWV, por meio da variação da concentração de glifosato de $0,1$ a $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando os parâmetros brevemente otimizados: $f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV. Foram obtidos voltamogramas com sinais de oxidação bem definidos no potencial de $0,80$ V, além de uma grande variação de corrente em relação à medida somente com o tampão acetato, representada por “Branco” (Figura 4).

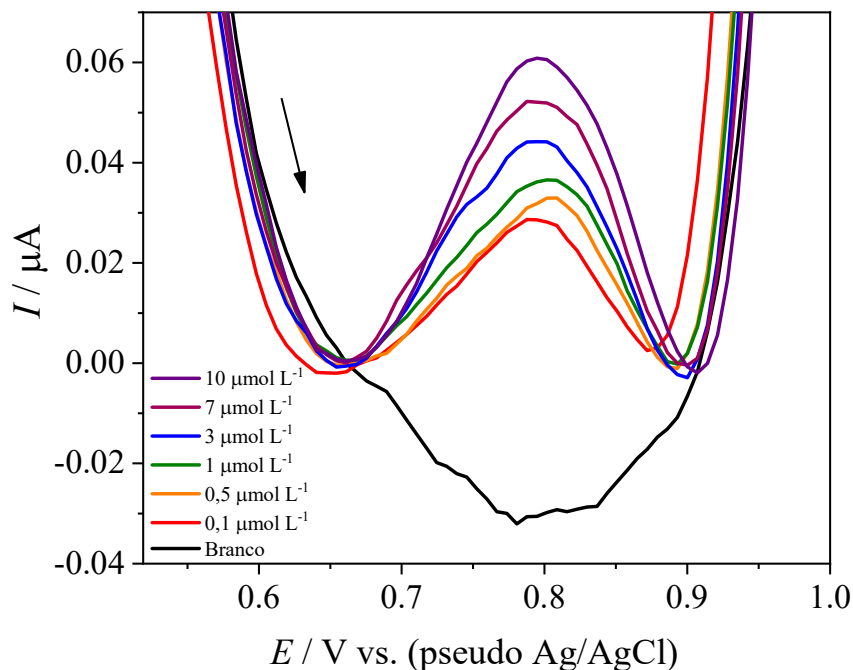


Figura 4: Curva analítica referente aos voltamogramas de onda quadrada obtidos na janela de potencial de 0,5 a 1,0 V (empregando-se os parâmetros $f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV) no SPGE variando a concentração de GLI de 0,1 a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, em meio de tampão acetato (pH 5,0) como eletrólito suporte.

Assim, uma vez analisados os valores de corrente nos picos de oxidação em função da concentração do herbicida, ressaltando a subtração da corrente de fundo, os valores plotados (Figura 5) indicaram duas faixas de trabalho, sendo a primeira completamente ajustada entre 0,1 a $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, considerando o valor do coeficiente de determinação (R^2) da regressão linear igual a 1,000, e a segunda entre 1,0 a $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ com R^2 igual a 0,986. As equações correspondentes às retas ajustadas da primeira e segunda faixa lineares foram utilizadas na determinação do limite de detecção (LD) do sensor e nos testes de amostras para a detecção do herbicida, respectivamente, sendo estas: $I_p = 5,868(10^{-8}) + 8,221(10^{-9}) [\text{GLI}]$ e $I_p = 6,539(10^{-8}) + 2,624(10^{-9}) [\text{GLI}]$, cujos termos I_p e $[\text{GLI}]$ correspondem ao valor de corrente no pico de oxidação (em μA) e à concentração de glifosato (em $\mu\text{mol L}^{-1}$), respectivamente

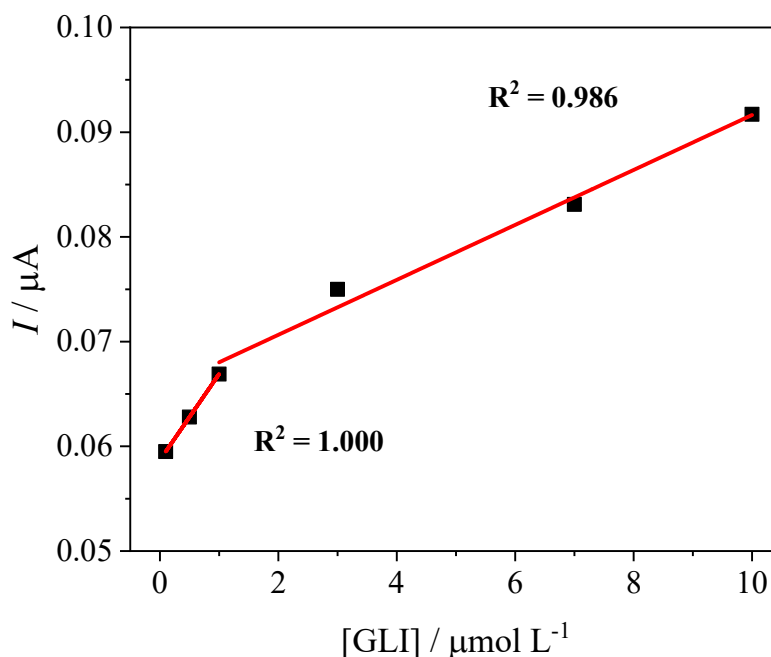


Figura 5: Pares ordenados dos deltas de corrente nos picos de oxidação em função da concentração do analito e regressão linear ajustada.

A partir da equação da primeira faixa linear da curva analítica, foi possível calcular o limite de detecção (LD) do sensor por meio da consideração $LD = (3 \times SD_{\text{branco}}) / m$, em que SD_{branco} equivale ao desvio padrão das medidas do branco em triplicata e m equivale à sensibilidade (inclinação) da curva analítica. Dessa maneira, o valor de LD determinado foi $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$.

O valor determinado para o LD é intermediário se comparado a outros trabalhos referentes à detecção de glifosato, sendo inferior aos estudos de Noori et al. (2018) e Prezilius et al. (2022), que utilizaram SPGEs sem modificação e atingiram $1,6$ e $0,668 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, mas superior aos estudos de Zhang et al. (2018) e Poorahong et al. (2015), que utilizaram eletrodos modificados com polímero molecularmente impresso e nanofios de cobre e alcançaram, respectivamente, $0,0016$ e $0,010 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que demonstra que a modificação de eletrodos é bastante eficiente no aumento de sinal do analito, embora envolva procedimentos mais longos e laboriosos.

É notório salientar que o LD obtido alcança concentrações inferiores ao limite estabelecido pela portaria N° 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde do Ministério da Saúde sobre a presença de glifosato em águas potáveis equivalente a $500 \mu\text{g L}^{-1}$, ou $2,96 \mu\text{mol L}^{-1}$, (Prezilius et al., 2022), o que demonstra a aplicabilidade do sensor para avaliar a conformidade de amostras de água perante a legislação brasileira.

O estudo de repetibilidade intra-dia foi feito pela repetição de seis medidas em um mesmo SPGE com a concentração de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ glifosato, demonstrando um desvio padrão relativo (DPR) de 7,67% entre as leituras. É possível avaliar que a repetibilidade do sensor se mostrou eficiente, tendo em vista que o valor do DPR é inferior a 10%, embora as medidas tenham apresentado uma variabilidade significativa dentro da faixa linear da curva analítica, permitindo avaliar a diminuição da corrente ao longo das seis medidas. Tal efeito pode ser atribuído à ocorrência de envenenamento ou adsorção do analito na superfície do SPGE, uma vez que os sinais de corrente apresentam certa diminuição ao longo das repetições, o que também pode estar associado à mudança de faixa linear da curva analítica justamente entre as décadas de concentração.

5.1.3 Teste de amostras

As amostras coletadas foram testadas conforme descrito previamente na Seção 4, utilizando o mesmo protocolo de SWV da curva analítica, de modo a investigar a ocorrência de glifosato nas amostras.

A partir da plotagem conjunta das medidas das amostras coletadas em cada ponto, antes e após a pulverização do GLI, foi possível analisar a ocorrência de um pequeno acréscimo de corrente justamente na região do potencial de oxidação do herbicida (0,80 V) nas amostras de água dos represamentos, sobretudo na amostra do local 3, tendo em vistas que as amostras dos locais 1 e 2 assemelharam-se mais ao acréscimo de corrente de fundo

Embora o acréscimo de corrente não tenha sido definido como um pico, o fato de as amostras apresentarem tais aumentos de corrente exatamente no potencial de oxidação do GLI (sobretudo a amostra do local 3) sugere a possibilidade de deriva do herbicida até os corpos hídricos, tendo em vista que as amostras foram coletadas em um intervalo de 24h e a aplicação nos sequeiros foi o único fator conhecido capaz de alterar a composição das amostras.

Além disso, foi possível observar que as medidas das amostras dos represamentos indicaram correntes ligeiramente inferiores à obtida na leitura em branco da curva analítica (Figuras 6, 7 e 8), o que pode ser explicado pelo efeito de matriz da água coletada nos represamentos, resultando em diferenças na força iônica do tampão acetato ou pela presença de outros compostos que ocasionam bloqueios na transferência de elétrons através da superfície dos SPGE. Esse fator descarta a possibilidade de quantificação do analito nas amostras dos represamentos, devido à corrente estar muito abaixo da faixa linear calculada pela curva analítica, apesar de ter sido registrado um aumento de sinal no potencial de oxidação do GLI das amostras após a aplicação do herbicida nos sequeiros.

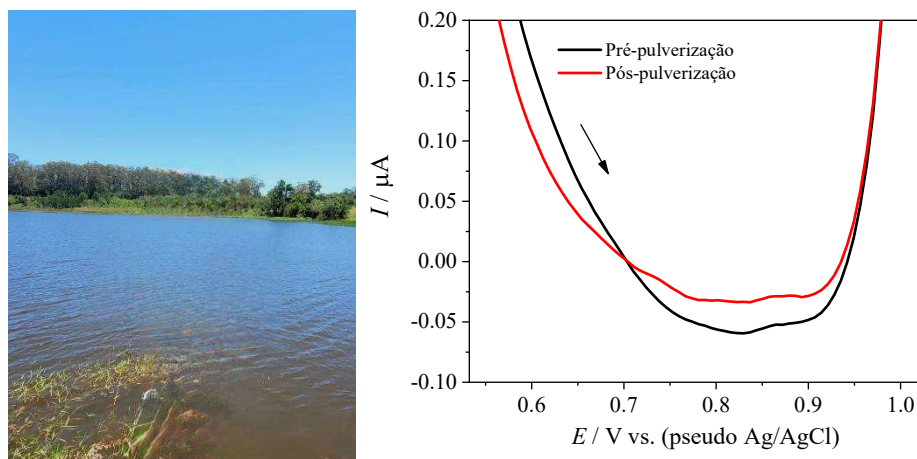


Figura 6: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no SPGE de 0,5 a 1,0 V ($f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV) a partir do teste das amostras no local 1, antes (linha preta) e depois da aplicação do herbicida (linha vermelha), em meio de tampão acetato (pH 5,0) como eletrólito suporte. A imagem à esquerda ilustra o represamento correspondente às amostras testadas no local 1.

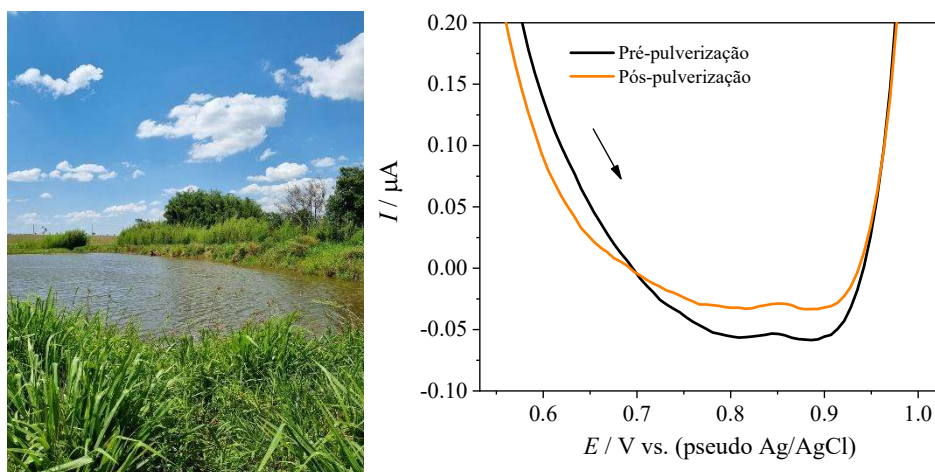


Figura 7: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no SPGE de 0,5 a 1,0 V ($f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV) a partir do teste das amostras no local 2, antes (linha preta) e depois da aplicação do herbicida (linha laranja), em meio de tampão acetato (pH 5,0) como eletrólito suporte. A imagem à esquerda ilustra o represamento correspondente às amostras testadas no local 2.

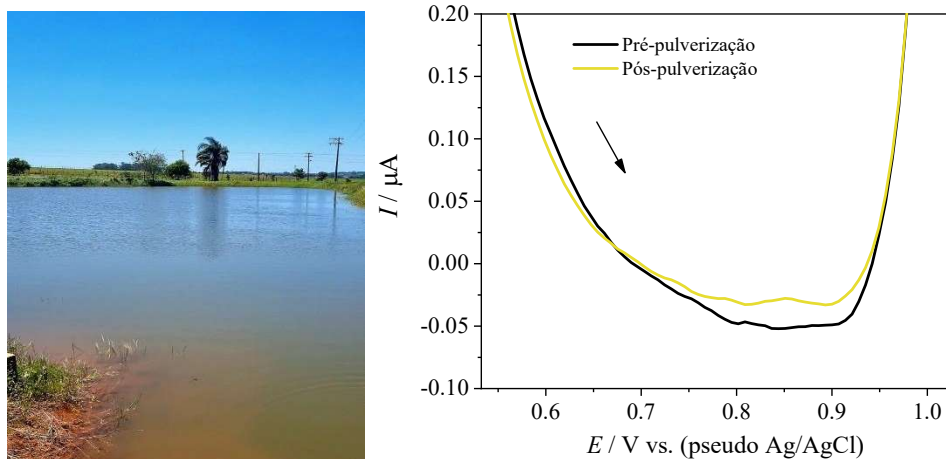


Figura 8: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no SPGE de 0,5 a 1,0 V ($f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV) a partir do teste das amostras no local 3, antes (linha preta) e depois da aplicação do herbicida (linha amarela), em meio de tampão acetato (pH 5,0) como eletrólito suporte. A imagem à esquerda ilustra o represamento correspondente às amostras testadas no local 3.

A respeito das amostras referentes à lavagem da superfície das plantas, os resultados obtidos evidenciaram um significativo sinal de corrente equivalente a oxidação do GLI na amostra coletada após a pulverização (Figura 9), o que representa claramente a presença do analito nesse caso. Diferentemente das amostras dos represamentos, a leitura referente ao pós-pulverização na “Amostra 4” demonstrou um sinal suficiente para ser quantificado por meio da equação da curva analítica.

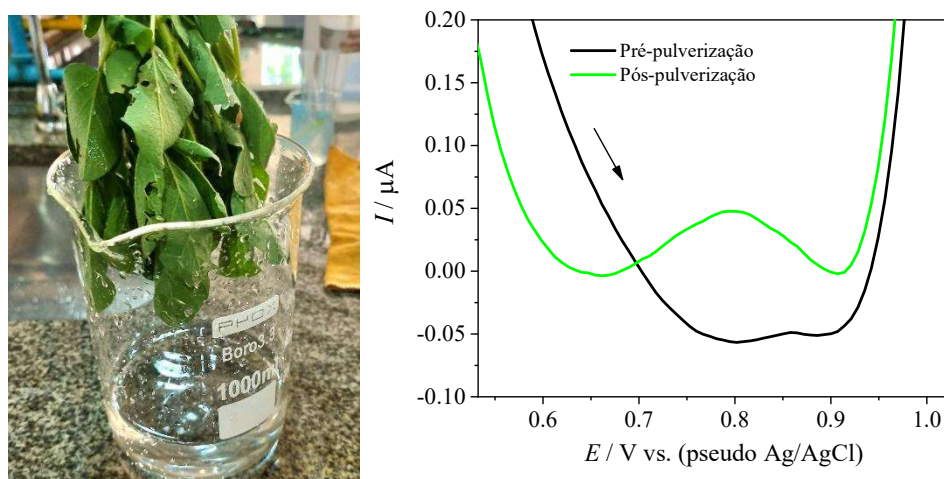


Figura 9: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no SPGE de 0,5 a 1,0 V ($f = 10$ Hz; $a = 10$ mV e $\Delta E = 7$ mV) a partir do teste das amostras da superfície das plantas, antes (linha preta) e depois da aplicação do herbicida (linha verde). A imagem à esquerda ilustra o procedimento de lavagem dos indivíduos da cultura de soja correspondentes às amostras testadas.

Para tanto, substituiu-se a corrente do pico de oxidação na equação da reta da segunda faixa linear, resultando em uma concentração de $4,878 \mu\text{mol L}^{-1}$. Entretanto, considerando que a amostra foi diluída na proporção de 1:10 no tampão acetato, a concentração real da amostra equivale a 10 vezes o valor calculado pela curva, totalizando $48,78 \mu\text{mol L}^{-1}$. Ao comparar tal resultado com o valor determinado pelo teste de amostra de água superficial dos autores Prezilius et al. (2022), correspondente a $0,72 \mu\text{mol L}^{-1}$, avalia-se que a concentração determinada no presente estudo é bastante elevada, devido à diluição do herbicida ser muito inferior na lavagem das plantas em relação à poluição de rios ou lagos, cujos grandes volumes de água tornam as concentrações dos poluentes baixas.

CONCLUSÕES

A partir da pesquisa realizada, foi possível constatar o potencial de aplicação de um sensor eletroquímico de baixo custo e miniaturizado para detectar o herbicida glifosato em amostras ambientais de água, atingindo o objetivo de investigar a contaminação de corpos hídricos no *campus* Lagoa do Sino da UFSCar, a partir do teste de amostras coletadas em represamentos próximos às áreas de aplicação do defensivo.

Os resultados obtidos nos procedimentos de caracterização eletroquímica foram correspondentes a outros trabalhos encontrados na literatura, devido à correspondência do potencial de oxidação do herbicida na região de $0,80 \text{ V}$ (Noori et al., 2018; Prezilius et al., 2022). Assim, foi possível elaborar curvas analíticas de calibração com limite de detecção de $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que demonstra a capacidade do sensor de avaliar a conformidade de amostras de água perante o limite estabelecido pelo Ministério da Saúde em águas potáveis ($2,96 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Além disso, os testes das amostras dos represamentos de água apresentaram indicativos de acréscimos de corrente no potencial de oxidação do analito, sobretudo no represamento do local 3, comparando as medidas antes e após a pulverização, permitindo observar que houve a possibilidade de contaminação dos corpos hídricos pela deriva do glifosato aplicado nas áreas de agricultura de sequeiro, embora tal afirmativa não possa ser comprovada definitivamente com somente a corrente obtida no sensor eletroquímico, além desta ter sido inferior à curva analítica, o que impediu qualquer quantificação do herbicida nas amostras dos represamentos.

Entretanto, a amostra de água referente à lavagem da superfície das folhas resultou em um sinal analítico bem definido e com uma corrente alta o suficiente para quantificar $48,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ de glifosato, o que representa uma concentração cerca de 16 vezes superior ao limite

estabelecido pelo Ministério da Saúde, atestando a eficiência do sensor eletroquímico em análises de amostras reais e a aplicabilidade das suas medidas em situações de monitoramento da aplicação do herbicida.

REFERÊNCIAS

COUPE, R. H. et al. **Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins**, 68(1), 16–30 (2012). Disponível em: doi:10.1002/ps.2212. Acesso em: 15 de julho. 2023.

CRAVO, A. P. B. **Dos Impactos à Conservação da Fauna: a implantação do campus Lagoa do Sino e a incidência de atropelamentos de animais silvestres**. 2018. 68. Dissertação de Mestrado. UFSCar. São Carlos, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9995>. Acesso em 28 de novembro. 2023.

CREMASCO, C. R.; TOLEDO, A. M. A. **Diagnóstico do Uso da Terra em Áreas de Preservação Permanente no Campus Lagoa do Sino/UFSCar**. Anais do evento, p. 141, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Viviana-Soto-Barrera/publication/346408679_Anais_jornadaaga2018/links/5fc063af92851c933f64d143/Anais-jornadaaga2018.pdf#page=141. Acesso em 28 de novembro. 2023.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B. **Glyphosate: a once-in-a-century herbicide**. Pest Manag Sci. 2008;64(4):319–25. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ps.1518>. Acesso em 10 de junho. 2023.

ELGRISHI, N. et al., **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry**. Journal of Chemical Education, 2017. 95(2): p. 197-206. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. Acesso em: 15 de julho. 2023.

FERNANDES, G. et al. **Indiscriminate use of glyphosate impregnates river epilithic biofilms in southern Brazil**. Science of The Total Environment, 651(), 1377–1387. 2019. Disponível em: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.292. Acesso em: 10 de junho. 2023.

FREITAS, R. C. et al. **Electrochemical determination of melatonin using disposable self-adhesive inked paper electrode**. Journal of Electrochemical Chemistry, 897 (2021) 115550. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-electroanalytical-chemistry/vol/897/suppl/C>. Acesso em: 10 de junho. 2023.

GUYTON, K. Z. et al. **Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate**. The Lancet Oncology, 16(5), 490–491. 2015. Disponível em: 10.1016/S1470-2045(15)70134-8. Acesso em: 10 de junho. 2023.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15774-malhas.html>. Acesso em 28 de novembro. 2023.

KARTHIK, V. et al. **Recent advances in electrochemical sensor developments for detecting emerging pollutant in water environment.** *Chemosphere* 304 (2022) 135331. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135331>. Acesso em: 30 de novembro. 2023.

LEE, J. et al. **Regenerative Strategy of Gold Electrodes for Long-Term Reuse of Electrochemical Biosensors.** *ACS Omega* 2023, 8, 1, 1389–1400. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06851>. Acesso em: 25 de outubro. 2023.

LUPI, L. **Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina.** *Science of The Total Environment*, 536, 687–694 (2015). Disponível em: [doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.090](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.090). Acesso em: 10 de junho. 2023.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria Nº 888, de 4 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html. Acesso em: 8 de dezembro. 2023.

MONSANTO. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - Glifosato.** 2018. Disponível em: http://www.roundup.com.br/videos/pdf/glifosate_tec/roundup-glifosate-tecnico-monsanto-fspq.pdf. Acesso em: 10 de junho. 2023.

MOURA, F. R. et al. **Effects of glyphosate-based herbicide on pintado da Amazonia: Hematology, histological aspects, metabolic parameters and genotoxic potential.** *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 56, 241–248 (2017). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.09.019>. Acesso em: 10 de junho. 2023.

NOORI, J. S. et al. **Detection of Glyphosate in Drinking Water: A Fast and Direct Detection Method without Sample Pretreatment.** *Sensors* 2018, 18, 2961; Disponível em: [doi:10.3390/s18092961](https://doi.org/10.3390/s18092961). Acesso em 10 de novembro. 2023.

Núcleo de Estudos em Ecologia Espacial e Desenvolvimento Sustentável (NEEDS). Disponível em: <https://www.needs.ufscar.br/mapeamentos>. Acesso em 28 de novembro. 2023.

PIGNATI, W. A. et al. **Spatial distribution of pesticide use in Brazil: a strategy for Health Surveillance.** *Cien Saude Colet*, 2017. 22(10): p. 3281-3293. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/csc/a/grmnBRDjmtcBhm6CLprQvN/?lang=en>. Acesso em: 10 de junho. 2023.

POORAHONG, S. et al. **One-step preparation of porous copper nanowires electrode for highly sensitive and stable amperometric detection of glyphosate.** *Chem Pap.*, 2015;69(3). Disponível em: <https://doi.org/10.1515/chempap-20150038>. Acesso em: 04 de dezembro. 2023.

PREZILIUS, A. C. M. et al. **Development of an electroanalytical methodology associated with screen-printed electrodes for the determination of glyphosate in river waters.** *Ionics*, 2022. 28(8): p. 4035-4043. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04606-3>. Acesso em: 15 de julho. 2023.

SANDBFORD, C. et al. **A synthetic chemist's guide to electroanalytical tools for studying reaction mechanisms.** Chem Sci 10(26): 6404-6422 (2019). Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/sc/c9sc01545k>. Acesso em: 15 de julho. 2023.

VOIRY, D. et al. **Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials.** ACS Nano, 2018. 12(10): p. 9635-9638. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07700>. Acesso em: 10 de junho. 2023.

ZHANG, C. et al. **A highly selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-modified gold electrode for the determination of glyphosate in cucumber and tap water.** Anal Bioanal Chem, 2017. 409(30): p. 7133-7144. Disponível em: [doi:10.1007/s00216-017-0671-5](https://doi.org/10.1007/s00216-017-0671-5). Acesso em: 15 de julho. 2023.