



**UnB**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

***Língua Eletrônica impedimétrica com  
sensores químicos de  $CeO_2$  e óxido de  
grafeno para detecção de glifosato e seus  
potenciais interferentes***

Ítalo Azevedo Costa

**Orientador**

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

*Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais*

(LABPOLN)

**Brasília, 2022**



**UnB**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**DEFESA DE TESE**

***Língua Eletrônica impedimétrica com  
sensores químicos de  $CeO_2$  e óxido de  
grafeno para detecção de glifosato e seus  
potenciais interferentes***

Ítalo Azevedo Costa

Defesa de tese apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Doutor em Química.

**Orientador**

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

*Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais*

(LABPOLN)

**Brasília, 2022**

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma língua eletrônica impedimétrica (LE) com sensores químicos de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  (np- $\text{CeO}_2$ ) e óxido de grafeno (GO) combinados com poli (estireno sulfonato de sódio) (PSS) e hidrocloreto de poli (dialildimetil amônio) (PDAC) para a detecção do herbicida glifosato e seus potenciais interferentes, a saber: ácido aminometil fosfônico (AMPA) e N-nitrosoglifosato (NNG). Para tanto, np- $\text{CeO}_2$ , GO e o nanocompósito np- $\text{CeO}_2$ /GO foram sintetizados e depositados como filmes sobre substratos de quartzo e microeletrodo interdigitado de ouro, sendo este último para a construção dos sensores. Os três nanomateriais foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção no UV-Vis e espalhamento Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento dinâmico/eletroforético de luz e análise termogravimétrica (TGA). As técnicas de caracterização demonstraram que o nanocompósito np- $\text{CeO}_2$ /GO é composto de np- $\text{CeO}_2$  adsorvidos na superfície das folhas de GO, em particular nas suas bordas, onde estão localizados os grupos ácido carboxílicos. As np- $\text{CeO}_2$  são de formato aproximadamente esférico e cristalinas, com diâmetro médio de 3,5 nm. As análises mostraram também que a deposição dos filmes sobre quartzo é mais efetiva quando envolve o nanocompósito. Os filmes são contínuos, mas de aparência rugosa, com a presença de agregados de np- $\text{CeO}_2$  embebidos numa matriz amorfa de GO. A detecção de glifosato e seus interferentes foi testada com um sistema LE composto de um analisador de impedância, uma unidade multiplexadora e uma cabeça contendo um arranjo de cinco sensores químicos, sendo quatro à base de filmes dos referidos nanomateriais e um sem filme. As capacidades de discriminação e quantificação dos herbicidas foram determinadas por análise das componentes principais dos dados (ACP). Os gráficos de APC permitiram a LE discriminá-los e quantificá-los em faixas lineares de trabalho. Para o caso do glifosato, a detecção pôde ser realizada satisfatoriamente numa faixa linear de 110 a 290 nmol/L ( $R^2 = 0.99$ ), com limite de detecção de 30 nmol L<sup>-1</sup> – bem abaixo do estabelecido pela norma ambiental brasileira vigente ( $\sim 3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Na análise de uma formulação comercial de glifosato, o desempenho da LE foi equivalente aquele realizado com <sup>1</sup>H NMR quantitativo, ao nível de confiança de 95%. O mecanismo de detecção foi avaliado por espectroscopia de impedância e o ajuste dos espectros com modelos de circuitos equivalentes. Em particular, o circuito de Taylor modificado

mostrou que a resposta é predominantemente capacitiva e que escala aproximadamente com o momento de dipolo das moléculas que constituem os herbicidas.

## Abstract

This work was aimed at developing an impedimetric electronic tongue (IET) with chemical sensors made of CeO<sub>2</sub> nanoparticles (CeO<sub>2</sub>np) and graphene oxide (GO) combined with sodium sulfonated poly(styrene) (PSS) and poly(diallyldimethyl ammonium) hydrochloride (PDAC) for the detection of the herbicide glyphosate and its potential interfering agents, namely aminomethyl phosphonic acid (AMPA) and N-nitrosoglyphosate (NNG). For this purpose, CeO<sub>2</sub>np, GO and the CeO<sub>2</sub>np/GO nanocomposite were synthesized and deposited as films onto quartz substrates and gold interdigitated microelectrode (IME), the latter used for the sensors fabrication. The three nanomaterials were characterized by means of X ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption and Raman scattering spectroscopy, transmission electron microscopy, dynamic and electrophoretic light scattering, and thermogravimetry. These analyses demonstrate that the CeO<sub>2</sub>np/GO nanocomposite is made up of CeO<sub>2</sub>np decorated mainly at the edge of GO sheets, where its carboxylic acid groups are located. The CeO<sub>2</sub>np are fairly spherical and crystalline, displaying a mean diameter of 3.5 nm. They also show that the films are continuous although rough, with the presence of CeO<sub>2</sub>np aggregates embedded within an amorphous GO matrix. Detection of glyphosate and its interfering agents was tested with an electronic tongue system composed by an impedance analyzer, multiplexing unit and a sensor head containing five chemical sensors, being four modified with films of the nanomaterials and one without film (bare IME). Discrimination and quantification of the herbicides were evaluated by principal component analysis (PCA). PCA plots enabled the IET to discriminate and quantify them in a linear working range. For glyphosate, detection could be run successfully within a linear range between 110 and 290 nmol/L ( $R^2 = 0.99$ ) and showing a limit of detection of 30 nmol/L, which is far below that established by current Brazilian environmental laws ( $\sim 3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). In the analysis of a commercial glyphosate formulation, the IET performed identically to quantitative <sup>1</sup>H NMR at 95% confidence level. The detection mechanism was proposed after performing impedance spectroscopy and data fitting using equivalent electric circuits. In particular, a modified version of the Taylor's circuit showed that the IET response is predominantly capacitive and scales more or less with the dipole moment of the molecules of the herbicides.

## Agradecimentos

Entre todos os agradecimentos que tenho a fazer, o primeiro não poderia ser diferente. Agradeço a Universidade de Brasília, que me acolheu um garoto em 2008, me graduou, me deu uma profissão, permitiu que eu me tornasse um mestre e agora me tornar Doutor em Química. E mais importante que todo acesso ao conhecimento, a UnB me tornou um ser humano melhor, através de iniciativas de acolhimento aos estudantes mais necessitados, de projetos de extensão em prol da nossa sociedade e das diversas colaborações para uma pesquisa de qualidade.

E falando em colaboração, apesar de não ter um coorientador, não há espaço neste texto para descrever os inúmeros professores e técnicos dos mais diversos institutos, que colaboram na minha tese. Mesmo assim, preciso destacar à Prof<sup>a</sup> Maria José, por me acolher no Labpoln, ao Prof Sanclayton, por revolucionar minha visão da física do estado sólido, ao Prof Jez, por todo o auxílio em quimiometria e ao Prof Fernando pelas conversas esclarecedoras que foram muito além da pesquisa.

Agradeço também, ao suporte financeiro dos órgãos de fomento, CNPQ, FAPDF e principalmente, a CAPES, por minha bolsa de doutorado. Ao suporte psicológico dos meus amigos e familiares, especialmente a minha mãe, Antônia, a minha esposa, Rhaysa.

Por fim, e definitivamente mais importante, agradeço ao amigo e orientador Prof Leonardo Giordano Paterno, não só pela orientação, paciência, ensinamentos, dedicação e tempo, mas por toda jornada que percorremos juntos e espero do fundo do meu coração que perdure por toda minha vida.

# Índice

<b>Resumo</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	v
<b>Agradecimentos</b> .....	vi
<b>Índice</b> .....	vii
<b>Lista de abreviaturas e acrônimos</b> .....	ix
<b>Lista de equações</b> .....	xi
<b>Lista de figuras</b> .....	xii
<b>Lista de tabelas</b> .....	xvii
<b>Introdução</b> .....	1
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	6
<b>Glifosato</b> .....	7
<b>Impedância elétrica</b> .....	12
<b>Língua eletrônica (LE)</b> .....	19
<b>Análise multivariada</b> .....	25
<b>Nanomateriais</b> .....	31
<b>Materiais e Métodos</b> .....	36
<b>Materiais</b> .....	37
<b>Síntese dos materiais</b> .....	37
Óxido de grafeno (GO) .....	37
Nanopartículas de óxido de Cério (CeO <sub>2</sub> np) .....	38
Nanocompósito CeO <sub>2</sub> – GO (CeO <sub>2</sub> np-GO) .....	38
Deposição dos filmes .....	38
Preparo das dispersões de glifosato com nanomaterial .....	40
Caracterização dos materiais e filmes .....	40
Medidas de impedância elétrica .....	41
<b>Caracterização dos materiais</b> .....	44
<b>Deposição dos filmes</b> .....	61
<b>Espectros de impedância</b> .....	67
<b>Desempenho da Língua Eletrônica</b> .....	74
<b>Desempenho da Língua eletrônica</b> .....	75
<b>Conclusão</b> .....	92
<b>Trabalhos futuros</b> .....	95
<b>Referências</b> .....	102

<b>Apêndices</b> .....	109
<b>Anexos</b> .....	117

## Lista de abreviaturas e acrônimos

$^1\text{H}$  RMN – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

2,4-D – Ácido diclorofenoxiacético

3-MPS – 3-mercaptopropano sulfonato de sódio

AC – Corrente alternada

AMPA – Ácido aminometilfosfônico

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APC – Análise dos componentes principais

C – Símbolo para capacitância em circuito elétrico

$\text{CeO}_2\text{np}$  – Nanopartículas de dióxido de cério

$\text{CeO}_2\text{np}/\text{GO}$  – nanocompósito de dióxido de cério e óxido de grafeno

CFC – Cúbico de face centrada

DRX – Difractometria de raios X

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA – Agência Americana de Proteção Ambiental

EPSPS – enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase

f – Frequência normal

GO – Óxido de grafeno

HAC – Análise de agrupamento hierárquico

HPLC – Cromatografia líquida de alta performance

I – Corrente elétrica

$I_0$  – Amplitude da corrente elétrica

$I_D$  – Intensidade da banda D dos materiais grafíticos

$I_G$  – Intensidade da banda G dos materiais grafíticos

IARC – Agência Internacional de Pesquisa para o Câncer

ITO – Eletrodo de óxido de estanho dopado com índio

LbL – *Layer-by-layer*

MEI – Microeletrodos interdigitados

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NNG – N-nitrosoglifosato  
OGM – Organismo geneticamente modificados  
R – Símbolo para resistência em circuito elétrico  
PLS – Regressão por mínimos quadrados parciais  
RGO – Óxido de grafeno reduzido  
TGA – Análise termogravimétrica  
UV – Ultravioleta  
UV-vis – Ultravioleta-visível  
V – Potencial elétrico  
 $V_0$  – Amplitude do potencial elétrico  
VC – Voltametria cíclica  
VPD – Voltametria por pulso diferencial  
W – Elemento de Warburg  
Z – Impedância elétrica  
 $Z'$  – Componente real da impedância  
 $Z''$  – Componente imaginária da impedância  
 $\beta$  – Largura a meia altura  
 $\theta$  – ângulo de fase entre o potencial e corrente  
 $\sigma_w$  – Coeficiente de Warburg  
 $\sigma_c$  – Desvio padrão combinado  
 $\omega$  – Frequência angular

## Lista de equações

**Equação 1** – Impedância elétrica

**Equação 2** – Representação cartesiana da impedância elétrica

**Equação 3** – Representação angular da impedância elétrica

**Equação 4** – Equação da impedância para o circuito de Randles

**Equação 5** – Equação para cálculo da covariância de uma matriz de duas dimensões, X e Y

**Equação 6** – Equação simplificada da representação matricial de uma APC

**Equação 7** – Equação experimental para determinação do diâmetro das CeO<sub>2</sub>n

**Equação 8** – Equação de Scherrer

**Equação 9** – Equação de Bragg para estrutura CFC.

**Equação 10** – Equação para cálculo do desvio padrão combinado.

**Equação 11** – Equação para cálculo do t no teste t.

## Lista de figuras

<b>Figura 1</b> – Fórmula estrutural do glifosato, N-(fosfonometil)glicina. Átomos de carbono em preto, fósforo em amarelo, hidrogênio em branco, nitrogênio em azul e oxigênio em vermelho.....	<b>02</b>
<b>Figura 2</b> – Exemplos de circuitos RC comuns (2a e 2c) e seus respectivos espectros de impedância (2b e 2d). Em azul estão as resistências (R), as capacitâncias (C), a componente real ( $Z'$ ) e a componente imaginária ( $Z''$ ) da impedância e $\omega$ a frequência angular. A $\omega$ cresce da direita para esquerda conforme a seta.....	<b>09</b>
<b>Figura 3</b> – Circuito equivalente para o modelo de Randles. $R_s$ é a resistência da solução, $C_{dl}$ é capacitância da dupla camada elétrica, $R_{ct}$ é a resistência da transferência de carga e $W$ é o elemento de Warburg.....	<b>10</b>
<b>Figura 4</b> – Fotografia dos eletrodos de ouro modificados. CE – contra eletrodo; RE – referência; WE – eletrodo de trabalho <sup>44</sup> .....	<b>11</b>
<b>Figura 5</b> – Estrutura esquemática do sensor de YSZ adaptada <sup>45</sup> .....	<b>12</b>
<b>Figura 6</b> – Representação do a) arranjo de eletrodos interdigitados, b) seção transversal e representação do campo elétrico, adaptado <sup>46</sup> .....	<b>12</b>
<b>Figura 7</b> – a) Seção transversal de um eletrodo interdigitados funcionalizado com um filme imerso em uma solução e b) circuito equivalente. Adaptado <sup>49</sup> .....	<b>13</b>
<b>Figura 8</b> – Princípio de funcionamento de uma língua eletrônica: propriedades físicas, químicas e bioquímicas das amostras são medidas pelas diversas técnicas no arranjo de sensores que, por sua vez, traduzem essas propriedades em um sinal analítico mensurável <sup>51</sup> .....	<b>14</b>
<b>Figura 9</b> – Fotografia do a) Sensor de sabor TS-5000Z, b) membranas sensoras lipídio/polímero e c) sonda multicanal desenvolvida nos anos de 1980 <sup>54</sup> .....	<b>15</b>
<b>Figura 10</b> – Representação esquemática do processo de produção de MEI por fotolitografia. Adaptado <sup>64</sup> .....	<b>17</b>
<b>Figura 11</b> – Fotografia dos eletrodos metálicos encapsulados em cilindros de aço-inoxidável e uma caneta para critérios de comparação de tamanho <sup>69</sup> .....	<b>20</b>
<b>Figura 12</b> – Dendrograma de HAC para 17 resíduos industriais tóxicos em concentrações imediatamente perigosas para vida ou saúde. Adaptado <sup>75</sup> .....	<b>22</b>
<b>Figura 13</b> – Gráfico de escores da APC correspondentes às diferentes medidas para as diferentes amostras de mel <sup>81</sup> .....	<b>25</b>

<b>Figura 14</b> – Gráfico de APC correspondente as diferentes medidas para o vinho Albariño, Muscat à Petit e Grains Blanc, a) gráfico de score e b) gráfico de <i>loadings</i> <sup>82</sup> .....	<b>26</b>
<b>Figura 15</b> – Média dos valores de PC1 versus a concentração de a) Cadusafos e b) Malation <sup>67</sup> .....	<b>27</b>
<b>Figura 16</b> – Ilustração esquemática da quebra de simetria e aspecto de função da densidade de carga para materiais 1D, 2D, 3D confinados. Adaptado <sup>86</sup> .....	<b>28</b>
<b>Figura 17</b> – Ilustração esquemática da formação de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO e reações envolvidas na formação. Adaptado <sup>89</sup> .....	<b>29</b>
<b>Figura 18</b> – Ilustração esquemática da deposição dos filmes por LbL e os polycations e poliânions utilizados .....	<b>36</b>
<b>Figura 19</b> – Arranjo experimental da LE: a) LCR Instek; b) multiplexador; c) agitador magnético; d) banho termostático; e) cabeça sensora; f) célula de vidro encamisada; g) sensores S1, S2, S3, S4 e S5 – cuja composição é descrita na Tabela 2 .....	<b>38</b>
<b>Figura 20</b> – Espectros de espalhamento Raman obtidos com laser de 514,5 nm do CeO <sub>2</sub> np (preto), GO (vermelho) e CeO <sub>2</sub> np/GO (azul) .....	<b>41</b>
<b>Figura 21</b> – Difractogramas de raios X do pó de CeO <sub>2</sub> np (preto) e CeO <sub>2</sub> np/GO (azul), com indicação dos picos de reflexão do CeO <sub>2</sub> .....	<b>44</b>
<b>Figura 22</b> – Micrografias de MET das CeO <sub>2</sub> np .....	<b>45</b>
<b>Figura 23</b> – Micrografias de MET das CeO <sub>2</sub> np com a marcação da distância interplanar do plano cristalino (111) .....	<b>45</b>
<b>Figura 24</b> – SAED das CeO <sub>2</sub> np .....	<b>46</b>
<b>Figura 25</b> – Histograma do tamanho das partículas de CeO <sub>2</sub> np .....	<b>46</b>
<b>Figura 26</b> - Micrografia de MET e SAED do GO .....	<b>47</b>
<b>Figura 27</b> – Micrografia MET e SAED do CeO <sub>2</sub> np/GO .....	<b>48</b>
<b>Figura 28</b> – Micrografia de MET ampliado (escala 10 nm) do nanocompósito CeO <sub>2</sub> np/GO .....	<b>48</b>
<b>Figura 29</b> – Histograma do tamanho das partículas de CeO <sub>2</sub> no composto .....	<b>49</b>
<b>Figura 30</b> – Curvas de TG do CeO <sub>2</sub> np (preto), GO (vermelho) e CeO <sub>2</sub> np/GO (azul) .....	<b>50</b>
<b>Figura 31</b> – Espectros de absorção do UV-vis das suspensões de CeO <sub>2</sub> np (preto), GO (vermelho) e CeO <sub>2</sub> np/GO, com a identificação do comprimento de onda máximo de cada transição .....	<b>51</b>

<b>Figura 32</b> – Espectro de absorção UV-Vis das soluções de glifosato (laranja), com a transição $n \rightarrow \pi^*$ , da mistura $CeCl_3$ e glifosato (verde escuro) e da solução de $CeCl_3$ (azul escuro), com a transição dos orbitais $4f \rightarrow 5d$ .....	<b>53</b>
<b>Figura 33</b> – Espectros de absorção UV-Vis da solução de glifosato (laranja), da suspensão de GO (vermelho) e da mistura do glifosato com a suspensão de GO (azul escuro). Os pontos de máximo para a transição $n \rightarrow \pi^*$ estão destacadas, 225 nm (GO) e 229 nm (GO + glifosato) .....	<b>54</b>
<b>Figura 34</b> – Espectros de absorção UV-Vis da solução de glifosato (laranja), da suspensão de $CeO_2np$ (preto) e da mistura de $CeO_2np$ com glifosato (azul escuro) .....	<b>54</b>
<b>Figura 35</b> – Espectros de absorção UV-Vis da solução de glifosato (laranja), do nanocompósito $CeO_2np/GO$ (azul) e da mistura de $CeO_2np/GO$ com glifosato (azul escuro) .....	<b>55</b>
<b>Figura 36</b> – Espectros de absorção UV-vis das camadas $n = 1, 3, 5, 7$ e $10$ , com a variação de absorbância em função do número de bicamadas, para o filme PSS/ $CeO_2np$ .....	<b>58</b>
<b>Figura 37</b> – Microscopia MEV do filme $CeO_2np/PSS$ com aumento de 30.000x e escala de 100 nm .....	<b>59</b>
<b>Figura 38</b> – Espectros de absorção UV-vis das camadas $n = 1, 3, 5, 7$ e $10$ , com a variação de absorbância em função do número de bicamadas, para o filme GO/ $CeO_2np$ .....	<b>59</b>
<b>Figura 39</b> – Microscopia MEV do filme $CeO_2np/GO$ com aumento de 30.000x e escala de 100 nm .....	<b>60</b>
<b>Figura 40</b> – Espectros de absorção UV-vis das camadas $n = 1, 3, 5, 7$ e $10$ , com a variação de absorbância em função do número de bicamadas, para o filme PDAC/ $CeO_2np/GO$ .....	<b>60</b>
<b>Figura 41</b> – Microscopia MEV do filme PDAC/ $CeO_2np/GO$ com aumento de 30.000x e escala de 100 nm .....	<b>61</b>
<b>Figura 42</b> – Espectros de impedância registrado para cada sensor individualmente para amostras de (a) água ultrapura e concentração de $110 \text{ nmol L}^{-1}$ de b) glifosato, c) AMPA e d) NNG .....	<b>64</b>
<b>Figura 43</b> - Circuito equivalente de Taylor modificado .....	<b>66</b>
<b>Figura 44</b> – Gráfico de barras comparativo da a) R1, b) C1, c) R2, d) C3 e e) Y0, para água, glifosato, AMPA e NNG, em preto, vermelho, verde e azul, respectivamente .....	<b>67</b>
<b>Figura 45</b> – Gráficos de análise agrupamento hierárquica por dendograma para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5 .....	<b>68</b>
<b>Figura 46</b> – Medidas de capacitância (esquerda) e resistência (direita) para água ultrapura em diferentes frequências .....	<b>71</b>
<b>Figura 47</b> – Gráfico de barras comparativo entre água ultrapura e solução de glifosato $1 \text{ mg L}^{-1}$ com os valores de capacitância (esquerda) e resistência (direita) .....	<b>72</b>

<b>Figura 48</b> – Gráfico de capacitância em função da concentração de glifosato para os 5 sensores .....	<b>73</b>
<b>Figura 49</b> – Gráfico de resistência em função da concentração de glifosato para os 5 sensores .....	<b>74</b>
<b>Figura 50</b> – Gráfico de APC para adição de glifosato com as medidas de capacitância .....	<b>75</b>
<b>Figura 51</b> – Gráfico de APC para adição de glifosato com as medidas de resistência .....	<b>75</b>
<b>Figura 52</b> – Gráfico de APC para adição de a) glifosato com medidas de resistência; b) AMPA com medidas de capacitância; e c) NNG com medidas de capacitância. Gráfico de <i>score</i> versus concentração de d) glifosato, e) AMPA e e) NNG .....	<b>76</b>
<b>Figura 53</b> – Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida glifosato.....	<b>77</b>
<b>Figura 54</b> – Gráficos de barra comparativos entre soluções de glifosato em diferentes pHs: a) 1.8; b) 5,5; e c) 11 .....	<b>78</b>
<b>Figura 55</b> – Fórmula estrutural da a) glicina, b) glifosato, c) AMPA e d) NNG .....	<b>80</b>
<b>Figura 56</b> – Gráficos de barra comparativo entre água ultrapura e a solução de glicina para medidas de capacitância (esquerda), e resistência (direita) .....	<b>82</b>
<b>Figura 57</b> – Gráfico de APC para as medidas de capacitância da água ultrapura (preto), glifosato (vermelho), NNG (azul), AMPA (rosa) e a mistura dos três herbicidas (verde) .....	<b>82</b>
<b>Figura 58</b> – Espectro de RMN H <sup>1</sup> do padrão de glifosato e da formulação comercial, assinalados os sinais de integração e a estrutura do glifosato .....	<b>83</b>
<b>Figura 59</b> – Gráfico de APC para as medidas de capacitância da água do lago (preto), glifosato (vermelho), NNG (azul), AMPA (rosa) e a mistura dos três herbicidas (verde) .....	<b>85</b>
<b>Figura 60</b> – Gráfico de APC para as medidas de capacitância da água do lago (preto), glifosato (vermelho), NNG (azul), AMPA (rosa) e a mistura dos três herbicidas (verde) .....	<b>87</b>
<b>Figura 61</b> – Variação na capacitância para os sensores (S1, S2, S3, S4 e S5) para amostra de 1 µmol L <sup>-1</sup> em função dos dias .....	<b>93</b>
<b>Figura 62</b> – Gráfico de APC para as amostras de esgoto tratado de diferentes estações de tratamento .....	<b>94</b>
<b>Figura 63</b> – Gráfico de variação na capacitância em função dos tempos para os sensores (S1, S2, S3, S4 e S5) para a <i>Combucha</i> .....	<b>95</b>
<b>Figura 64</b> – Gráfico de PC1 em função do percentual de etanol na amostra <i>Combucha</i> .....	<b>96</b>
<b>Figura A1</b> – Espectro de impedância do S2 para amostra de 3 µmol L <sup>-1</sup> de glifosato. Linha preta primeiro modelo, linha vermelha segundo modelo, linha verde terceiro modelo .....	<b>106</b>
<b>Figura A2</b> – Espectro de impedância e ajuste para o sensor S1 (preto), S2 (vermelho), S3 (verde), S4 (azul escuro) e S5 (azul claro) .....	<b>107</b>
<b>Figura A3</b> – Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5, para diferentes concentrações de glifosato .....	<b>108</b>

<b>Figura A4</b> – Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5, para diferentes concentrações de AMPA .....	<b>108</b>
<b>Figura A5</b> – Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5, para diferentes concentrações de NNG .....	<b>109</b>
<b>Figura A6</b> – Gráfico de barras para os 5 sensores nas medidas de glifosato (preto), AMPA (vermelho), NNG (azul) e mistura (rosa) para as medidas de capacitância .....	<b>112</b>
<b>Figura A7</b> – Gráfico de barras para os 5 sensores nas medidas de glifosato (preto), AMPA (vermelho), NNG (azul) e mistura (rosa) para as medidas de resistência .....	<b>112</b>

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> – Comparação entre as diferentes metodologias para detecção de glifosato .....	<b>05</b>
<b>Tabela 2</b> – Exemplos de diferentes famílias de sensores usados para formar o arranjo de sensores na língua eletrônica .....	<b>17</b>
<b>Tabela 3</b> – Exemplos de diferentes sensores formado por compósitos CeO <sub>2</sub> /GO .....	<b>30</b>
<b>Tabela 4</b> – Código e composição dos filmes utilizados na LE .....	<b>38</b>
<b>Tabela 5</b> – Propriedades coloidais do CeO <sub>2</sub> NP, GO e do CeO <sub>2</sub> NP-GO, preparados neste trabalho .....	<b>52</b>
<b>Tabela 6</b> – Dados de regressão linear para os filmes CeO <sub>2</sub> NP/PSS, CeO <sub>2</sub> /GO e PDAC/CeO <sub>2</sub> NP/GO) .....	<b>61</b>
<b>Tabela 7</b> - Dados compilados da regressão linear e assintótica para os 5 sensores .....	<b>74</b>
<b>Tabela 8</b> – Dados de méritos estáticos para determinação da equação da reta, faixa linear, limite de detecção e limite de quantificação .....	<b>78</b>
<b>Tabela 9</b> - Valores de integração do padrão e da formulação comercial, para os dois sinais .....	<b>85</b>
<b>Tabela A1</b> – Dados dos ajustes dos três modelos .....	<b>106</b>
<b>Tabela A2</b> – Dados dos ajustes para água ultrapura, diferentes concentrações de glifosato, AMPA e NNG, para os 5 sensores .....	<b>109</b>

# Introdução

---

## Introdução

Em estudo divulgado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o Brasil ocupa a quarta posição em produção de grãos no mundo ao representar 7,8% da produção mundial, ficando atrás apenas da China, dos Estados Unidos e do México. No ano de 2020, atingiu a liderança na produção e exportação de soja, com 126 milhões de toneladas produzidas e 84 milhões exportadas<sup>1</sup>, tornando-se o segundo maior exportador de grãos.

Entre os vários fatores que podem ser apontados para o alcance dessas marcas, um deles merece destaque: a utilização do herbicida glifosato. O glifosato é o mais usado no Brasil e no mundo, representando 62% do total de herbicidas consumidos no país. Sua venda supera à soma dos outros sete pesticidas mais comercializados em território nacional<sup>2</sup>.

É um herbicida eficiente, de amplo espectro e não seletivo, que atua inibindo enzimas essenciais na produção de aminoácidos das plantas<sup>3</sup>. No entanto, como não atua de forma específica, é necessária a utilização de organismos geneticamente modificados (OGM). Em outras palavras, é preciso desenvolver em laboratório sementes resistentes para que o herbicida não ataque a planta e permita o desenvolvimento do OGM.

Especificamente no caso do Brasil, é possível destacar dois momentos distintos na história da utilização do glifosato: antes e depois do ano de 2003. Isso porque, influenciado pela repercussão da conferência das Nações Unidas Rio-92, o governo brasileiro cria a lei de Biossegurança que, ao estabelecer normas para construção, cultivo, manipulação, comercialização e transporte de OGM, coíbe a utilização do glifosato. Após 2003, uma medida provisória é editada e em junho do mesmo ano tornada lei, o que permitiu a venda da safra de produtos transgênicos<sup>4</sup> e alterou significativamente a relação do consumo de glifosato no Brasil.

Com isso, no intervalo de tempo entre 2000 e 2010, o consumo deste herbicida no Brasil saltou de 39,5 mil toneladas para mais de 120 mil toneladas<sup>5</sup> e, tal como destacado anteriormente, tal aumento possibilitou o aumento da produtividade e modificou de forma expressiva a área plantada de grãos. Como exemplo dessa transformação, é possível citar o estado de Mato Grosso, considerado o maior produtor

de soja do país e cujo plantio de OGM representou mais de 95% de toda a área cultivada para a safra 2016/2017<sup>6</sup>.

No caminho oposto do aumento no consumo de glifosato, a Agência Internacional de Pesquisa para o Câncer (IARC) transforma a visão do mundo sobre o herbicida, classificando-o como “provavelmente carcinogênico a humanos”<sup>7</sup>. Este fato motivou um amplo debate na União Europeia e culminou na ausência da renovação da autorização de uso do glifosato (vigente até 2022 pelos países da União Europeia), o banimento pela Alemanha a partir de 2024 e em 2019 pela Áustria (tornando-se o primeiro país do mundo a fazê-lo<sup>2</sup>).

Além do efeito direto nas legislações, a classificação da IARC inspirou o desenvolvimento de diversos artigos científicos focados nos efeitos da exposição de glifosato e seus derivados. Entretanto, os trabalhos utilizaram diferentes metodologias, medidas e aproximações para reportarem seus resultados, dificultando a identificação clara e inequívoca dos efeitos da exposição ao glifosato<sup>8</sup>.

Entre as particularidades inerentes a cada grupo de pesquisa, a grande variedade de metodologias no estudo deste herbicida está diretamente associada a dificuldade de monitoramento dessa molécula. Isso porque sua estrutura química não permite que métodos convencionais sejam empregados para a detecção direta, necessitando de estruturas laboratoriais caras, longo preparo de amostras e até mesmo reações de derivação<sup>9</sup>. Esse contexto, além de dificultar estudos mais robustos, tem outro efeito direto e mais preocupante: a falta de operações efetivas para inibir o abuso na utilização do glifosato.

Nesse contexto, é pertinente destacar a determinação da impedância elétrica de uma solução, cujo processo é realizado por meio de um microeletrodo interdigitado (MEI). Considerado um método não destrutivo, pode ser empregado no local onde a amostra se encontra, ser passível de execução em tempo real e apresentar baixo custo relativo a outras técnicas. Todavia, para que demonstre o desempenho exigido, é preciso realizar pelo menos outras duas tarefas: a primeira seria a funcionalização do MEI com materiais que apresentem propriedades físicas ou químicas que sejam, de alguma forma, sensíveis ao analito de interesse ou a matriz em que o analito se encontra. Em segundo, a utilização de um arranjo de MEI (sensores) que apresentem, preferencialmente, respostas ortogonais cuja interpretação seja apoiada com o uso de ferramentas matemáticas

estatísticas ou de inteligência artificial para contornar a não especificidade de cada sensor<sup>10</sup>.

Para modificação da superfície dos MEI, é possível destacar os nanomateriais, que, além de apresentarem alta área superficial e beneficiarem o contato analito-eletrodo, são de custo relativamente baixo e podem apresentar propriedades novas em relação ao seu material de partida maciço. É necessário salientar que existem outros nanomateriais de interesse para a funcionalização são os nanocompósito, nos quais é possível obter não só as propriedades individuais dos nanomateriais de partida, mas também novas propriedades emergidas da sinergia entre eles.

Existem diversas técnicas para a síntese de nanocompósito, sendo algumas dispendiosas e que inviabilizam a sua utilização prática. Para evitar essa situação, é pertinente planejar rotas mais simples, com reagentes de menor custo relativo, solventes pouco agressivos ao meio ambiente e com alta taxa de conversão (preferencialmente sintetizados a temperatura ambiente e com possibilidade de escalonamento).

Dentro das características citadas, o óxido de grafeno (GO) atende os requisitos e merece destaque. O GO é um material de baixo custo, solúvel em água, de síntese simples e que apresenta uma estrutura bidimensional, assegurando elevada área superficial<sup>11</sup>. Essa matriz permite a funcionalização ou reação direta com diversos outros materiais, sendo excelente para geração de novos compósitos<sup>12</sup>.

Materiais bastantes promissores para formação de compósitos com o GO são as nanopartículas de óxidos metálicos como, por exemplo, o dióxido de cério. O cério é um lantanídeo com propriedades eletroquímicas diferenciadas em relação a seu grupo, e os estados de oxidação  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  o qualificam para atuar como fotocatalisador<sup>13</sup>. Com isso, a união GO e  $CeO_2$  é encontrada na literatura exaltando as propriedades sinérgicas do compósito, incluindo o aumento da capacitância específica do compósito<sup>14</sup> – propriedade que afeta diretamente a resposta dos sensores.

Diante disso, a presente tese tem como objetivo principal a síntese, caracterização e aplicação de um novo nanocompósito constituído de nanopartículas de dióxido de cério ( $CeO_2np$ ) e óxido de grafeno (GO), para funcionalização de MEI, construção de uma língua eletrônica com o arranjo de sensores e detecção do herbicida glifosato em água de consumo humano. Para isso, um novo nanocompósito baseado em GO e  $CeO_2np$ , bem como seus constituintes isolados foram sintetizados e caracterizados,

depois processados em suspensões para produção de filmes por LbL (*layer-by-layer*) para funcionalização dos MEIs. Após a fabricação dos sensores, as condições de medidas foram otimizadas, as propriedades investigadas por espectroscopia de impedância elétrica e testados em diferentes matrizes para compreensão do mecanismo de funcionamento. Os dados obtidos foram processados por análise das componentes principais (APC), gerando dados de méritos estáticos na detecção de glifosato. O desempenho da língua eletrônica foi comparado com aquele obtido com um método de referência, a chamada ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) quantitativa.

# **Revisão Bibliográfica**

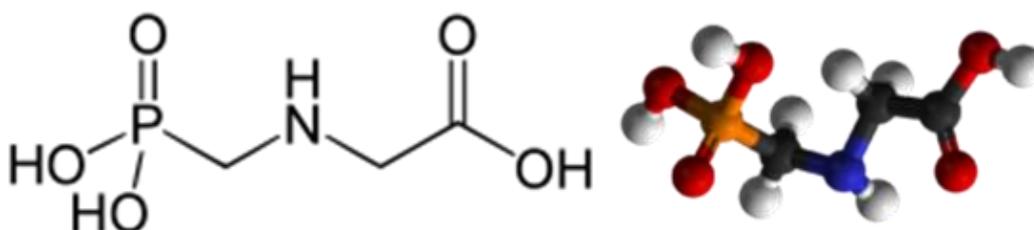
## Revisão Bibliográfica

### Glifosato

Na década de 1940, com o crescimento da produção de pesticidas sintéticos e de substâncias utilizadas desde a Antiguidade, como o sulfato de amônio e o arsenato de sódio, os herbicidas de alta aplicação, sem seletividade e fitotóxicos foram substituídos por moléculas como o 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) – um herbicida seletivo, efetivo e de baixo custo<sup>15</sup>. Essa troca permitiu o aumento na produtividade agrícola, a redução no custo dos alimentos e da fome no mundo, bem como o crescimento exponencial da população. Tal como destacado por Rachel Carson em seu livro “Primavera Silenciosa”, os prejuízos advindos desses pesticidas podem ser muito mais maiores que seus benefícios<sup>16</sup>.

Nessa perspectiva, salienta-se que o risco dos pesticidas não é restrito apenas aos trabalhadores rurais que têm contato direto com eles, mas sim a todo o ecossistema que de forma ativa ou passiva entra em contato com esses contaminantes<sup>17</sup>. No caso específico dos humanos, é importante destacar as diversas doenças provenientes da exposição prolongada, como vários tipos de câncer (próstata, mama, colorretal, linfoma) e outras doenças como Parkinson, Alzheimer e desordens reprodutivas, respiratórias, endócrinas e genéticas<sup>18</sup>. É então que surge, neste contexto, uma “solução”: o uso do **Glifosato**.

O glifosato ou N-(fosfometil)glicina (figura 1) é o herbicida mais utilizado e vendido do mundo<sup>2</sup> e sua história começa antes de sua aplicação. A primeira síntese foi atribuída ao farmacêutico Henri Martin, da pequena farmacêutica suíça Cilag; porém, a nova molécula não apresentou potencialidade farmacológica e o trabalho nunca foi publicado<sup>19</sup>. Apenas na década 1970, John E. Franz, da companhia Monsanto, sintetizou, caracterizou, testou e patenteou o seu uso como herbicida, gerando a formulação comercial Roundup®<sup>3</sup>.



**Figura 1** – Fórmula estrutural do glifosato, N-(fosfometil)glicina. Átomos de carbono em preto, fósforo em amarelo, hidrogênio em branco, nitrogênio em azul e oxigênio em vermelho.

Sua ação única foi esclarecida em 1980 por H.C. Steinrück e N. Amrhein. Os autores propuseram que a alta eficiência se deve à inibição da enzima 5-enolpirulvilshiquimato-3-fostato sintase (EPSPS) (enzima chave na produção de aminoácidos essenciais às plantas). Contudo, o mecanismo exato de como a inibição da rota do EPSPS é responsável pela morte da planta não é ainda esclarecido<sup>20</sup>. Além disso, outras propriedades explicam sua ampla utilização, como a boa molhabilidade da superfície da planta, baixa toxicidade a animais, não geração de resistência em quase nenhuma espécie de planta e a degradação mais rápida que moléculas similares<sup>3</sup>.

Como observado na figura 1, o glifosato é um derivado orgânico do ácido fosfórico. Dentro dessa classe de moléculas, muitas apresentam propriedades pesticidas, sendo amplamente empregadas em diversas culturas agrícolas (mas reconhecidamente venenosas). Em artigo intitulado *Organophosphate Poisoning*, T.C. Marrs apresenta os diversos problemas que esses pesticidas podem gerar à saúde, tais como danos ao sistema nervoso central e muscular a curto e médio prazo, sendo a principal causa de morte em diversas cidades<sup>21</sup>.

Alinhado à opinião de Marrs e à classificação como “provavelmente carcinogênico a humanos” da IARC, diversos artigos foram e estão sendo publicados na tentativa de esclarecer todos os riscos relacionados à utilização do glifosato. Neles, são apresentados os problemas relacionados ao herbicida, os quais vão além dos atribuídos aos pesticidas organofosforados. No estudo de Chaulet e colaboradores, os autores relatam uma mudança no comportamento do peixe zebra quando este é exposto à substância, pois, em concentrações de 9 e 18  $\mu\text{g L}^{-1}$  os peixes apresentam comportamento ansiolítico e suas habilidades em evitar e fugir de predadores são diretamente afetadas<sup>22</sup>.

As evidências dos impactos negativos à saúde humana, ecossistema e estabilidade do sistema agrícola levaram a um debate público e científico sobre o uso do glifosato. Por um lado, organismos internacionais são a favor do banimento e, por outro, os agricultores defendem que ele é menos tóxico que todos os outros herbicidas, sendo, portanto, a melhor opção. Corroborando com a tese dos agricultores, Danne e colaboradores analisaram respostas e rotinas de 328 fazendeiros alemães, comparando o uso do glifosato a estratégias mecânicas para controle de ervas daninhas. Os autores concluíram que os agricultores preferiam utilizar glifosato a outras alternativas devido a diminuição dos custos e redução do trabalho (especialmente em fazendas grandes)<sup>23</sup>.

No caso específico do Brasil, vamos em direção oposta às determinações de banimento europeias. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) emitiu em 2020 parecer técnico autorizando a utilização do glifosato no país, pois, segundo ela, não há evidências científicas de que a substância cause câncer, mutações ou má formação em fetos. No entanto, propõe restrições a venda direta para uso doméstico na forma concentrada<sup>24</sup>. Essa decisão não é isolada e está em consonância com outras agências reguladoras como a do Canadá, Estados Unidos e da própria União Europeia.

Como houve a liberação e o glifosato é o herbicida mais usado no Brasil, é necessário avaliar a contaminação causada por ele. Entre 22 de julho e 18 de novembro de 2014, na região de Limoeiro do Norte no Ceará, foram registradas no ar concentrações de glifosato de 0,313 até 2,939 ng L<sup>-1</sup>, sendo este número dez mil vezes maior que em outros países registrados na literatura<sup>25</sup>. Já em 2016, na bacia hidrográfica de Guaporé, no Rio Grande do Sul, foram registradas concentrações de 10 a 305 µg Kg<sup>-1</sup> para glifosato e 50 a 670 µg Kg<sup>-1</sup> para o metabolito ácido aminometil fosfônico (AMPA)<sup>26</sup>. No ápice da concentração dos dois compostos, o limite estabelecido por legislação é ultrapassado.

Em estudo mais recente, 124 amostras de águas superficiais da bacia do Paraná foram coletadas pelo período de seis semanas. Detectou-se, neste processo, glifosato em 19,3% e AMPA em 17,7% das amostras. Ambas as moléculas foram detectadas abaixo do limite estabelecido por legislação brasileira: o glifosato na faixa de 0,31 até 1,65 µg L<sup>-1</sup>, e o AMPA na faixa de 0,50 até 1,40 µg L<sup>-1</sup><sup>27</sup>. Nas proximidades de Brasília, no rio Samambaia, 287 amostras de 20 fazendas foram analisadas para diversos herbicidas e o glifosato foi encontrado em 3,4% das amostras, na faixa de 0,61 – 1,06 µg L<sup>-1</sup>. O AMPA não foi detectado<sup>28</sup>. Nesse contexto, observa-se que há uma grande presença do glifosato de norte a sul do Brasil, o que indica a necessidade de ferramentas robustas de monitoramento para auxiliar os agentes públicos e coibir abusos.

Entretanto, a grande dificuldade para a fiscalização do uso abusivo do glifosato está nos métodos de determinação de sua concentração. Isso porque a grande maioria é trabalhosa, cara, leva bastante tempo e exige preparo de amostra. Como exemplo, temos o método recomendado pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) para determinação de glifosato em água potável, que consiste na injeção de alíquota em coluna de HPLC (cromatografia líquida de alta performance), oxidação do analito com hipoclorito de cálcio, seguido de reação de derivatização com o-ftalaldeído-2-

mercaptetanol, para formação de espécie fluorófora e, só então, a realização da detecção por fluorescência<sup>29</sup>.

O método da EPA, apesar de determinar concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , apresenta alguns problemas: requer longo tempo de reação de derivação; preparo complexo da amostra; baixa reprodutibilidade em baixas concentrações; alto grau de interferência causada pelo excesso de reagentes de derivação; e necessidade de pré-concentração e ou etapas de purificação para alcançar níveis satisfatórios de precisão, exatidão e sensibilidade<sup>30</sup>. Por isso, há um grande esforço da comunidade científica para o desenvolvimento de novas metodologias.

Esse esforço pode ser exemplificado pelo número de artigos publicados nos últimos anos. Pela plataforma *Web of Science* da empresa Clarivate Analytics, e por meio do refinamento da busca por *glyphosate detection*, é possível encontrar mais de 800 artigos científicos nos quais as metodologias são as mais variadas possíveis. Na tabela 1 são apresentados alguns trabalhos recentes, que resumem a forma de detecção e os atributos de mérito estatístico.

Tabela 1 – Comparação entre diferentes metodologias para detecção de glifosato

Resumo da metodologia	Método de detecção	Faixa Linear	Limite de detecção	Ref
Injeção direta da amostra de glifosato em águas duras	LC-MS/MS	6 – 118 nM	1,4 nM	31
Complexo de rodamina modifica com $\text{Cu}^{2+}$ para complexação com glifosato	Fluorescência	-	4,1 nM	32
Desenvolvimento de sonda para oxidação de glifosato gerando $\text{H}_2\text{O}_2$	Quimiluminescência	0,05 – 20 $\mu\text{M}$	0,05 $\mu\text{M}$	33
Redução no sinal eletroquímico da sonda de hidróxido de alumínio e cobre, dopada com grafeno	Voltametria por pulso diferencial	3 nM – 1 $\mu\text{M}$	1 nM	34
Determinação da corrente gerada pela ligação do glifosato a seu antígeno	Cronoamperometria no equipamento portátil ElectrochemSENSE	59 nM – 30 $\mu\text{M}$	59 nM	35

A tabela 1 apresenta 5 artigos dos últimos dois anos. De maneira resumida, eles apresentam as principais estratégias empregadas na detecção de glifosato e que podem ser divididas em 3 grupos: as variações cromatográficas; a complexação do glifosato com espécie que possa ser determinada por espectroscopia; e a complexação do glifosato causando redução no sinal eletroquímico. As reações de complexação podem ser por via enzimática ou não enzimática.

O primeiro artigo utiliza a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, remove a reação de derivação, além de investigar o efeito da determinação em uma matriz mais complexa: a água dura. O segundo artigo utiliza a afinidade do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo glifosato, ou seja, primeiro ele produz um derivado de rodamina fluorescente, que na presença de  $\text{Cu}^{2+}$  tem sua fluorescência extinguida, mas que, ao entrar em contato com solução de glifosato, o  $\text{Cu}^{2+}$  se complexa ao glifosato e a fluorescência aumenta proporcionalmente à concentração de glifosato.

O terceiro, quarto e o quinto artigo trabalham com reações de oxirredução (não necessariamente do glifosato). No terceiro artigo, é utilizada uma enzima para oxidar a substância e produzir  $\text{H}_2\text{O}_2$  como um dos seus subprodutos, o peróxido gerado é determinado por quimiluminescência e sua concentração é relacionada à concentração do glifosato. No quarto, a determinação é feita pela redução do sinal eletroquímico da sonda desenvolvida com a adição de glifosato, e, no quinto artigo, são utilizados um antígeno comercial do glifosato, medindo a corrente gerada pela ligação glifosato-antígeno.

Em termos de limite de detecção, todas as metodologias apresentam determinação na faixa de nanomolar, sendo compatíveis às legislações dos órgãos ambientais. Contudo, as metodologias que empregam equipamentos de bancada de alto custo de investimento e manutenção inviabilizam a análise mais expedita de glifosato. Por outro lado, os sensores eletroquímicos podem ser fabricados como dispositivos portáteis, como o ElectrochemSENSE empregado no quinto artigo citado na tabela 1.

Mesmo portáteis, as metodologias eletroquímicas ainda apresentam um problema uma vez que o glifosato é considerado uma espécie química não-eletroativa<sup>36</sup>, o que impossibilita sua detecção eletroquímica de forma direta. Por isso, nos artigos citados sempre há uma etapa de reação ou complexação do glifosato.

Para sanar o problema da não eletroatividade do glifosato mas ainda conservar a possibilidade da geração de dispositivos portáteis, a determinação da impedância elétrica

da solução de glifosato por meio de uma língua eletrônica é uma solução elegante desenvolvida nesta tese.

### **Impedância elétrica**

O conceito de impedância elétrica foi inicialmente introduzido pelo físico, matemático e engenheiro elétrico Oliver Heaviside<sup>37</sup>. Suas aplicações da transformada de Laplace à resposta transitória de um circuito elétrico permitiu a criação dos fundamentos da impedância elétrica. Além disso, Heaviside cunhou os termos indutância, capacitância, impedância e introduziu esses conceitos ao tratamento dos circuitos elétricos. Seus artigos sobre o assunto começaram a ser publicados no periódico *The Electrician* em 1872, depois compilados na forma de livros em 1894<sup>38</sup>.

Apesar de seu trabalho fundamental, Heaviside não foi o único a contribuir para o desenvolvimento teórico e prático dos conceitos de impedância elétrica. Entre os vários cientistas que contribuíram para este processo, destacam-se A.E. Kennelly e C.P. Steinmetz, os quais empenharam-se no desenvolvimento do que chamamos de termos de diagramas de vetores e representação complexa da impedância<sup>39</sup>. Nesta mesma linha, podemos citar ainda Nerst, pela aplicação física do sistema a medição de constantes dielétricas; Fick and Warburg, pelo desenvolvimento de expressões para a resposta impedimétrica associada a leis de difusão; e os irmãos Cole e Cole, que demonstraram que a dependência da constante dielétrica complexa e a frequência poderiam ser representadas por um semicírculo com concavidade para baixo em um plano complexo de admitância<sup>38</sup>.

Pode-se definir, portanto, a impedância elétrica como sendo uma resposta do sistema elétrico à aplicação de um potencial senoidal, ou, em outras palavras, à aplicação de uma tensão alternada a um circuito elétrico. Nesse sentido, tem-se que o potencial (V) e a corrente (I) são funções do tempo (t), dado por:

$$V = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1.1)$$

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t - \theta) \quad (1.2)$$

Em que  $V_0$  é a amplitude do sinal,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular,  $f$  é a frequência de alteração do sinal,  $I_0$  é a amplitude da corrente, e  $\theta$  representa o ângulo da diferença de fase entre corrente e potencial.

Para simplificar os cálculos de impedância, as funções  $V$  e  $I$  podem ser expressas por notação de números complexos e, então, gerar a equação 1 e definir a impedância ( $Z$ ) como a razão entre  $V$  e  $I$ .

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (1.3)$$

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \theta)} \quad (1.4)$$

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t - \theta)}}$$

#### Equação 1 – Impedância elétrica

Assim,  $Z$  é por definição uma quantidade complexa e, para o caso específico em que  $\theta = 0$ , a equação 1 é igual a Lei de Ohm, que representa um comportamento puramente resistivo. Já para os casos em que  $\theta \neq 0$ ,  $Z$  apresenta uma componente real e uma imaginária, sendo melhor visualizado em gráfico de duas dimensões e apresentado por meio da representação cartesiana (equação 2) ou representação angular (equação 3).

$$Z = Z' + iZ''$$

$$Z' \equiv \text{Re}(Z) = |Z| \cos(\theta)$$

$$Z'' \equiv \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen}(\theta)$$

#### Equação 2 – Representação cartesiana da impedância elétrica

$$Z = |Z| e^{i\theta}$$

$$|Z| = \sqrt{[(Z')^2 + (Z'')^2]}$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'}$$

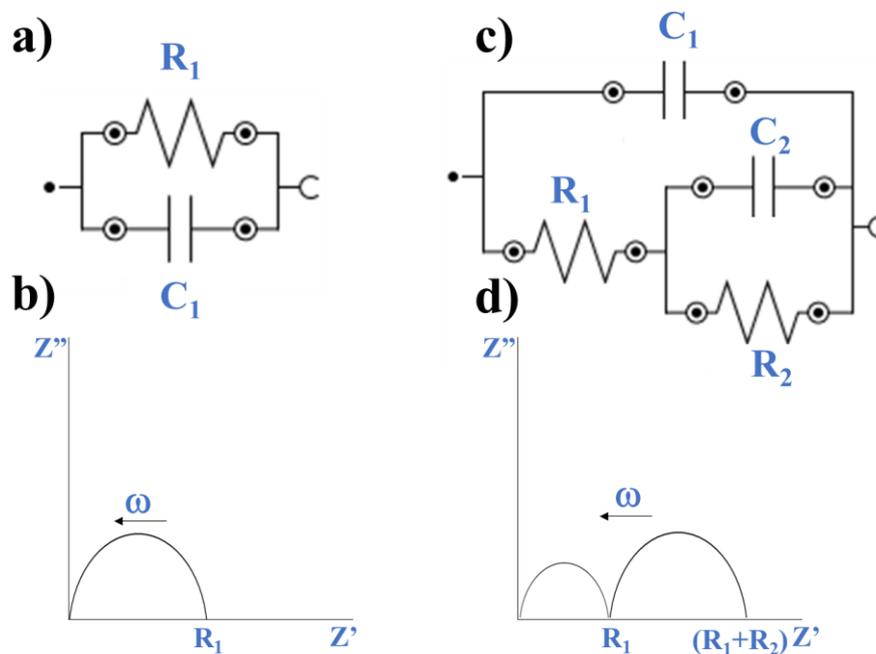
#### Equação 3 – Representação angular da impedância elétrica

Onde  $Z'$  e  $Z''$  representam, respectivamente, a parte real (Re) e imaginária (Im).

O comportamento de  $Z$  em função da frequência é o objeto de estudo da espectroscopia de impedância. Neste tipo de experimento,  $Z'$  e  $Z''$  são utilizados para

obter representações gráficas da impedância em uma determinada faixa de frequência. Hoje, as representações mais comuns são os gráficos de Nyquist e os diagramas de Bode. Os gráficos de Nyquist são representações da parte real em função da parte imaginária da impedância; já os diagramas de Bode são gráficos da  $|Z|$  ou  $\theta$  em função da frequência.

Embora a utilização da espectroscopia de impedância seja simples, a compreensão e interpretação do fenômeno físico ocorrido durante as medidas não é trivial<sup>40</sup>. Uma abordagem amplamente utilizada é a interpretação dos fenômenos com circuitos equivalentes contendo elementos ideais como resistores (R) e capacitores (C). A figura 2 apresenta uma imagem adaptada<sup>39</sup> contendo dois circuitos (figura 2a e 2c) – comumente utilizados em impedância e seus respectivos espectros (figura 2b e 2d).

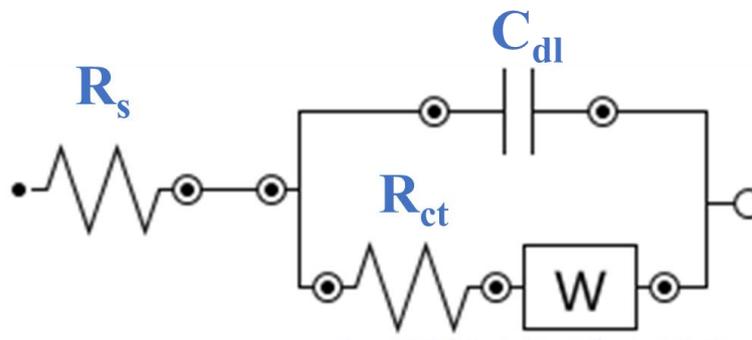


**Figura 2** – Exemplos de circuitos RC comuns (2a e 2c) e seus respectivos espectros de impedância (2b e 2d). Em azul estão as resistências (R), as capacitâncias (C), a componente real ( $Z'$ ) e a componente imaginária ( $Z''$ ) da impedância e  $\omega$  a frequência angular. A  $\omega$  cresce da direita para esquerda conforme a seta.

O semicírculo (figura 2b) pode ser representado por um circuito RC paralelo (figura 2a). Para um sistema eletrodo-material, o valor de  $R_1$  corresponde a resistência do material maciço e  $C_1$  corresponde a capacitância geométrica da célula. Já os dois semicírculos (figura 2d) correspondentes a uma reação de um eletrodo heterogêneo (representada pelo circuito RC (figura 2c) em que os valores de  $R_1$  e  $C_1$  corresponderiam

aos mesmos de valores da figura 2a, temos que  $R_2$  é a resistência da reação e  $C_2$  é a capacitância da dupla camada difusa<sup>39</sup>.

Nesse sentido, destaca-se ainda a existência de um modelo de grande importância para reações eletroquímicas: o circuito equivalente de Randles. Esse modelo explica o comportamento de um filme uniforme, considerando que haja apenas transporte difusional de um único portador de carga (elétrons ou espécies redox ativas) por meio do filme sob condições de difusão finita combinada a um processo de transferência de carga na interface metal/filme<sup>41</sup>. O circuito equivalente que representa o modelo de Randles é dado na figura 3 e a impedância é fornecida pela equação 4<sup>42</sup>.



**Figura 3** – Circuito equivalente para o modelo de Randles.  $R_s$  é a resistência da solução,  $C_{dl}$  é capacitância da dupla camada elétrica,  $R_{ct}$  é a resistência da transferência de carga e  $W$  é o elemento de Warburg.

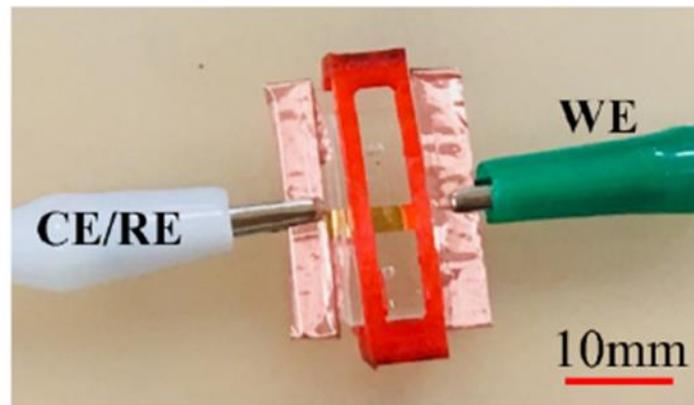
$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_w(\omega) + R_{ct}} + iC_{dl}\omega}$$

**Equação 4** – Equação da impedância para o circuito de Randles

O valor de  $R_s$  representa a resistência da solução,  $C_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica,  $R_{ct}$  a resistência da transferência de carga,  $W$  o elemento de Warburg,  $Z_w$  a impedância de Warburg e  $i$  unidade imaginária. Ao contrário dos elementos ideais do sistema ( $R$  e  $C$ ), o termo de Warburg descreve o comportamento difusional e sua impedância é dada por  $Z_w = \sigma_w(\omega)^{-0,5}(1-i)$ , onde  $\sigma_w$  é o coeficiente de Warburg e considera termos como coeficiente de difusão do redutor e do oxidante, área superficial do eletrodo, número de elétrons envolvidos, entre outros<sup>43</sup>.

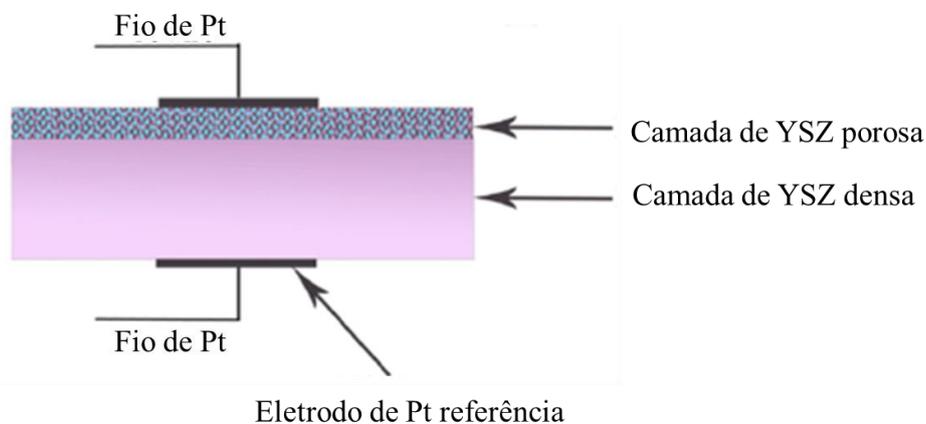
Em uma busca simples por *impedimetric sensor* na base de dados do Clarivate (*Web of Science*), é possível encontrar mais de 1000 artigos. Dentre eles, destaca-se o

trabalho de Lai e colaboradores<sup>44</sup> que utilizaram dois eletrodos de ouro (figura 4) para imobilização de tiolato de DNA para detecção de aptâmero. Para isso, os espectros de impedância (gráficos de Nyquist) são ajustados ao modelo de Randles, e dentre os parâmetros calculados, o  $\Delta R_{ct}$  responde a concentração de aptâmero segundo uma isoterma de Langmuir modificada. Os autores explicam que esse modelo foi utilizado justamente por representar o fato de que cada sítio de ligação se liga a um único aptâmero.



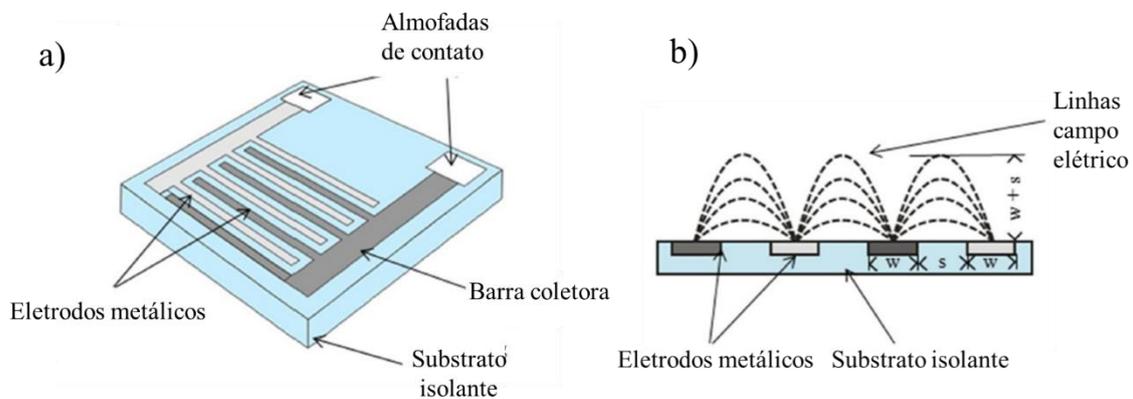
**Figura 4** – Fotografia dos eletrodos de ouro modificados. CE – contra elétrodo; RE – referência; WE – eletrodo de trabalho<sup>44</sup>.

Em outra aplicação (agora para gás) ( $\text{NH}_3$ ), um eletrodo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estabilizado com  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) foi utilizado como sensor (figura 5)<sup>45</sup>. Ou seja, ao invés de utilizar um circuito modelo, os pesquisadores relacionaram os valores de  $|Z|$ ,  $Z'$ ,  $Z''$  e  $\theta$  à concentração de  $\text{NH}_3$ , e os parâmetros variaram com a presença do gás, sendo  $\theta$  a representação da melhor taxa de recuperação. O motivo do melhor desempenho do ângulo de fase em relação aos valores de impedância não é explicado pelos autores.



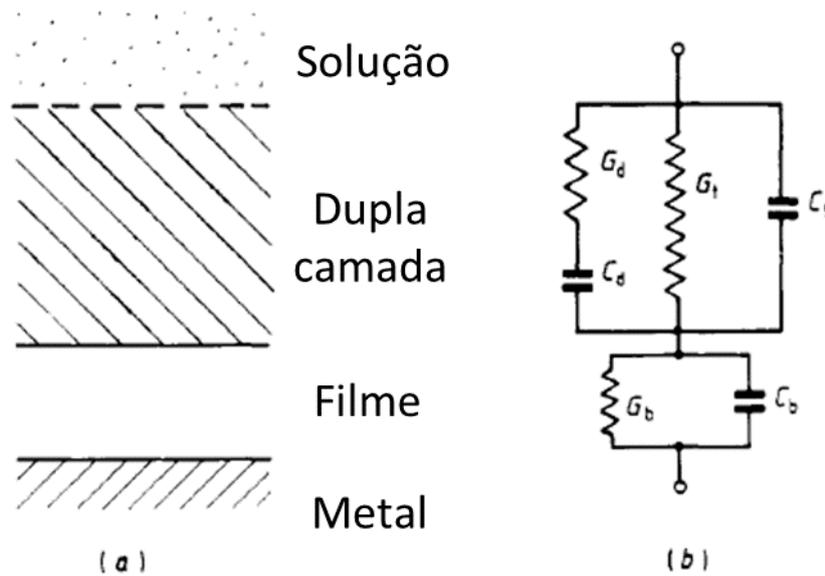
**Figura 5** – Estrutura esquemática do sensor de YSZ adaptada<sup>45</sup>.

Uma outra opção para sensores impedimétricos é a utilização de eletrodos interdigitados como unidades transdutoras (o termo interdigitados advém do fato de os eletrodos serem compostos por um conjunto de pares de tiras metálicas (dígitos) interconectados<sup>46</sup>). Esse conjunto de pares é depositado em substrato isolante, como na figura 6<sup>a</sup>, e sua sensibilidade depende da distância entre os dígitos – que varia de milímetros a nanômetros, tamanho, largura e quantidade de dígitos que formam a geometria e área do eletrodo<sup>47</sup>. Além disso, como o fluxo de corrente entre eles é praticamente zero sob condição de circuito aberto, não há necessidade de um eletrodo de referência pois a penetração do campo elétrico é proporcional a distância entre os dígitos do eletrodo e depende da frequência com a corrente fluindo próximo a superfície. A figura 6b<sup>46</sup> representa este conceito:



**Figura 6** – Representação do a) arranjo de eletrodos interdigitados, b) seção transversal e representação do campo elétrico, adaptado<sup>46</sup>.

Preferencialmente, a superfície do eletrodo é funcionalizada com algum material (polímeros condutores, polieletrólitos, nanomateriais de carbono, nanopartículas inorgânicas, e complexos metálicos), o que dá origem à formação de um filme que proporciona melhor interação entre a interface da dupla camada elétrica e o analito alvo<sup>48</sup>. Essa nova estrutura gerada é explicada pelo modelo de Taylor<sup>49</sup>, e uma representação da secção transversal do eletrodo modificado e o circuito proposto por Taylor são apresentados na figura 7.



**Figura 7** – a) Seção transversal de um eletrodo interdigitados funcionalizado com um filme imerso em uma solução e b) circuito equivalente. Adaptado<sup>49</sup>.

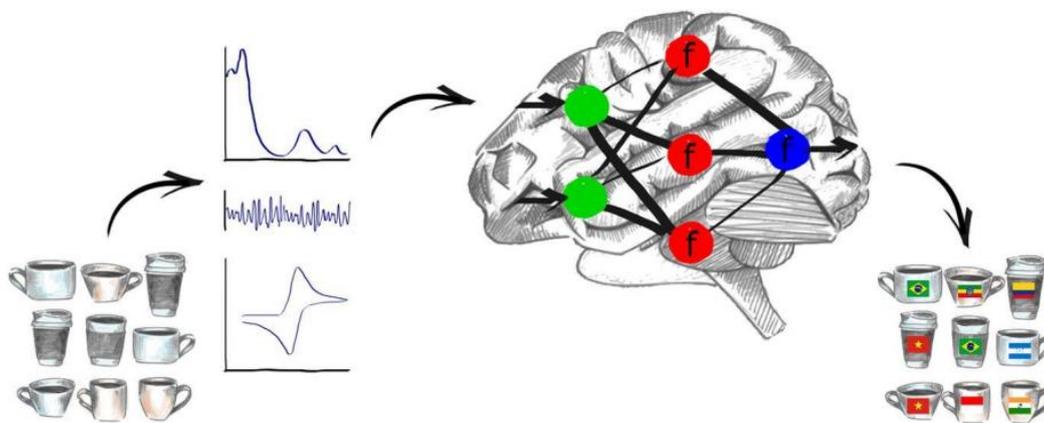
Quando o eletrodo modificado é imerso na solução, uma dupla camada é formada na superfície (tal como exemplificado na figura 7<sup>a</sup>), e a resposta elétrica pode ser modelada pelo circuito equivalente da figura 7<sup>b</sup>. Nesse modelo,  $C_g$  é a capacitância geométrica do eletrodo interdigitado,  $G_t$  é a condutância por transferência de cargas por meio da interface filme solução. Sendo assim, a resposta da dupla camada para aplicações de tensão alternada é representada pela componente capacitiva  $C_D$ , a qual é carregada pela condutância da solução  $G_D$ . A presença do filme é contabilizada pela inclusão de uma combinação paralela de capacitância  $C_b$  e condutância  $G_b$  em que ambos são dependentes da frequência empregada.

Dessa forma, apesar das vantagens de miniaturização, do custo relativamente baixo, da não necessidade de um eletrodo de referência e da possibilidade de utilizar os mais diversos materiais para a construção, os sensores impedimétricos formados por eletrodos interdigitados apresentam respostas não específicas. Por isso, é necessário um conjunto de sensores como em uma língua eletrônica.

### Língua eletrônica (LE)

A língua eletrônica é um instrumento analítico composto por um arranjo de sensores químicos não-específicos, de baixa seletividade, com alta estabilidade e sensibilidade cruzada a diferentes espécies químicas em solução, associados a um método apropriado de reconhecimento de padrões e ou calibração multivariada para o processamento de dados obtidos. A definição acima foi proposta por Vlasov em relatório técnico à IUPAC e, nele, o termo sensibilidade cruzada (*cross-sensitivity*) também foi definido. Assim, sensibilidade cruzada nada mais é do que a habilidade de um único sensor de responder reprodutivamente a diferentes analitos em solução<sup>50</sup>.

A figura 8<sup>51</sup> apresenta uma ilustração do princípio de funcionamento dos sistemas do tipo LE. Nela, um conjunto de amostras de café é analisado por diferentes sensores com sensibilidade cruzada às amostras (arranjo de sensores), produzindo sinais analíticos (elétricos, óticos, eletroquímicos, etc.). Depois, o conjunto de dados gerados é processado por técnicas de quimiometria (cérebro), produzindo como resultado a discriminação dos diferentes tipos de café por sua origem geográfica.



**Figura 8** – Princípio de funcionamento de uma língua eletrônica: propriedades físicas, químicas e bioquímicas das amostras são medidas pelas diversas técnicas no arranjo de sensores que, por sua vez, traduzem essas propriedades em um sinal analítico mensurável<sup>51</sup>.

O nome língua surge porque o reconhecimento de amostras líquidas é feito de maneira análoga ao sistema gustativo biológico. O líquido (ou sólido) interage com as membranas das papilas gustativas localizadas na língua e a informação química é transformada em sinal elétrico que, por sua vez, é transmitido ao cérebro pelos nervos

fazendo com que o sabor seja reconhecido. Entretanto, o reconhecimento não é feito pela discriminação específica de cada substância química individual, mas sim, na classificação de um padrão de informações que representam o líquido, a qual atribui-se o nome de seletividade global<sup>52</sup>.

É pertinente destacar que outra razão para a escolha do nome língua foi sua primeira aplicação para o arranjo de sensores não específicos, ou seja, quando foi utilizada como sensor de sabor. Patentado em 1989, ele podia responder para cada sabor característico de forma independente, quantificar e classificar os sabores das comidas de acordo com 6 tipos característicos de sabor: salinidade, acidez, doçura, amargura, umami e adstringência (o artigo que descreve este sensor foi publicado em 1990<sup>53</sup>). Dispositivos baseados nessa tecnologia foram construídos e, atualmente, aproximadamente 600 máquinas são utilizadas em indústrias alimentícias e farmacêuticas<sup>54</sup>. A figura 9a e 9b apresentam uma LE comercial (TS-5000Z) e a figura 9c apresenta o multicanal utilizado na publicação do artigo.



**Figura 9** – Fotografia do a) Sensor de sabor TS-5000Z, b) membranas sensoras lipídio/polímero e c) sonda multicanal desenvolvida nos anos de 1980<sup>54</sup>.

Os sensores da figura 9b e 9c são potenciométricos e cada um deles é recoberto por uma membrana lipídica diferente. As membranas da figura 9c, por exemplo, foram formadas por oito tipos de moléculas análogas a lipídios e misturadas com poli(cloreto de vinila) e dioctil fenilfosfato. O sinal das amostras foi medido comparando-se a diferença de potencial entre as membranas lipídicas e o eletrodo de referência de Ag/AgCl, e os sabores eram determinados utilizando o padrão de respostas dos oito sensores. Posteriormente, o arranjo foi capaz de discriminar diversas bebidas, mas, embora tenha apresentado este resultado, não é capaz de fornecer informações sobre a qualidade das delas<sup>55</sup>.

As aplicações e os métodos de medição vão além dos apresentados por Toko tendo em vista que novos grupos de pesquisas surgiram na Rússia, na Espanha, na Suécia,

nos Estados Unidos, no Reino Unido e no Brasil. Os arranjos de sensores usaram outras medidas que não apenas os potenciométricos e novas ‘famílias’ de sensores foram geradas: os voltamétricos, impedimétricos, ópticos e acústicos. A tabela 2 apresenta estes sensores, o grupo responsável pelo desenvolvimento e a aplicação da LE projetada. É importante ressaltar que sistemas híbridos também foram propostos, unindo arranjos de sensores de gás (nariz eletrônico) e LE<sup>56</sup> e, conseqüentemente, melhorando o desempenho do sistema.

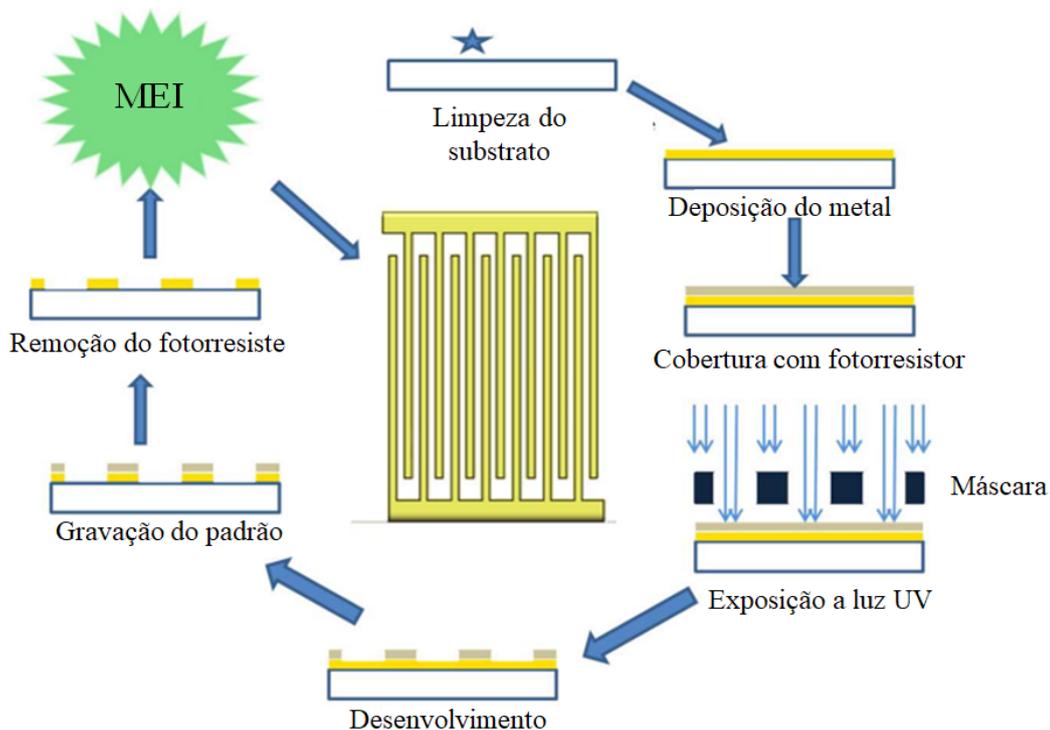
**Tabela 2** – Exemplos de diferentes famílias de sensores usados para formar o arranjo de sensores na língua eletrônica.

<b>Família de sensores</b>	<b>Grupo de Pesquisa</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
<b>Pontenciométrico</b>	Toko (Japão)	Mimetizar paladar humano	53
<b>Pontenciométrico</b>	Vlasov (Rússia)	Determinação de metais pesados em lençóis freáticos	57
<b>ISFETs</b>	Bratov (Espanha)	Determinação de vários íons na água	58
<b>Voltamétrico</b>	Winqvist (Suíça)	Análise de bebidas, como suco e leite	59
<b>Ótico</b>	Mc. Devitt (Estados Unidos)	pH, Ca <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> e galactose na água	60
<b>Acústico</b>	Gardner (Reino Unido)	Sabores básicos	61
<b>Impedimétrico</b>	Mattoso (Brasil)	Sabores básicos, vinhos e café	62

A escolha da família de sensores a ser utilizada leva em conta as propriedades físico-químicas dos analitos. No caso dos sensores voltamétricos, é necessário que o analito seja susceptível a reações redox na faixa de potencial em que os eletrodos operam.

Há também questões instrumentais, como a necessidade de eletrodos de referência, mas, neste caso, os sensores impedimétricos apresentam uma certa vantagem pois o arranjo experimental é bem mais simples. Além disso, ao contrário dos sensores potenciométricos e voltamétricos que necessitam do eletrodo de referência, a LE impedimétrica pode ser construída apenas com eletrodos interdigitados e o analisador de impedância.

Como dito no tópico anterior, a geometria do eletrodo tem papel determinante na sensibilidade da LE. Recentemente, os avanços tecnológicos geraram metodologias para produção em escala industrial com baixo custo e sem praticamente nenhuma restrição de material para servir como substrato, incluindo substratos flexíveis<sup>63</sup>. A fotolitografia, por exemplo, é a técnica mais tradicional para geração de micro padrões com alta resolução<sup>46</sup>. A figura 10 apresenta o processo de produção de um micro eletrodo interdigitados (MEI) por fotolitografia.



**Figura 10** – Representação esquemática do processo de produção de MEI por fotolitografia. Adaptado<sup>64</sup>.

A primeira etapa é a limpeza do substrato escolhido, seguido da deposição de um filme metálico com a espessura desejada para os dígitos. Depois, o filme metálico é coberto com material fotorresiste. Na próxima etapa, o padrão dos dígitos começa a ser formado, o eletrodo é exposto à radiação UV em áreas selecionadas e a seleção é feita pela máscara previamente construída. O filme metálico que não está coberto pelo

fotorresiste é removido quimicamente, o padrão dos dígitos é gravado e, por último, o fotorresiste remanescente é removido e o eletrodo interdigitado está pronto para uso.

Terminada a produção dos MEI, espera-se que estes estejam eletricamente idênticos. Isso, porém, não contempla o pré-requisito para uma LE, que é o arranjo de sensores com respostas diferentes ao analito. Assim, a melhor estratégia para sanar este problema é a funcionalização da superfície com uma camada sensível a pequenas mudanças elétricas no meio líquido<sup>52</sup>. As principais técnicas empregadas depositam materiais na escala de micro até nanômetros, incluindo *Layer-by-Layer* (LbL), Langmuir-Blodgett, spin-coating, drop-casting, sputtering, deposição química por vapor e recobrimento por nanofibras<sup>46</sup>. Dentre elas, a técnica mais utilizada é a LbL uma vez que envolve interações secundárias (pareamento iônico, ligação de hidrogênio, forças de dispersão) entre os materiais constituintes dos filmes, possibilitando, em teoria, o uso de qualquer tipo de material. Além disso, é de fácil execução pois não requer vidraria sofisticada, pode ser realizada em temperatura ambiente e executada sobre qualquer tipo de substrato (metal, cerâmica ou polímero). Pode ainda produzir filmes com espessura, composição e estrutura variadas<sup>65</sup>.

A união dos MEI e das modificações amplia as aplicações da LE e não se limita apenas à diferenciação de sabores, pois apresenta também matrizes mais complexas onde há várias espécies químicas que podem inibir ou gerar efeitos sinérgicos, o que acarreta uma dificuldade de análise significativa para técnicas analíticas convencionais. Um exemplo dessa metodologia é o último trabalho destacado na tabela 2, na qual Mattoso e colaboradores desenvolveram um arranjo de sensores capaz de diferenciar vinhos tintos com extrema acurácia, dispensando análises caras e falhas humanas. Esse desempenho só foi possível por que os MEI foram modificados com filmes ultrafinos de polímeros condutores combinados com diferentes materiais<sup>62</sup>.

A utilização de LE para detecção de pesticidas/herbicidas, embora seja pouco explorado, não é algo inédito na literatura. Cortina, Valle e Marty<sup>66</sup> desenvolveram uma LE baseada em biossensores de inibição e rede neural artificial como metodologia de reconhecimento de padrões. O sensor foi capaz de detectar os pesticidas diclorvós e carbofurano, atingindo limites de detecção de 0,79 nM e 4,1 nM, respectivamente. O mesmo sistema foi aplicado em amostras reais e os resultados comparados ao obtido por espectrofotometria, obtendo excelente resultados para o carbofurano (5,0 nM

espectrofotometria e 5,2 nM LE) e resultados menos expressivos para o dichlorvos (10 nM espectrofotometria e 0,8 nM LE).

Utilizando uma LE impedimétrica (semelhante à proposta desta tese), Facure e colaboradores<sup>67</sup> detectaram os pesticidas organofosforados malation e cadusafós em nível de concentração traço. O conjunto de sensores foi baseado em filmes de óxido de grafeno reduzido (RGO) e seus nanocompósitos. O tratamento dos dados obtidos foi realizado por APC. O arranjo de sensores foi capaz de distinguir os dois pesticidas mesmo em concentrações da ordem de  $10^{-11}$  g L<sup>-1</sup>, além de apresentarem correlação linear entre resposta elétrica e concentração.

No caso específico do glifosato, há três artigos científicos que descrevem a evolução de uma LE voltamétrica na detecção do herbicida. Inicialmente, dois conjuntos de eletrodos metálicos foram encapsulados em cilindros de aço-inoxidável (Figura 11), respondendo reprodutivamente a aminas como o glifosato e utilizando a voltametria como técnica de transdução<sup>68</sup>.



**Figura 11** – Fotografia dos eletrodos metálicos encapsulados em cilindros de aço-inoxidável e uma caneta para critérios de comparação de tamanho<sup>69</sup>.

Os eletrodos eram constituídos por um conjunto de quatro metais nobres (Au, Pt, Rh e Ir) e um conjunto de quatro metais “não-nobres” (Ni, Co, Cu e Ag). Foram utilizados para determinação do glifosato a voltametria de pulso diferencial (VPD) tendo

em vista que o objetivo foi a criação de um modelo matemático para quantificar glifosato e discriminá-lo de possíveis interferentes<sup>69</sup>. Por fim, o melhor arranjo foi determinado utilizando a combinação de eletrodos de Rh, Cu e Co.

Em trabalhos semelhantes, a mesma língua eletrônica foi utilizada. Entretanto, a combinação de eletrodos de trabalho foi alterada utilizando platina, cobre e cobalto. Para determinação do glifosato, a técnica quimiométrica utilizada foi a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), além da avaliação da interferência do ácido húmico e do íon  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>70</sup>. Por último, o mesmo sistema foi utilizado outra vez com o objetivo de comparar os resultados obtidos por métodos estatísticos e por rede neural artificial. Para isso, reduziu-se o arranjo de sensores para dois, apenas (cobre e cobalto), por apresentarem maior sensibilidade<sup>71</sup>.

Como apresentado durante este e o tópico anterior, bem como pela própria definição de LE, os métodos estatísticos são fundamentais para o seu desenvolvimento e funcionamento. Por isso, é possível verificar que todos os trabalhos relacionados aos sensores não específicos usam ferramentas de estáticas de análise multivariada.

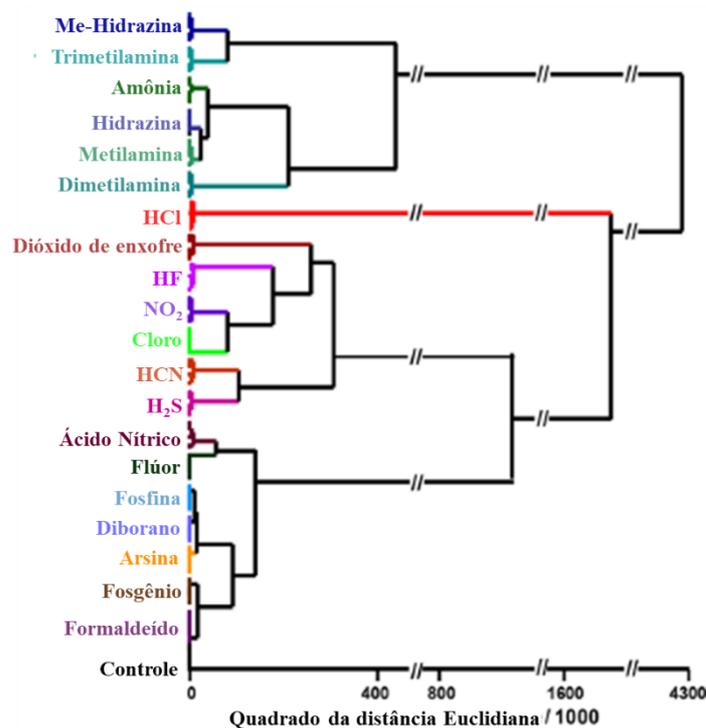
### **Análise multivariada**

A análise multivariada pode ser definida como o estudo estatístico de experimentos nos quais a maioria são realizados em cada unidade experimental, sendo a relação multivariada entre as medições e suas estruturas importantes para o entendimento do experimento<sup>72</sup>. Essas metodologias englobam uma série de algoritmos derivados do trabalho de Lawton e Sylvestre, responsável por determinar o formato de duas funções sobrepostas por meio de um conjunto de amostras com diferentes adições das duas misturas<sup>73</sup>.

Para o caso específico da LE, esses algoritmos são necessários pela alta dimensionalidade dos dados gerados na análise. Por exemplo, uma LE com um arranjo de dez sensores irá gerar uma função com 11 dimensões (uma da amostra, 10 dos sensores). Assim, ao contrário de um espectro de absorção UV-vis, onde há apenas duas dimensões (uma absorbância para cada comprimento de onda), os resultados gerados pela LE formam uma matriz de dados, o que dificulta a visualização gráfica e a relação entre as variáveis investigadas.

Os algoritmos podem receber diversas classificações a depender de como os dados são obtidos e tratados. Em relação à atribuição de rótulo aos dados de saída, os algoritmos podem ser do tipo supervisionados ou não-supervisionados. No caso do primeiro, o algoritmo relaciona uma saída com uma entrada com base em dados rotulados (classe ou valor numérico), gerando resultados de classificação para classes e resultados de regressão para números. No caso dos não-supervisionados, não é atribuído nenhum rótulo, pois, os algoritmos buscam padrões e similaridades entre os dados e geram resultados de agrupamentos<sup>74</sup>.

Para o caso específico desta tese, dois algoritmos se destacam, a saber: a análise de agrupamento hierárquico (HAC) e, principalmente, a análise dos componentes principais APC. O HAC é uma técnica de agrupamento no qual grupos de pontos (*clusters*) são criados em um espaço multidimensional, em um número discreto de etapas e conectados por meio de algum tipo de distância, como a euclidiana<sup>74</sup>. A figura 12 apresenta um exemplo de HAC aplicado a 17 resíduos industriais tóxicos.



**Figura 12** – Dendrograma de HAC para 17 resíduos industriais tóxicos em concentrações imediatamente perigosas para vida ou saúde. Adaptado<sup>75</sup>.

Os dendrogramas de HAC fornecem um método direto de apresentar semi-quantitativamente a similaridade entre os grupos. Isso porque eles podem indicar similaridades químicas, tal como visto na Figura 12 onde os compostos de nitrogênio

orgânico (Me-hidrazina, trimetilamônia, hidrazina, metilamina e dimetilamina) e a amônia estão localizados no grupo superior do dendrograma. Contudo, a HAC apresenta algumas limitações, como a dificuldade em análises preditivas (como todo algoritmo não-supervisionado), a necessidade de recriação de todo o dendrograma por adição de novos dados, e a facilidade na interpretação equivocada dos dados<sup>76</sup>.

O APC é provavelmente a técnica de análise multivariada mais antiga e melhor conhecida. Inicialmente introduzida por Pearson (1901) e desenvolvida de modo independente por Hotelling (1933), teve seu desenvolvimento posterior com Anderson (1964), que discutiu o aspecto assintótico dos coeficientes. Posteriormente, Rao's (1964) apresentou diversas possíveis aplicações, Gower (1966) tratou das relações da APC com várias outras técnicas estatísticas e, por fim, Jeffers (1967), que aplicou de fato a APC a dois estudos de caso. Como várias outras técnicas de análises multivariadas, não foi muito aplicada até o desenvolvimento dos computadores, mas, agora, é bem estabelecida e faz parte das funções básicas de qualquer programa de estatística<sup>77</sup>.

De forma bem simplificada, a ideia geral da APC é reduzir o número de dimensões de um conjunto de dados – que é exatamente o problema encontrado nos dados das LE. Sendo assim, para reduzir a dimensionalidade do sistema, utiliza um rigoroso método matemático para encontrar relações redundantes entre as variáveis, buscando encontrar as ortogonais que expliquem a variância dos dados em um menor número delas. Dessa forma, pode transformar as variáveis de um grupo de grande dimensionalidade em um novo grupo com uma dimensionalidade menor e com o mínimo possível de perdas de informações do conjunto inicial de dados<sup>77</sup>.

Para executar essa redução, a APC gera um conjunto de variáveis por meio da combinação linear das variáveis iniciais que mais contribuem para tornar as amostras diferentes entre si. As combinações lineares geradas são chamadas de Componentes Principais (PC), e são organizadas de tal forma que a primeira componente principal (PC1) contenha a maior quantidade de variância explicada, e a segunda componente principal (PC2) possua a segunda maior quantidade de variância explicada e assim por diante. Cada uma delas é ortogonal entre si, evitando a redundância de informações. O PC1 é um eixo simples no espaço e a projeção de cada observação sobre esse eixo resulta nas coordenadas das observações nessa nova variável, constituindo os escores. A importância de cada PC é expressa em termos de sua respectiva variância explicada, sendo a direção do eixo especificada pelo cosseno do ângulo de cada PC em relação à

cada variável original, resultando no vetor de pesos (*loadings*) de cada uma. Os escores descrevem a distribuição dos dados em termos dos padrões das amostras <sup>78</sup>.

A matriz de transformação utilizada para o cálculo da APC consiste em uma matriz cujas linhas são os autovetores da matriz de covariância estimada dos dados (equação 5), podendo ser descrita em termos de matemática matricial segundo a equação 6.

$$\text{covariância}(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n [(X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})]}{n}$$

**Equação 5** – Equação para cálculo da covariância de uma matriz de duas dimensões, X e Y.

A variável *n* representa o número de itens de dados obtidos; *X* é a primeira e *Y* é a segunda dimensão; os valores com barra sobrescrita são as médias; *X<sub>i</sub>* e *Y<sub>i</sub>* são cada um dos elementos das linhas nas duas direções X e Y, na *i*-ésima posição<sup>79</sup>.

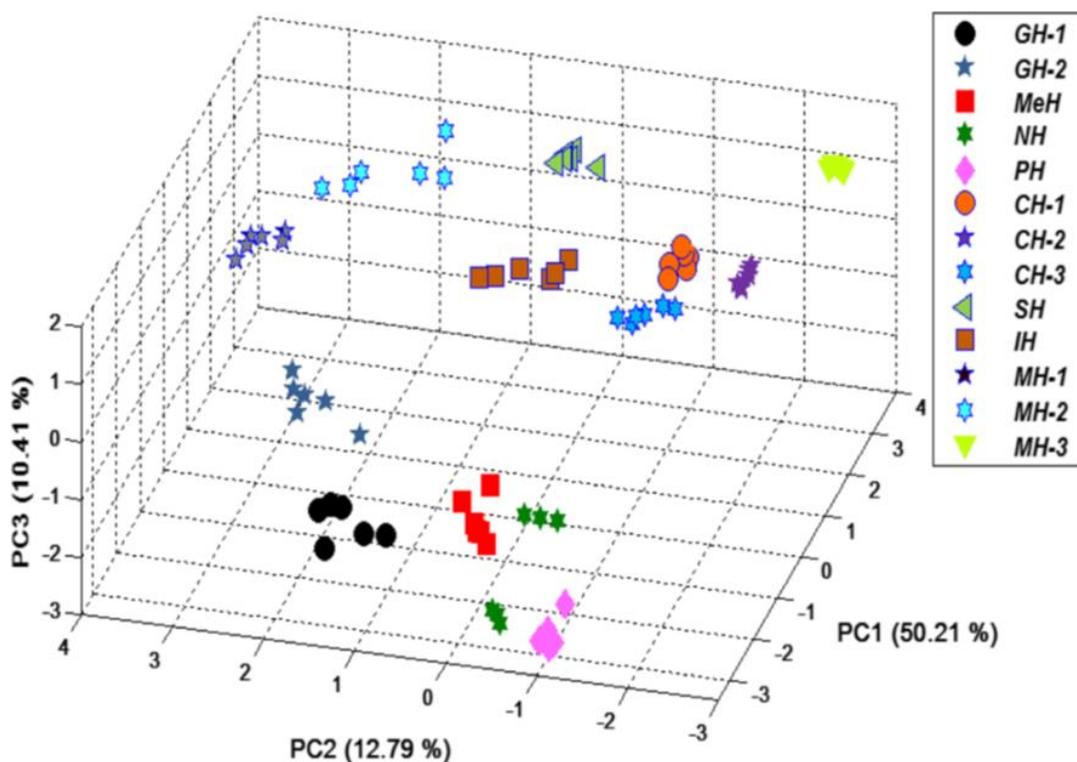
$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + t_3 p_3^T + E = TP^T + E$$

**Equação 6** – Equação simplificada da representação matricial de uma APC.

Na equação 6, **X** (I x J) é a matriz de dados original; **T** (I x R) é a matriz de escores; **P** (J x R) é a matriz de *loadings*; e **E** (I x J) é a matriz de resíduo. Assim, I são as linhas com as medidas obtidas para cada sensor; J são as colunas com os sensores; e R é o número de PCs necessárias para descrever o conjunto original de dados<sup>80</sup>.

No caso de arranjos de sensores, a análise dos dados pode ser feita empregando APC, pois, geralmente, o número de amostras e sensores é maior que três (o que não permite a análise direta dos dados brutos de forma simples). Para isso, os dados brutos são organizados em forma de matriz, seguido da aplicação do procedimento matemático da APC que leva a um novo conjunto de três matrizes: *loadings*, score e uma de resíduo. Com isso, as relações entre as amostras e os sensores podem ser explicadas em termos de gráficos de escores e *loadings*<sup>80</sup>.

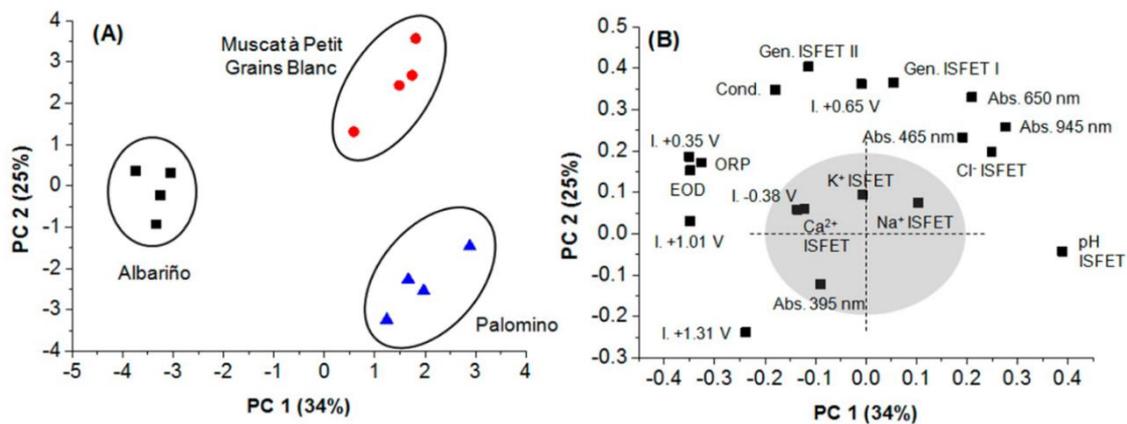
A aplicação mais encontrada para a utilização da APC em LE é o gráfico de escores PC1 x PC2 ou, quando necessário, um gráfico de três dimensões: PC1 x PC2 x PC3 para discriminação das espécies analisadas. No trabalho de Bougrini e colaboradores<sup>81</sup>, os autores distinguiram 13 tipos diferentes de mel com uma LE voltamétrica (Figura 13). Para realizar a diferenciação, necessitaram de um gráfico tridimensional pois PC2 e PC3 representaram uma variância dos dados bem próximas: 12,79% e 10,41%, respectivamente. A diferenciação das espécies foi determinada por sua distância euclidiana, o que quer dizer que, quanto mais próximos os pontos, mais similares são as amostras.



**Figura 13** – Gráfico de escores da APC correspondentes às diferentes medidas para as diferentes amostras de mel<sup>81</sup>.

Outra aplicação da APC é no tocante à compreensão sobre a relação entre os componentes do arranjo de sensores e os analitos. Nesse caso, os valores de *loading* são graficados da mesma forma que o escore. Capitán e colaboradores<sup>82</sup> fazem uso do gráfico de *loadings* para entender o papel dos diversos mecanismos de detecção aplicados (Figura 14), de forma que, na figura 14a, temos a separação de três tipos de vinhos. Já na Figura 14b, temos o gráfico dos *loadings* para cada um dos eletrodos íon seletivo ou comprimento de onda do espectro UV-vis. A determinação de vários parâmetros simultâneos só foi possível porque o sistema foi construído em microfluídica.

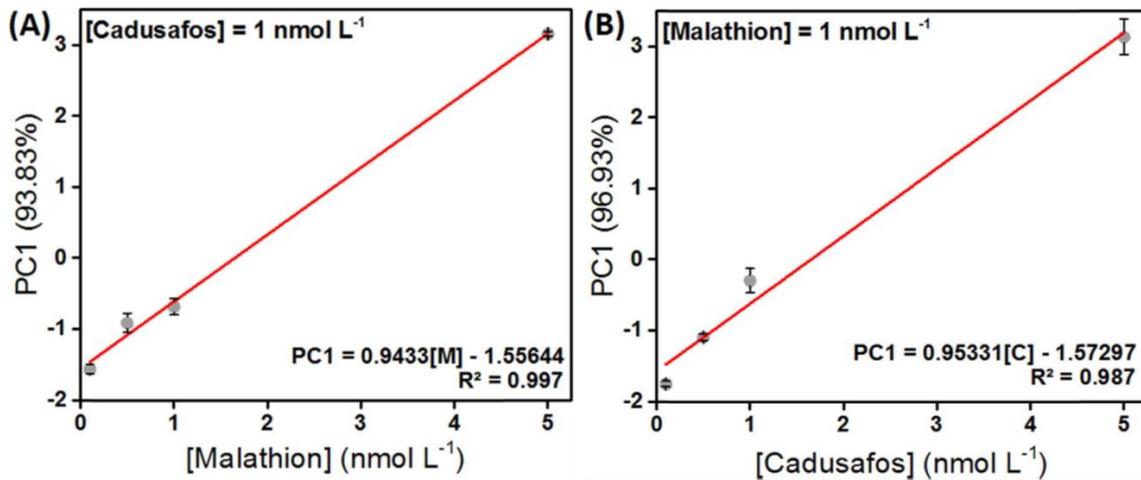
O critério de análise é exatamente o mesmo: quanto maior é a proximidade entre os pontos, maior é a proximidade entre os dados. Contudo, como agora o que está em avaliação é a importância da medida para o arranjo de sensores, o mais importante é que eles estejam distantes. Por exemplo, a abs. 650 nm e a abs. 945 nm estão bem próximas; assim, os valores das duas medidas são redundantes, indicando que apenas uma das medidas seria suficiente para resultados semelhantes.



**Figura 14** – Gráfico de APC correspondente às diferentes medidas para o vinho Albariño, Muscat à Petit e Grains Blanc, a) gráfico de escore e b) gráfico de *loadings*<sup>82</sup>.

Outra informação disponível é a relação entre o analito e uma medida específica pois, quanto mais próximo dois pontos estiverem, mais correlacionados estarão. Dessa maneira, as medidas que mais contribuem para separação do vinho Albariño são o ORP, EOD e I + 1,01V; para o Muscat à Petit são os Gen ISFET I, I + 0,65V; e para o Palomino o pH é o que mais o difere dos outros vinhos analisados.

Por fim, em alguns casos é possível fazer não só uma análise qualitativa de classificação, mas até mesmo extrapolar a ferramenta e realizar uma análise quantitativa com APC. No trabalho de Facure e colaboradores<sup>67</sup>, o arranjo de sensores é capaz de distinguir de forma quantitativa a concentração dos pesticidas cadusafós e malathion, (Figura 15a e Figura 15b), respectivamente. A análise quantitativa é feita pelo gráfico de PC1 x concentração do pesticida, e a concentração de um pesticida é fixa e a do outro variada. É necessário ressaltar que no trabalho citado os autores indicam uma relação linear entre a concentração e a PC1; no entanto, essa relação precisa ser melhor investigada uma vez que no trabalho são usados poucos pontos, com uma distância relativamente grande, não sendo claro se há de fato uma relação linear.



**Figura 15** – Média dos valores de PC1 versus a concentração de a) Cadusafos e b) Malation<sup>67</sup>.

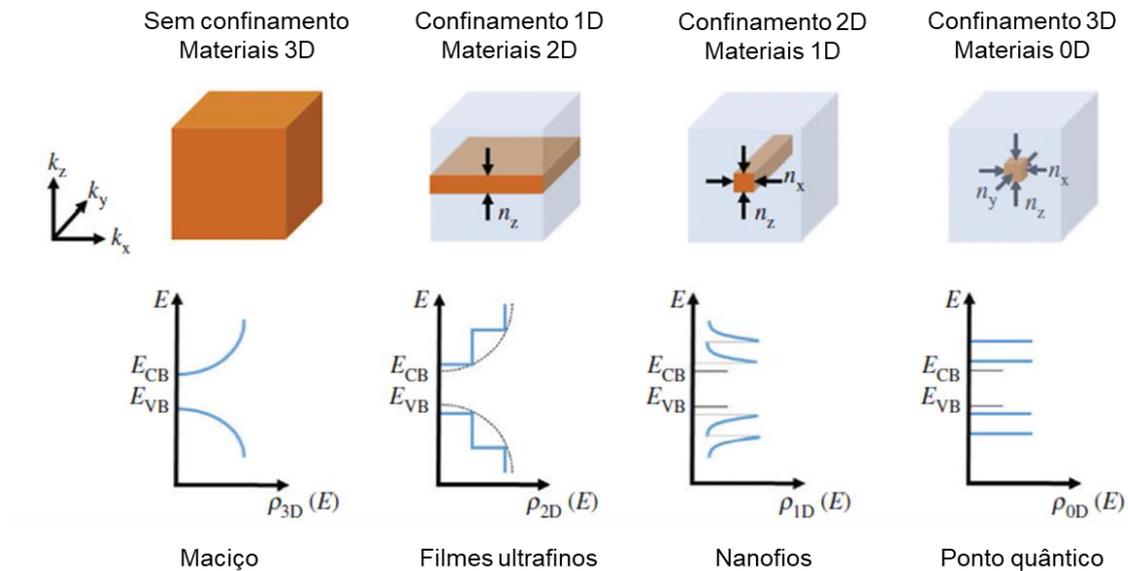
Como citado no tópico sobre Impedância Elétrica, a LE baseada em medidas de impedância elétrica utiliza em geral o mesmo MEI. No caso da obtenção de sensores com respostas distintas, faz-se necessária a funcionalização para obtenção de resultados preferencialmente ortogonais entre os sensores. Desta maneira, identifica-se que os nanomateriais são os mais utilizados por apresentarem resultados extremamente promissores.

## Nanomateriais

Nas últimas décadas, a integração de nanomateriais teve um grande impacto no desempenho dos sensores. Avanços significativos foram alcançados em metodologias para sínteses de tal forma que agora é possível preparar uma variedade de nanomateriais com controle rígido de tamanho, formato, carga superficial e características físico-químicas<sup>83</sup>. Os principais nanomateriais estudados e, por consequência, sintetizados, são aqueles baseados em carbono, tal como grafeno, nanotubos e fulerenos; as nanopartículas de metais nobres: ouro, platina e prata; e os óxidos metálicos: dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de cobre e dióxido de cério<sup>84</sup>.

O primeiro efeito da redução do tamanho e, conseqüentemente, da transformação de materiais maciços em nanomateriais é o aumento expressivo da área superficial. Por exemplo, o grafite apresenta área superficial de aproximadamente 10<sup>2</sup> m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sup>85</sup>. Já o grafeno – que é apenas uma única folha de grafite, apresenta área superficial teórica de 2,6.10<sup>3</sup> m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sup>12</sup>, um aumento maior que uma ordem de grandeza. Entretanto, novas

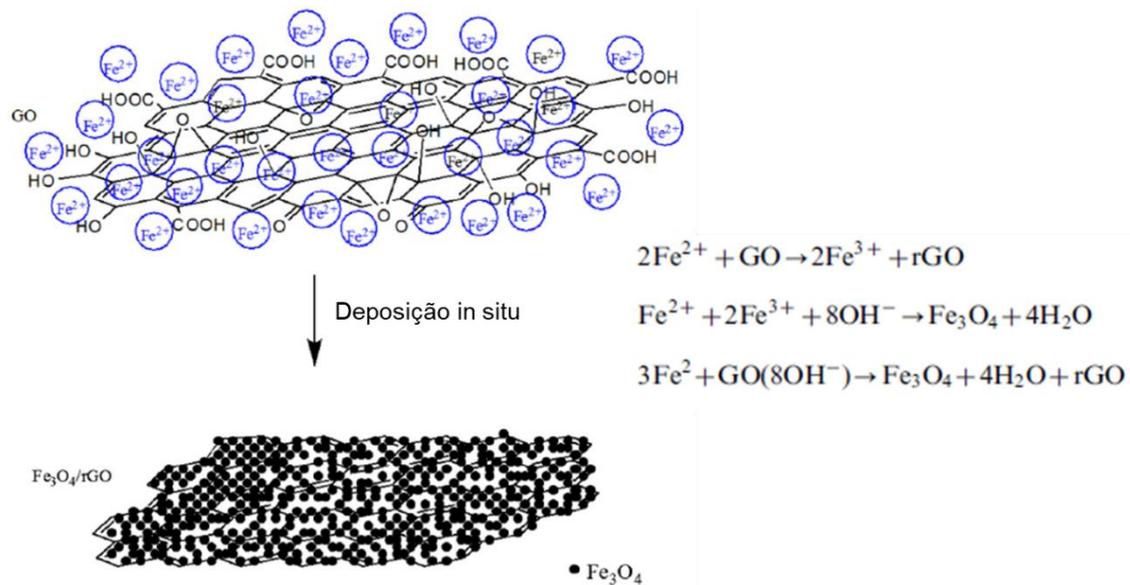
propriedades podem surgir do confinamento quântico, conforme exemplificado na Figura 16.



**Figura 16** – Ilustração esquemática da quebra de simetria e aspecto de função da densidade de carga para materiais 1D, 2D, 3D confinados. Adaptado<sup>86</sup>.

Se uma das dimensões é reduzida a tamanho nanométrico e gera filmes ultrafinos, é possível obter nanomateriais 2D; quando a redução para tamanhos nanométricos ocorre em 2D e gera, por exemplo, nanofios, obtém-se os nanomateriais 1D; e quando as três dimensões são reduzidas a tamanho nanométrico e geram, por exemplo, pontos quânticos, são obtidos nanomateriais 0D. Esse efeito da redução no tamanho e, conseqüentemente, do confinamento, altera características como o aumento do *band gap* e a formação de níveis discretos de densidade de estados. Como efeito subsequente, é possível a geração de bandas plasmônicas em nanopartículas metálicas<sup>87</sup>.

Nesse contexto, um material promissor amplamente utilizado no desenvolvimento de sensores, é o óxido de grafeno (GO). Assim como o grafeno em si, o GO é um nanomaterial 2D composto por uma combinação de carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$ , sendo estes últimos envolvidos em grupos funcionais oxigenados. Essa estrutura não estequiométrica é estritamente dependente da síntese empregada e a presença de grupos oxigenados permite a dispersão do material em água, além de servirem como sítios para funcionalização e, conseqüentemente, geração de novos compósitos<sup>88</sup>, conforme mostra a Figura 17.



**Figura 17** – Ilustração esquemática da formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  e reações envolvidas na formação. Adaptado<sup>89</sup>.

Na figura 17 é apresentado um exemplo da versatilidade do GO. Inicialmente, a suspensão dele tem seu pH elevado com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  até 11 ou 12, visando o máximo de desprotonação dos grupos oxigenados na folha. Na etapa seguinte,  $\text{FeSO}_4$  é lentamente adicionado à solução e mantido sob agitação por 24h. Nessa etapa, o  $\text{Fe}^{2+}$  é atraído pela carga negativa da folha de GO até se coordenar, o que o faz atuar como agente oxidante, e a ser reduzido para óxido de grafeno reduzido (rGO), gerando a espécie  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, como o meio está alcalino, ocorre a reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , gerando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , constituindo um novo composto solúvel em água, magnético e mais condutivo que os materiais de partida<sup>89</sup>.

Além do ferro, outros metais também apresentam propriedades que melhoram o desempenho dos sensores. Um dos exemplos é o cério, lantanídeo mais abundante na crosta terrestre, com 66,5 ppm (quantidade maior, por exemplo, que cobre (60 ppm) e estanho (2,3 ppm)). O Ce é importante não só por sua abundância, mas também pela configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$  que possui – o que gera dois estados de oxidação mais comuns,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  (diferente de todos os outros lantanídeos). Por existir nesses dois estados de oxidação, o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) é amplamente estudado e têm contribuído para o desenvolvimentos nas áreas de eliminação de gases tóxicos de exaustores, membrana permeáveis para oxigênio, células combustíveis, materiais para polimento de vidro, filmes finos eletrocromáticos, sensores, entre outros<sup>90</sup>.

Várias das aplicações citadas anteriormente apresentam melhor desempenho quando o CeO<sub>2</sub> está associado a outros materiais, formando um nanocompósito. Em um trabalho de Sagadevan e colaboradores<sup>14</sup>, um nanocompósito de CeO<sub>2</sub>/rGO foi sintetizado e caracterizado, de forma que o desempenho eletroquímico foi comparado entre o compósito e as nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. A primeira vantagem da inserção do rGO é a redução do band gap do nanocompósito devido a transferência de carga entre o CeO<sub>2</sub> e o rGO. Além disso, o nanocompósito apresenta um aumento da capacitância, de 77 F g<sup>-1</sup> para 89 F g<sup>-1</sup>.

Entretanto, salienta-se que o trabalho de Sagadevan não é caso isolado. A tabela 3 apresenta outros trabalhos nos quais um nanocompósito é formado pela associação do CeO<sub>2</sub> com GO com foco específico no desenvolvimento de sensores.

**Tabela 3** – Exemplos de diferentes sensores formado por compósitos CeO<sub>2</sub>/GO.

Analito	Síntese	Detecção	Referência
Colesterol	Hidrólise alcalina sob folhas de óxido de grafeno	Eletroquimioluminescência	91
Sulfadiazina	Não informa a síntese, apenas que foram realizados no CEE da universidade do Teerão	Voltametria com eletrodo de pasta de carbono modificado	92
Fenitrotona	síntese hidrotermal	Voltametria com eletrodo de carbono modificado	93
Biomarcador de câncer bucal	Mistura de CeO <sub>2</sub> e GO em banho ultrassônico, seguido de adição de hidrazina	Voltametria com eletrodo de ITO modificado	94
NO <sub>2</sub>	síntese hidrotermal	Impedância com MEI modificado	95
Ácido ascórbico e dopamina	Mistura de CeO <sub>2</sub> e GO em banho ultrassônico, seguido de adição de hidrazina	Voltametria com eletrodo de carbono modificado	96
Triptofano	Mistura de CeO <sub>2</sub> e GO em banho ultrassônico	Voltametria com eletrodo de carbono modificado	97
CO	síntese solvotérmica	Impedância com eletrodos modificados de celulose e pasta de prata	98

Como apontado na Tabela 3, os nanocompósitos de CeO<sub>2</sub>/GO podem ser utilizados para sensores de analitos em meio líquido (colesterol, sulfadiazina, fenitrotina, biomarcador, ácido ascórbico, dopamina e triptofano) e gasoso (NO<sub>2</sub> e CO). Em relação à síntese, há três metodologias principais: a síntese separada do GO e das nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, seguida da mistura dos dois materiais em banho ultrassônico (com redução por hidrazina ou não); a síntese do GO e a produção das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> por hidrólise alcalina sobre a folha de GO; ou a síntese térmica, onde os materiais são todos adicionados e misturado na autoclave e levados ao aquecimento. Com exceção do sensor para colesterol, que detecta o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzido por luminescência, os sensores podem ser de dois tipos: voltamétricos, para amostras de líquido; e impedimétricos, para amostras de gás.

Diante do exposto nesta seção, acredita-se que uma LE impedimétrica, funcionalizada com nanomateriais baseados em óxido de grafeno, dióxido de cério e seu composto CeO<sub>2</sub>/GO para detecção de glifosato em água seja uma construção inédita de alto potencial científico e tecnológico.

# **Materiais e Métodos**

---

## Materiais e métodos

### Materiais

Os reagentes hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC, Mw 400.000 g mol<sup>-1</sup>), poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS, Mw 70.000 g mol<sup>-1</sup>), 3-mercaptopropano sulfonato de sódio 90% (3-MPS), ácido sulfúrico 98%, hidróxido de amônio 47%, cloreto de cério(III) heptaidratado, ácido perclórico 60%, hidróxido de sódio, glifosato padrão analítico, ácido aminometilfosfônico 99% (AMPA) e N-fosfometil glicina (NNG) foram adquiridos da Sigma Aldrich e utilizados assim como recebidos. O óxido de grafite sintetizado segundo método de Hummers modificado<sup>99</sup> foi fornecido pelo LABPOLN. Toda a água empregada no preparo das soluções, suspensões e deposição dos filmes foi do tipo ultrapura, resistividade 18 Mohm cm, e produzida por purificador de água Milli-Q da Milli Pore.

O glifosato comercial utilizado foi adquirido da empresa Insetimax Indústria Química, na concentração de 10% e seu nome comercial é glifomato®.

### Síntese dos materiais

#### Óxido de grafeno (GO)

O GO foi preparado na forma de uma suspensão coloidal a partir de dispersão de óxido de grafite em uma solução de hidróxido de amônio pH = 10 com um disruptor ultrassônico (Branson Soni-tech Digital Sonifier 450). A dispersão foi sonificada por 30 min, em modo pulsado (2 s ligados e 1 s desligado), à amplitude 135 W e depois centrifugada (8000 rpm, por 90 min). Os eventuais sólidos foram eliminados e a dispersão obtida foi submetida a diálise contra água destilada, com membrana de acetato de celulose, corte de massa molar de 12.500 g mol<sup>-1</sup> por 7 dias, com troca diária da água destilada. A concentração do GO foi determinada por gravimetria. Para deposição dos filmes, a concentração e o pH da suspensão de GO foram ajustadas para 0,5 g L<sup>-1</sup> e pH = 10, com solução diluída de NH<sub>4</sub>OH.

### Nanopartículas de óxido de Cério (CeO<sub>2</sub>np)

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de hidrólise alcalina. Em um erlenmeyer contendo 250 mL de solução de NH<sub>4</sub>OH (pH = 11) sob agitação magnética vigorosa e temperatura ambiente, foram adicionados, gota a gota, 20 mL de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O. Após adição do sal de cério, a mistura foi mantida sob agitação por 18h em temperatura ambiente. O sólido amarelo formado foi separado por decantação e lavado com água ultrapura por 3 vezes. Depois, foi lavado e separado em duas porções, sendo que uma foi secada em dessecador e a outra suspensa em solução diluída de HClO<sub>4</sub> (pH = 4) por sonificação (120 min, em modo pulsado, 1s ligado e 1 desligado), à amplitude de 280 W e depois centrifugada (2000 rpm, por 20 min). A concentração da dispersão coloidal foi determinada por gravimetria. Para deposição dos filmes, a concentração da suspensão foi ajustada para 1 g L<sup>-1</sup> e pH = 4.

### Nanocompósito CeO<sub>2</sub> – GO (CeO<sub>2</sub>np-GO)

Vinte mL de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O foram adicionados, gota a gota, à 250 mL de uma suspensão 3,3 g L<sup>-1</sup> pH = 11 de GO. A mistura mantida sob agitação magnética por 18 h em temperatura ambiente. O material formado foi decantado e lavado com água ultrapura por 3 vezes e, após a lavagem, foi separado em duas porções, de forma que uma foi secada em dessecador e a outra suspensa em solução diluída de NH<sub>4</sub>OH, sonificada por 120 min, em modo pulsado (1 s ligado e 1 desligado), à amplitude de 280 W e centrifugada (5000 rpm, por 20 min). A concentração da dispersão coloidal foi determinada por gravimetria. Para deposição dos filmes, a concentração da suspensão foi ajustada para 0,5 g L<sup>-1</sup> e pH = 10, com solução diluída de NH<sub>4</sub>OH.

### Deposição dos filmes

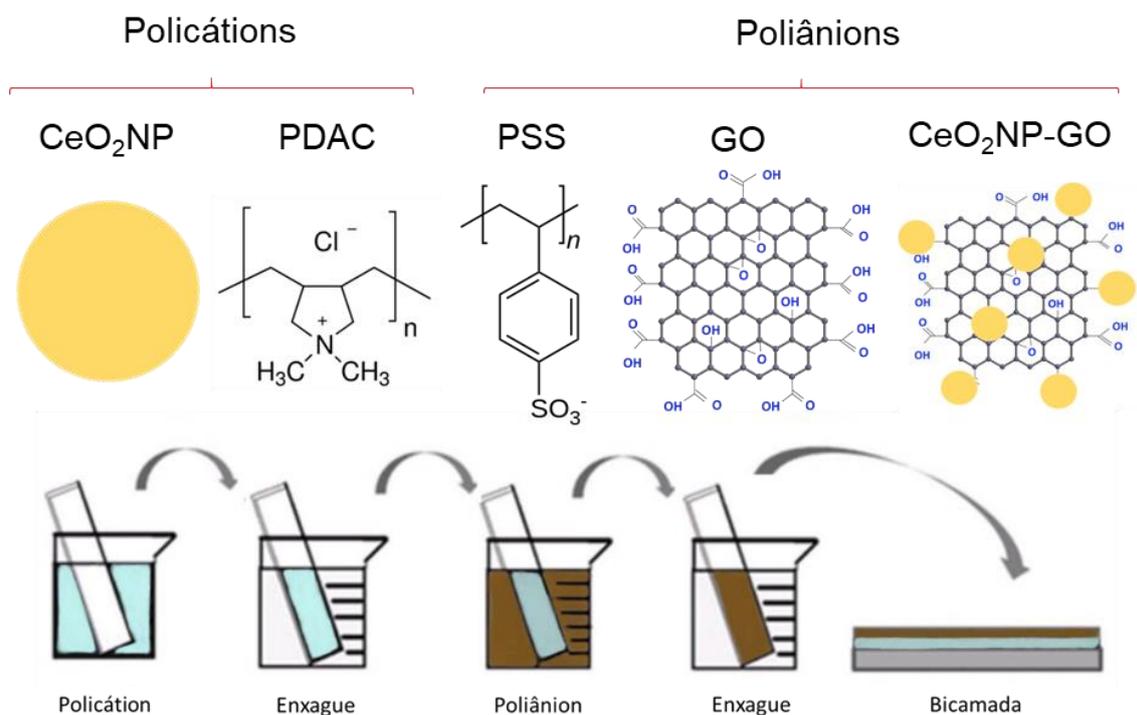
Os filmes foram depositados pela técnica *layer-by-layer* (LbL) sobre substratos de quartzo e MEI. Antes da deposição, os substratos de quartzo foram devidamente limpos numa sequência de soluções: 1) imersão em solução “piranha” (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3:1 v/v) por 20 min; 2) enxágue com água ultrapura; 3) imersão em solução RCA (1ª etapa) (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH), 5:1:1 v/v) a 70°C por 40 min; 4) enxágue com água ultrapura. Após

estas etapas, os substratos foram mantidos em água ultrapura e em geladeira, até a deposição dos filmes. Imediatamente antes de iniciar a deposição, os substratos foram secados utilizando-se jato de ar comprimido.

O MEI consiste de uma lâmina de vidro borossilicato com padrão de deposição com 2 dois eletrodos de ouro interdigitados, contendo 50 pares dígitos cada, com espessura de 10  $\mu\text{m}$ , 5 mm de extensão e 200 nm de espessura. O tratamento da superfície dos MEI consistiu na imersão, por 3 h, em solução 1 g L<sup>-1</sup> de 3-MPS, seguida de enxágue em água ultrapura e secagem com jato de ar comprimido.

Em condições otimizadas, foram usadas as seguintes soluções/suspensões de deposição: PDAC (1 g L<sup>-1</sup>, pH = 8); PSS (1 g L<sup>-1</sup>, pH = 6,5); CeO<sub>2</sub>np (1 g L<sup>-1</sup>, pH = 4); GO (0,5 g L<sup>-1</sup>, pH = 10); e CeO<sub>2</sub>np-GO (0,5 g L<sup>-1</sup>, pH = 10).

A deposição dos filmes foi realizada manualmente, em temperatura ambiente, conforme ilustração esquemática da Figura 18. As etapas sucessivas realizadas para a obtenção de uma bicamada foram: 1) imersão do substrato na solução do polycation (PDAC ou CeO<sub>2</sub>np) por 3 min; 2) enxágue do substrato/polycation por 20 s em água ultrapura sob agitação magnética vigorosa; 3) secagem do substrato/polycation com jato de ar comprimido; 4) imersão do substrato/polycation na solução de poliânion (PSS, GO e CeO<sub>2</sub>np-GO) por 3 min; 5) enxágue e 6) secagem idênticas às etapas 2 e 3 anteriores. Ao término do ciclo é obtido um filme com uma bicamada, (polycation/poliânion)<sub>n</sub>, onde n representa o número de bicamadas (nesse caso = 1).



**Figura 18** – Ilustração esquemática da deposição dos filmes por LbL e os polications e poliânions utilizados.

#### Preparo das dispersões de glifosato com nanomaterial

Para melhor compreensão da interação entre os nanomateriais empregados na funcionalização dos MEI e o glifosato, esses materiais foram misturados em solução aquosa. Em um béquer de 50 mL foram misturados 30 mL de solução de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de solução de glifosato, obtendo-se a razão de concentrações entre as duas substâncias de 5:1 e 3:1 ( $\text{CeCl}_3$ :glifosato). Essa solução foi misturada por agitação magnética por 30 min, depois transferida para frasco âmbar e deixada por três dias até a medição por espectroscopia de absorção UV-Vis. De forma análoga, os nanomateriais sintetizados (GO,  $\text{CeO}_2\text{np}$  e  $\text{CeO}_2\text{np-GO}$ ) foram misturados com solução de glifosato – neste caso, utilizou-se a relação da concentração em massa apenas para a razão de 5:1 (nanomaterial:glifosato) para evitar o aumento excessivo da força iônica do meio e o colapso das nanopartículas.

#### Caracterização dos materiais e filmes

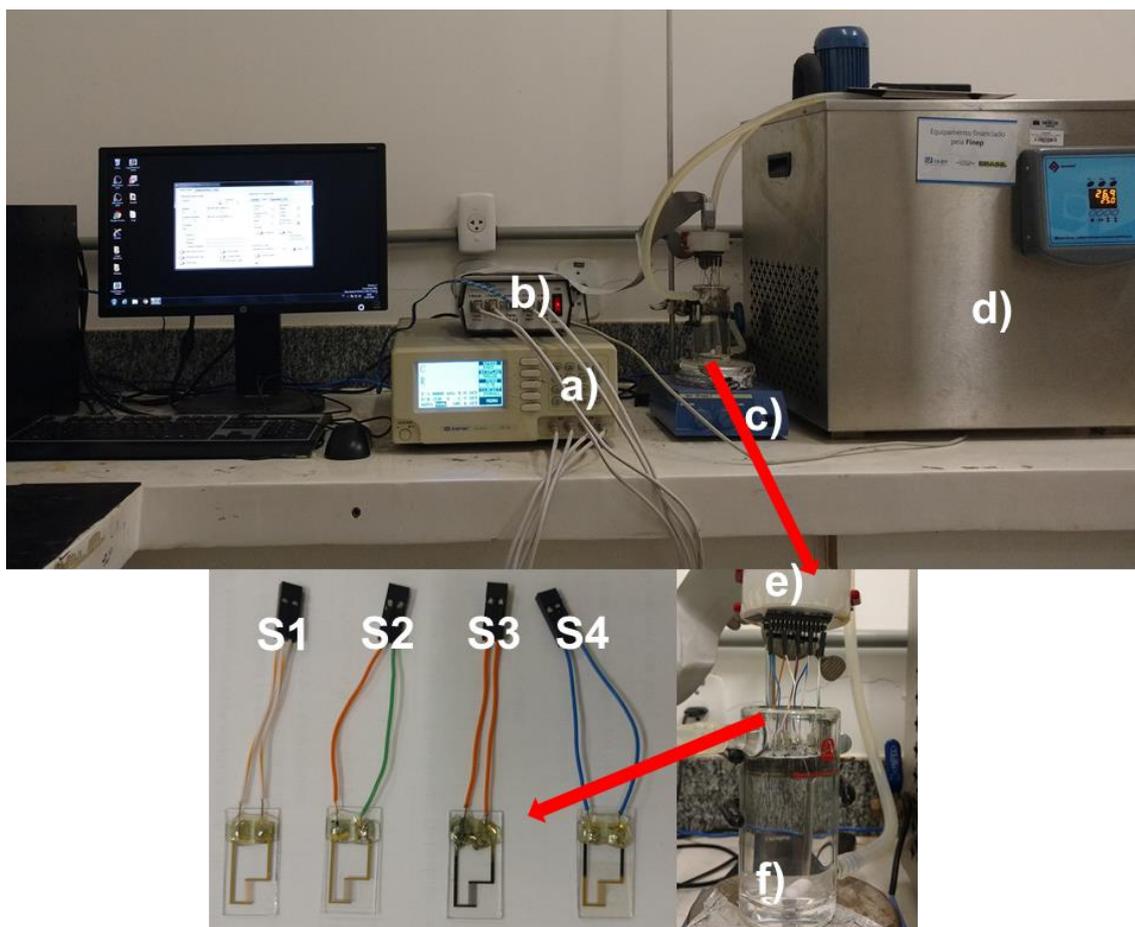
A estrutura dos nanomateriais foi caracterizada por difratometria de raios X (difratômetro D8 Focus Bruker, incremento  $0,05^\circ$  e velocidade de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ ), espectroscopia de absorção UV-vis (Varian Cary 5000, faixa 200 – 800 nm, com

velocidade de scan  $10 \text{ nm s}^{-1}$  e  $0,05 \text{ nm}$  de resolução) e por análise termogravimétrica (Shimadzu DTG-60H, ar atmosférico com fluxo de  $10 \text{ mL L}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). A deposição dos filmes foi acompanhada por espectroscopia de absorção UV-vis. Todas essas técnicas foram realizadas no IQ-UnB.

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Horiba micro-Raman, modelo T64000 (excitação em  $514.5 \text{ nm}$ , resolução  $1 \text{ cm}^{-1}$  definida com uma fenda de abertura de  $200 \text{ }\mu\text{m}$  e lente objetiva com aumento de  $100\times$ , potência  $2 \text{ mW}$ , tempo de integração de  $100\text{s}$ ) no Instituto de Física da UnB. O diâmetro hidrodinâmico e o potencial zeta das partículas foram determinados com um equipamento Malvern, modelo Zeta Sizer Z90, na Faculdade de Farmácia da UnB. A morfologia das  $\text{CeO}_2\text{np}$ , GO e  $\text{CeO}_2\text{np-GO}$  foi observada com microscopia eletrônica de transmissão, MET (JEOL JEM-2100, em  $200 \text{ keV}$ ) com difração de elétrons de área selecionada (ambas realizadas no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução da UFG).

### Medidas de impedância elétrica

As medidas de impedância elétrica foram obtidas no arranjo experimental ilustrado na Figura 19. O arranjo conta com um medidor LCR Instek, modelo LCR-816 (figura 19a) acoplado a uma unidade multiplexadora (figura 19b) que permite o acompanhamento da medida de até 10 sensores por meio de uma cabeça sensora (Figura 19e), uma célula de vidro encamisada de  $100 \text{ mL}$  (figura 19f) com controle de temperatura realizado com um banho termostático Quimis, modelo Q214M2 (Figura 19d), e um agitador magnético modelo Ika RH Basic (Figura 19c) para homogeneização das amostras. Os sensores (MEI funcionalizado com filmes) utilizados na montagem da língua eletrônica são mostrados na Figura 19g. A composição dos sensores é apresentada na Tabela 4.



**Figura 19** – Arranjo experimental da LE: a) LCR Instek; b) multiplexador; c) agitador magnético; d) banho termostático; e) cabeça sensora; f) célula de vidro encamisada; g) sensores S1, S2, S3, S4 e S5 – cuja composição é descrita na Tabela 2.

**Tabela 4** – Código e composição dos filmes utilizados na LE

Sensor	Polication	Poliânion	Nº de bicamadas
S1	PDAC	CeO <sub>2</sub> np-GO	5
S2	PDAC	CeO <sub>2</sub> np-GO	10
S3	CeO <sub>2</sub> NP	GO	10
S4	CeO <sub>2</sub> NP	PSS	10
S5			

As medidas de impedância foram obtidas em frequências fixas de 100 Hz e 1 kHz, com potencial de amplitude fixa em 250 mV. O programa utilizado para controlar a LE foi o Língua Robo 4.2, desenvolvido em parceria com a Escola Politécnica de São Paulo, Laboratório Nacional para Nanotecnologia e Agronegócio (LNNA) e Embrapa Instrumentação de São Paulo. Todas as medidas foram executadas conforme a descrição a seguir: velocidade de medida rápida, circuito paralelo, 3 conjuntos de medidas com 10 medidas em cada conjunto e intervalo de 0 s entre as medidas e conjunto de medidas. A análise de APC foi realizada com o programa GNU Octave 5.1, e os dendogramas com MATLAB R2017a com a ferramenta simca versão 4.2. Os dados utilizados foram as médias das 30 medidas obtidas pelo multiplexador.

As medidas do glifosato, AMPA, NNG e glifomato foram realizadas por adição de padrão. A célula de vidro foi acoplada ao banho termostático com temperatura fixa de  $25 \pm 0,5$  °C onde foram adicionados 100 mL de água ultrapura e aguardado 15 min para a água entrar em equilíbrio térmico com a célula. Após este período, alíquotas com concentração conhecida foram adicionadas da seguinte forma: em cada adição, a solução na célula era agitada por 3 min. Em seguida, a agitação era cessada e a medição executada.

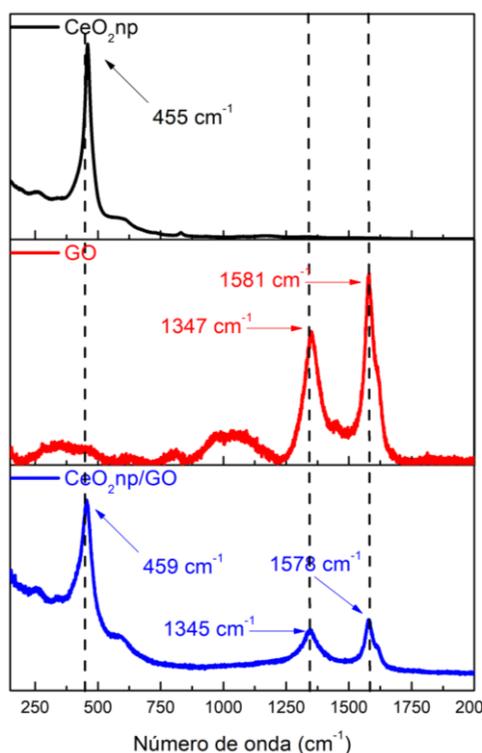
Para as medidas em diferentes pH e com água filtrada, a adição de glifosato foi executada da mesma maneira descrita anteriormente. As soluções de pH 1,76 e 2,18 foram obtidas por diluição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo o pH 11 obtido por diluição de uma solução de NaOH. No caso do pH 6,8 foi utilizada a água filtrada obtida por sistema de purificação Soft Slim.

Os espectros de impedância foram obtidos no mesmo arranjo experimental da Figura 19, empregando-se o potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 204 Metrohm, FRA 2 module) sem o auxílio do multiplexador. Todos os espectros foram coletados com controle de temperatura ( $25 \pm 0,5$  °C), em condição de circuito aberto e na faixa de frequência de 400 kHz até 50 Hz, com amplitude de sinal de 50 mV. Os resultados foram coletados e posteriormente ajustados com os circuitos equivalentes apropriados gerados pelo software Nova 2.1.

# **Caracterização dos materiais**

## Caracterização dos materiais

A efetividade da síntese dos materiais foi confirmada por um conjunto de técnicas analíticas. Na Figura 20 são apresentados os espectros de espalhamento Raman das CeO<sub>2</sub>np (preto), GO (vermelho), e CeO<sub>2</sub>np-GO (azul). Os picos principais foram designados com o número de onda referente ao máximo de espalhamento de cada pico. Para uma melhor observação dos picos dos materiais separados em relação ao do composto, linhas tracejadas foram adicionadas.



**Figura 20** – Espectros de espalhamento Raman obtidos com laser de 514,5 nm do CeO<sub>2</sub>np (preto), GO (vermelho) e CeO<sub>2</sub>np/GO (azul).

O pico mais intenso do CeO<sub>2</sub> maciço é observado próximo ao número de onda 464 cm<sup>-1</sup>, referente ao modo de estiramento simétrico F<sub>2g</sub> da ligação Ce-O<sup>14</sup>. No caso das nanopartículas, o pico mais intenso tem a sua largura aumentada e o pico de máximo é deslocado para menores energias<sup>100</sup> – tal como ocorreu nos dois nanomateriais CeO<sub>2</sub>np (455 cm<sup>-1</sup>) e CeO<sub>2</sub>np/GO (459 cm<sup>-1</sup>). Essa redução para menores energias se deve ao aumento relativo da superfície em relação ao volume total da partícula, reduzindo a quantidade de ligações Ce-O, substituídas pelas ligações Ce-OH da superfície.

No espectro do GO, a impressão digital é fornecida pelas bandas D e G localizadas próximo a  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda G, conhecida como banda gráfrica, é referente ao espalhamento de primeira ordem dos modos de vibração  $E_{2g}$ ; já a banda D, conhecida como banda de defeito, é referente ao espalhamento por fônons no ponto K com simetria  $A_{1g}$ , (sendo esse modo permitido apenas em materiais com defeito, por isso o nome<sup>11</sup>). No caso dos materiais sintetizados neste trabalho, a banda D e G para o GO estão localizadas em  $1347\text{ cm}^{-1}$  e  $1581\text{ cm}^{-1}$ , e para o compósito estão localizadas em  $1345\text{ cm}^{-1}$  e  $1578\text{ cm}^{-1}$ .

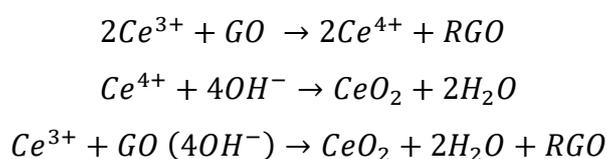
Como o espectro do compósito de  $\text{CeO}_2\text{np}/\text{GO}$  é, de maneira simplificada, o somatório dos espectros dos materiais separados, podemos afirmar que o compósito foi satisfatoriamente formado. Entretanto, podemos obter mais informações dos espectros da seguinte forma: é possível calcular o diâmetro da nanopartícula de  $\text{CeO}_2$  por meio da equação 7<sup>101</sup>, a quantidade relativa de defeitos na folha e ainda fazer previsões sobre a forma como as partículas estão ligadas a folhas de GO.

$$D = \frac{124,7}{[(\beta\text{cm}^{-1}) - 10]}$$

**Equação 7** – Equação experimental para determinação do diâmetro das  $\text{CeO}_2\text{np}$ .

A equação 7 é uma equação experimental, que relaciona a largura a meia altura ( $\beta$ ) do pico mais intenso, em  $\text{cm}^{-1}$ , com o diâmetro D da partícula. As nanopartículas sintetizadas sem o GO são maiores, com diâmetro de  $9,17 \pm 0,13\text{ nm}$ , enquanto as nanopartículas sintetizadas dentro da folha de GO são menores, com diâmetro de  $4,81 \pm 0,37\text{ nm}$ .

A quantidade relativa de defeitos pode ser realizada de maneira qualitativa pela razão da intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) pois, quanto maior a razão, mais defeituoso é o material<sup>11</sup>. A razão para o GO é de 0,70, enquanto a razão para o compósito é de 0,85. Vale mencionar que este aumento já era esperado, podendo ser explicado por dois motivos: primeiro, pela inserção das partículas na folha de GO, que geram defeitos; e o segundo, pelo mecanismo da síntese descrito a seguir:



O mecanismo proposto é baseado no mesmo apresentado para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO<sup>89</sup>. Então, o CeCl<sub>3</sub> para ser oxidado a CeO<sub>2</sub>, utiliza como fonte de oxigênio os vários grupos oxigenados presente na folha de GO. Quando isso ocorre, o GO é reduzido para RGO. A proposta do mecanismo tem como base a precipitação alcalina de nanopartículas, que é exatamente a que ocorre na formação das CeO<sub>2</sub>np, onde o Ce<sup>4+</sup> reage com a hidroxila, gerando o CeO<sub>2</sub> mais água. O mecanismo proposto é corroborado pelo aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Esse aumento indica que a fase GO foi parcialmente reduzida a RGO. A princípio, pode parecer contraditório o fato da redução do GO gerar mais defeitos na folha, mas é preciso considerar que a redução do GO não restabelece a estrutura grafítica por toda a folha, mas sim, gera novas ilhas grafíticas (carbonos sp<sup>2</sup>) que contribuem mais com a banda D, aumentando sua intensidade em relação a banda G.

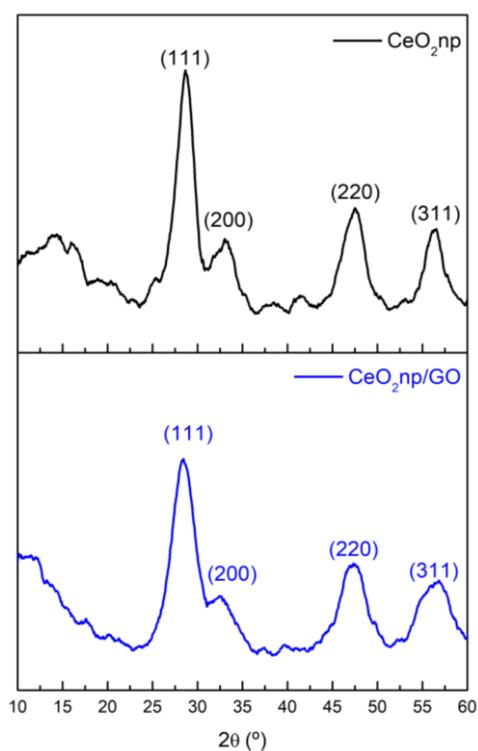
Outra técnica que corrobora para a caracterização estrutural das nanopartículas e do compósito é a difratometria de raios X. Ela permite determinar a estrutura cristalina do material sintetizado e estimar o tamanho médio das partículas pela equação de Scherrer (Equação 8). Na Figura 21, são apresentados os difratogramas do CeO<sub>2</sub>np (preto) e o CeO<sub>2</sub>np/GO (azul), obtidos por meio das amostras secas.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

**Equação 8** – Equação de Scherrer

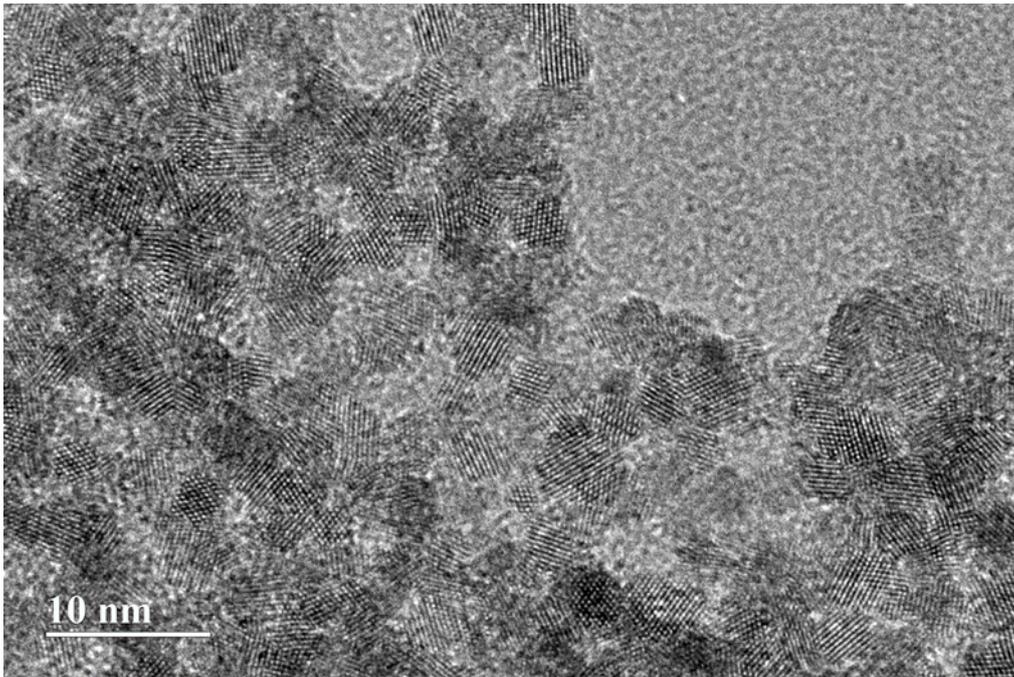
Na equação de Scherrer, a constante K representa a correção para o formato da partícula. No caso esférico, que é o caso dessas partículas, o valor é de 0,9, a constante  $\lambda$  é o comprimento de onda de radiação de raios X. Cu K <sub>$\alpha$</sub>  é de valor 1,5418 Å e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade. De acordo com esta expressão, o valor estimado para D foi de  $3,77 \pm 0,01$  nm para o nanocompósito e  $5,52 \pm 0,02$  nm para as CeO<sub>2</sub>np, confirmando o fato de que, assim como no Raman, as nanopartículas na folha de GO são menores.

Nesse sentido, tem-se que os difratogramas da Figura 21 apresentam os mesmos picos de difração. Essa semelhança nos difratogramas é devido aos picos serem característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC), grupo espacial Fm3m, do CeO<sub>2</sub><sup>101</sup>, que apresentam ângulo 2 $\theta$  igual a: 28,6° (111), 33° (200), 47,5° (220) e 56,1° (331). Como o CeO<sub>2</sub> está em tamanho nanométrico ocorre um alargamento natural dos picos.

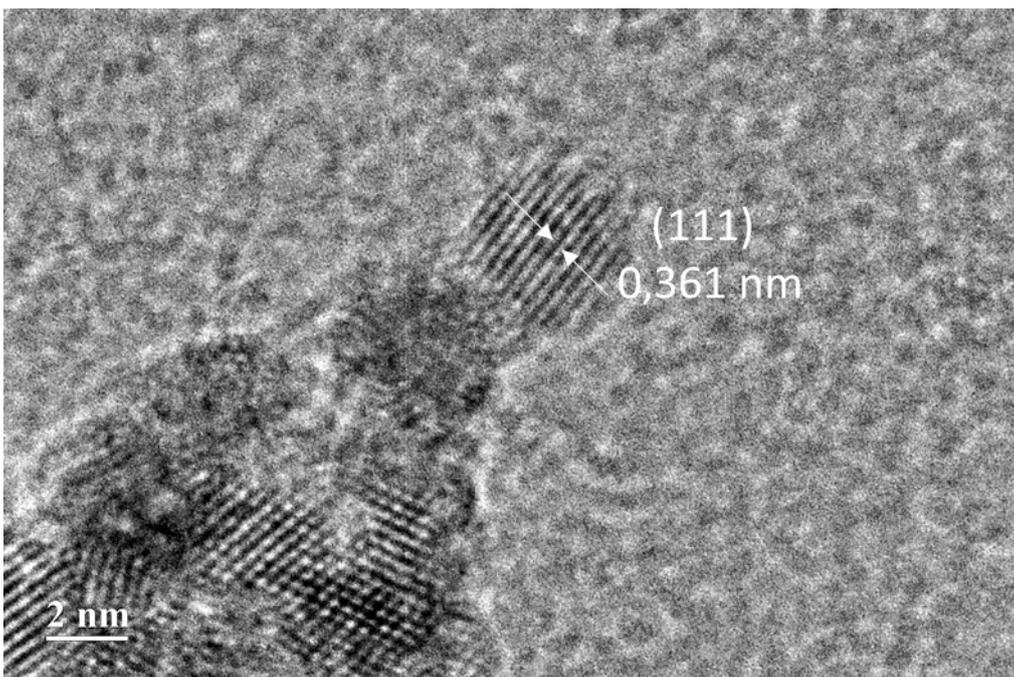


**Figura 21** – Difratomogramas de raios X do pó de CeO<sub>2</sub>np (preto) e CeO<sub>2</sub>np/GO (azul), com indicação dos picos de reflexão do CeO<sub>2</sub>.

Uma informação que as medidas do diâmetro por DRX e Raman não podem fornecer é sobre a polidispersividade das partículas. Para se obter esse tipo de informação, outras técnicas precisam ser empregadas, como a microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico da luz. Na Figura 22 são apresentadas as micrografias de MET; na Figura 23 a micrografia de MET com a marcação da distância interplanar (111); na Figura 24 a difração de elétrons de área selecionada (SAED); e, no caso da Figura 25, o histograma do tamanho das partículas.



**Figura 22** – Micrografias de MET das CeO<sub>2</sub>np.



**Figura 23** – Micrografias de MET das CeO<sub>2</sub>np com a marcação da distância interplanar do plano cristalino (111).

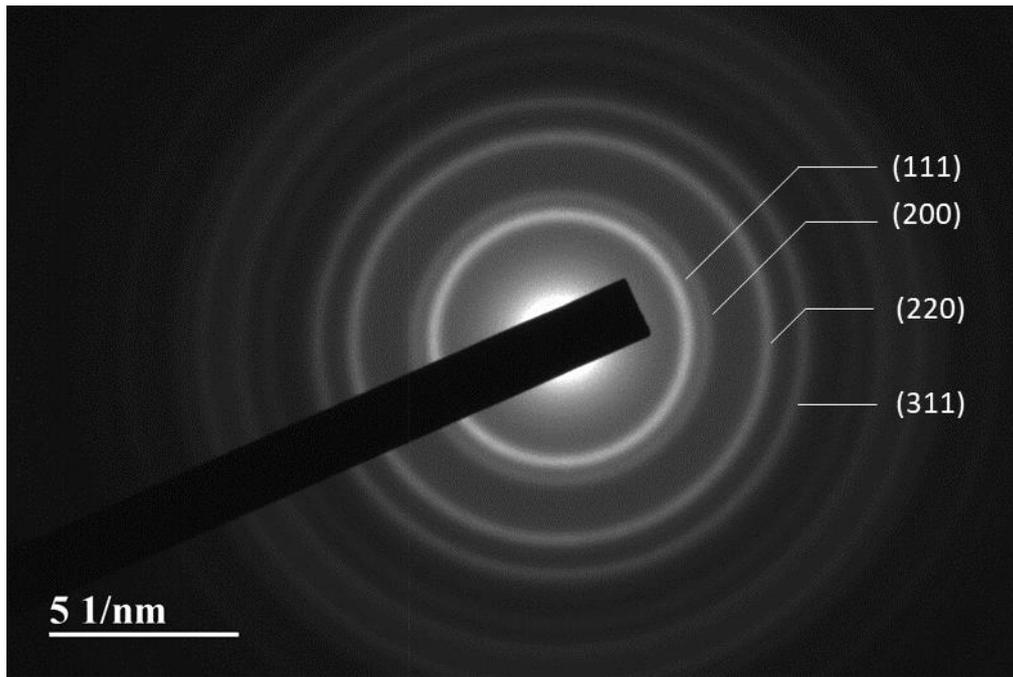


Figura 24 – SAED das CeO<sub>2</sub>np.

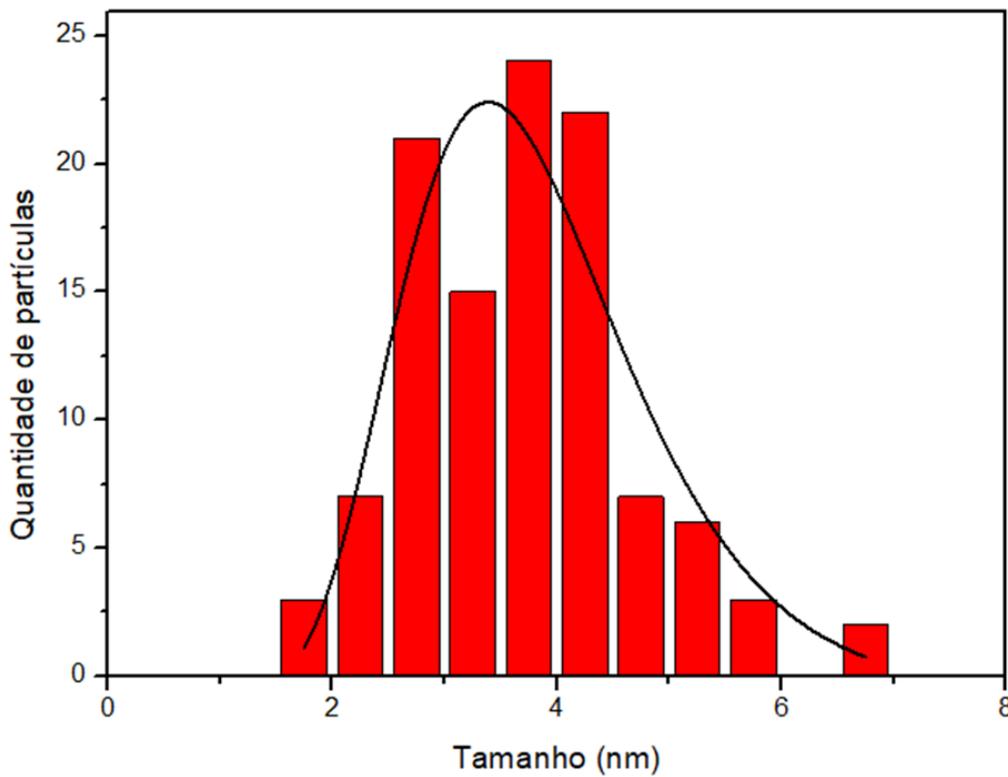


Figura 25 – Histograma do tamanho das partículas de CeO<sub>2</sub>np

De forma geral, tal como apresentado na Figura 22, a morfologia das CeO<sub>2</sub>np é aproximadamente esférica. A distância interplanar foi estimada por software Image J, considerando 10 esferas diferentes e obtendo distância interplanar de  $0,372 \pm 0,036$  nm

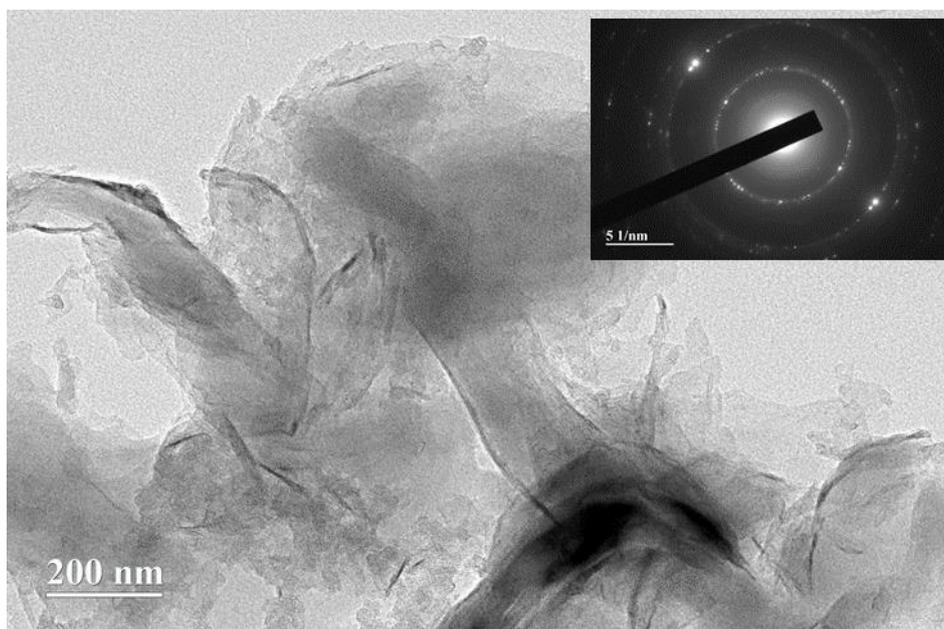
no plano (111)<sup>102</sup>, utilizando a equação de Bragg, equação 9. Para estrutura CFC o parâmetro de rede encontrado foi de  $a = 5,67 \pm 0,62$  Å, levemente maior que o valor de referência,  $a = 5,411$ <sup>101</sup>. Na Figura 24 é apresentado o SAED das nanopartículas com a identificação dos planos cristalinos principais: (111), (200), (220) e (311). Por fim, a Figura 25 apresentada o histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas, cujo tamanho médio de  $3,63 \pm 0,14$  nm foi obtida por uma distribuição lognormal.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

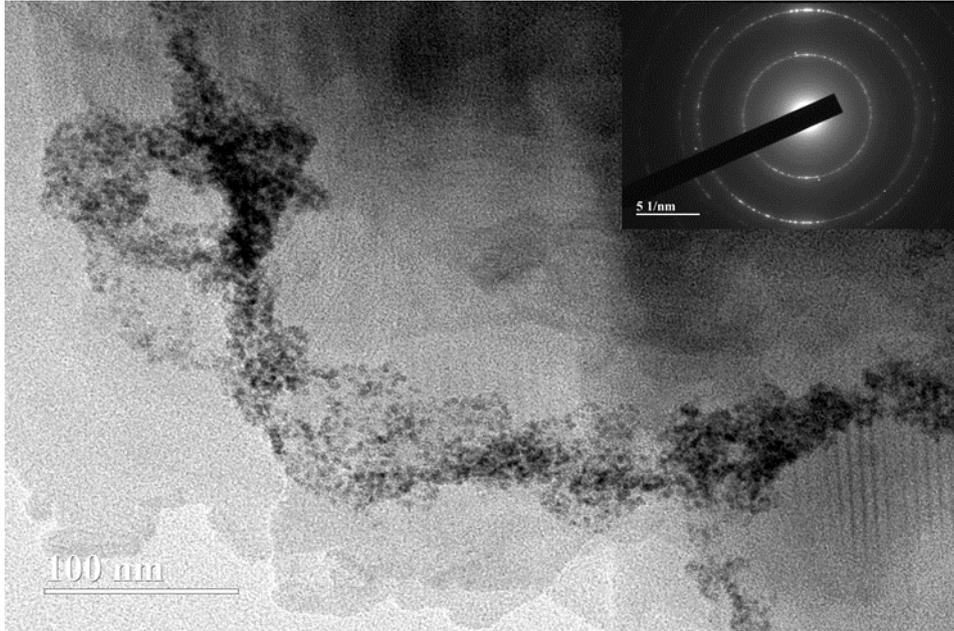
**Equação 9** – Equação de Bragg para estrutura CFC.

O valor  $d$  é a distância interplanar, e  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller. No caso apresentado, todos têm valor igual ao 1 já que o plano foi o (111), e ‘ $a$ ’ é o parâmetro de rede.

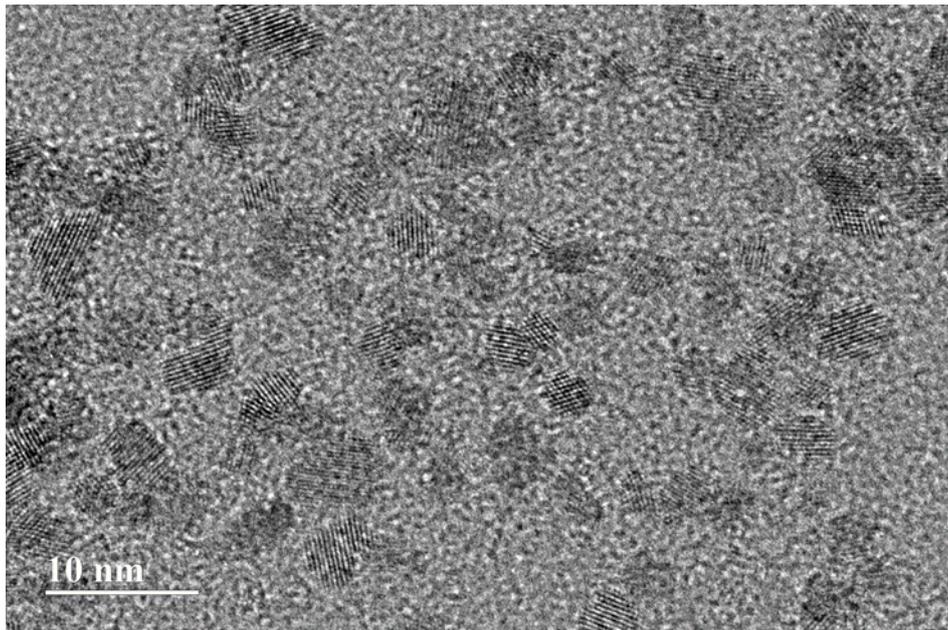
No caso do nanocompósito, é preciso avaliar não só as nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , mas, também, a influência que a folha de GO tem na morfologia e polidispersividade das partículas de  $\text{CeO}_2$ . Na Figura 26 é apresentado a micrografia de MET e a SAED do GO; na Figura 27 a micrografia de MET e a SAED do nanocompósito  $\text{CeO}_2\text{np}/\text{GO}$ ; na Figura 28 a micrografia de MET ampliada do nanocompósito  $\text{CeO}_2\text{np}/\text{GO}$ ; e, na Figura 29, o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas.



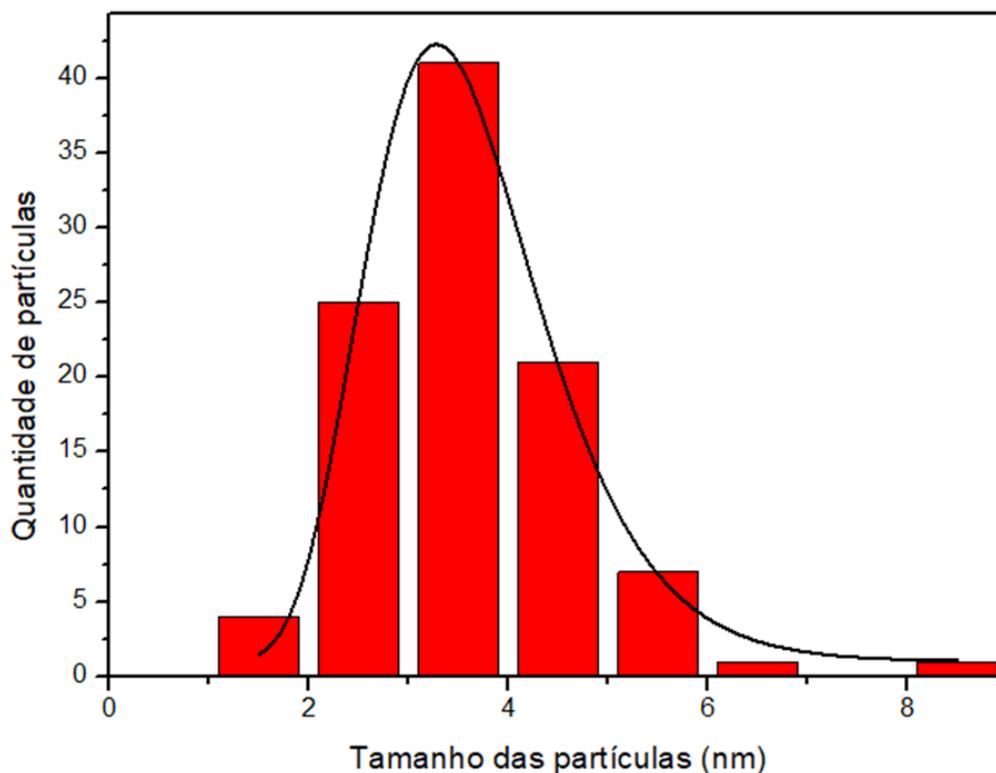
**Figura 26** – Micrografia de MET e SAED do GO.



**Figura 27** – Micrografia MET e SAED do CeO<sub>2</sub>np/GO.



**Figura 28** – Micrografia de MET ampliado (escala 10 nm) do nanocompósito CeO<sub>2</sub>np/GO.



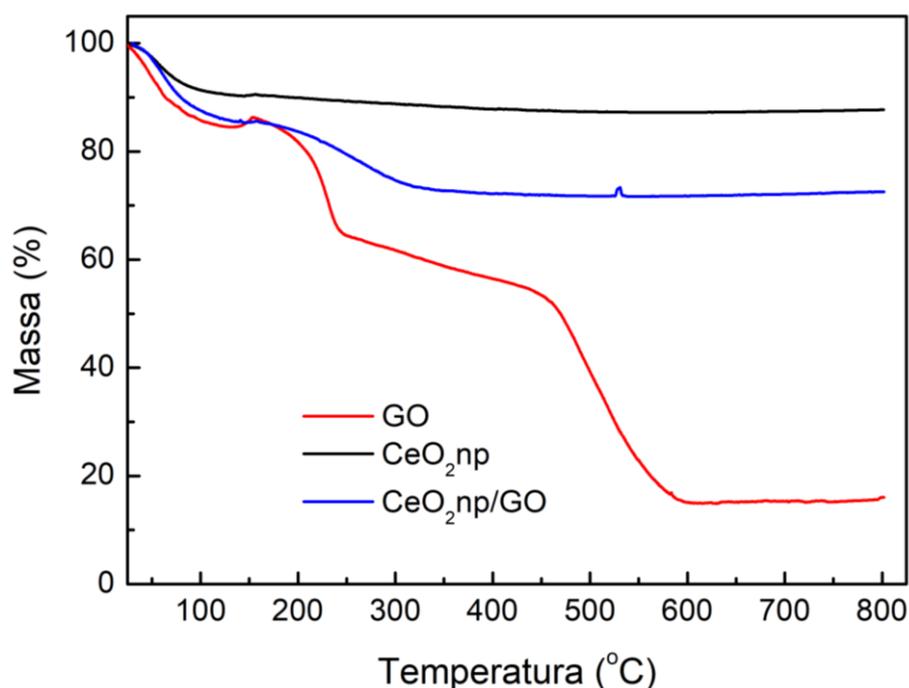
**Figura 29** – Histograma do tamanho das partículas de CeO<sub>2</sub> no compósito.

Na micrografia do GO (Figura 26), é possível identificar a folha com alguns micrômetros de extensão. Além disso, em algumas bordas é possível identificar a folha dobrando – um indicativo que não há empilhamento das folhas de GO, mas apenas uma única folha. A Figura 27 apresenta a micrografia do nanocompósito. Nela, é possível identificar as nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, dispersas principalmente na borda da folha (observado pela parte mais clara da imagem, onde há uma menor concentração de folhas e as nanopartículas não estão sobrepostas). Como o tamanho da folha é muito maior em relação às partículas, a SAED só foi capaz de identificar as difrações referentes à simetria hexagonal das folhas de GO.

Ao contrário da micrografia das CeO<sub>2</sub>np, não foi possível obter uma micrografia com escala na faixa de 2 nm, o que impediu a determinação do parâmetro de rede. De toda forma, é possível identificar na Figura 28 que as partículas também são aproximadamente esféricas, com tamanho médio  $3,5 \text{ nm} \pm 0,04$  (confirmado pelo histograma da Figura 29). Assim como em todas as outras técnicas utilizadas para determinação do tamanho das partículas, as nanopartículas são levemente menores no compósito.

Nessa perspectiva, a situação do tamanho pode ser explicada pelo mecanismo de formação das partículas. Isso porque a primeira etapa desse processo é a nucleação, que é quando os primeiros núcleos de átomos são formados. No nanocompósito, os grupos funcionais oxigenados do GO oferecem mais sítios para a ancoragem de  $Ce^{3+}$ , logo, as partículas são menores pois crescem em mais lugares. Sem a folha de GO, não há sítios adicionais ou preferenciais de crescimento e o movimento browniano pode unir mais facilmente as partículas, gerando menos sítios de nucleação e, conseqüentemente, partículas maiores.

Além das informações obtidas por Raman, DRX e MET, também foi analisado a estabilidade térmica do compósito por TGA (Figura 30), o espectro de absorção UV-vis das suspensões (Figura 31), a mobilidade eletroforética para cálculo do potencial zeta e o espalhamento dinâmico da luz para determinação do diâmetro hidrodinâmico (Tabela 4).

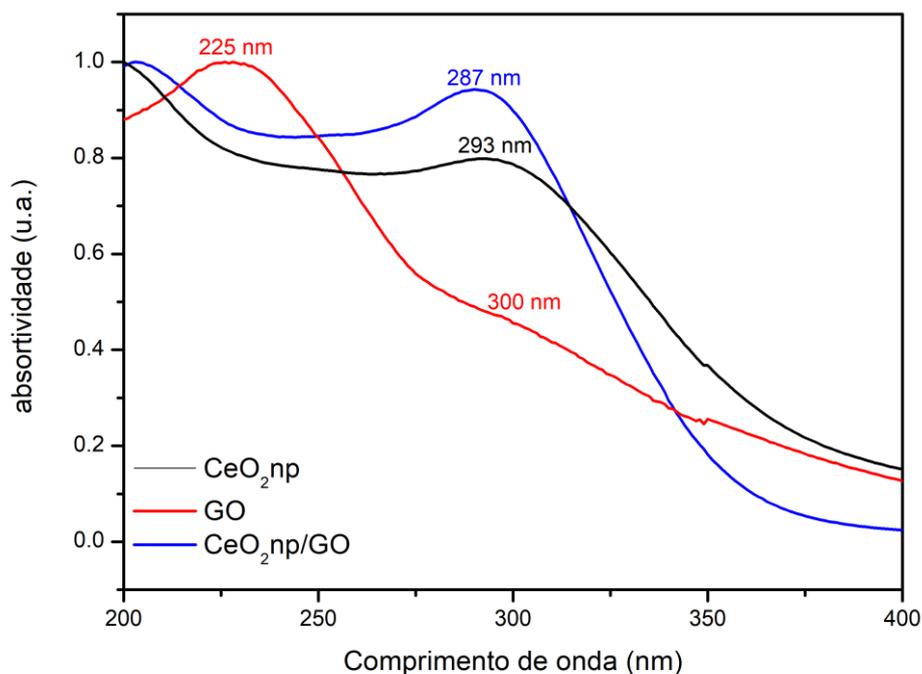


**Figura 30** – Curvas de TG do CeO<sub>2</sub>np (preto), GO (vermelho) e CeO<sub>2</sub>np/GO (azul).

Como esperado de óxido inorgânico, as CeO<sub>2</sub>np na faixa de temperatura explorada não sofrem nenhum evento de decomposição térmica além da perda da água. No caso do GO, após a perda de água, temos a primeira decomposição térmica entre 200 e 250°C referente à perda dos grupos oxigenados mais lábeis da folha. Próximo a 500 °C,

temos a segunda decomposição térmica referente à pirólise do esqueleto carbônico, que se encerra próximo a 600 °C, permanecendo apenas carbono amorfo<sup>103</sup>.

No caso do compósito, temos uma melhora significativa da estabilidade térmica comparada ao GO puro pois o compósito apresenta duas decomposições térmicas: eliminação de água (comum a todos os materiais sintetizados), e eliminação dos grupos oxigenados do GO, iniciado em 200 °C, mas finalizado bem antes, por volta de 300 °C. Essa segunda decomposição também está associada à perda dos grupos oxigenados mais lábeis da folha; mas, ao contrário da folha livre, no nanocompósito grande parte desses grupos oxigenados foram utilizados na oxidação do  $\text{CeCl}_3$ , obtendo-se um material termicamente mais estável.



**Figura 31** – Espectros de absorção do UV-vis das suspensões de  $\text{CeO}_2\text{np}$  (preto), GO (vermelho) e  $\text{CeO}_2\text{np/GO}$ , com a identificação do comprimento de onda máximo de cada transição.

Ambos os materiais, GO e  $\text{CeO}_2\text{np}$ , absorvem no ultravioleta e, como era de se esperar, o nanocompósito também absorve no ultravioleta. As absorções do GO são referentes às transições  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), em 300 nm, e a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), em 225 nm<sup>11</sup>. A absorção das  $\text{CeO}_2\text{np}$ , em 293 nm é referente à transferência de carga do  $\text{O}^{2-}$  ( $2p$ )  $\rightarrow$   $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f$ )<sup>101</sup>. No caso do nanocompósito, a banda mais intensa é a de absorção do  $\text{CeO}_2$ , em 287 nm; já a banda referente ao GO pode estar encoberta e não é observável no

espectro. O deslocamento de 293 nm para 287 nm está associada ao menor tamanho das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> no compósito.

**Tabela 5** – Propriedades coloidais do CeO<sub>2</sub>NP, GO e do CeO<sub>2</sub>NP-GO, preparados neste trabalho.

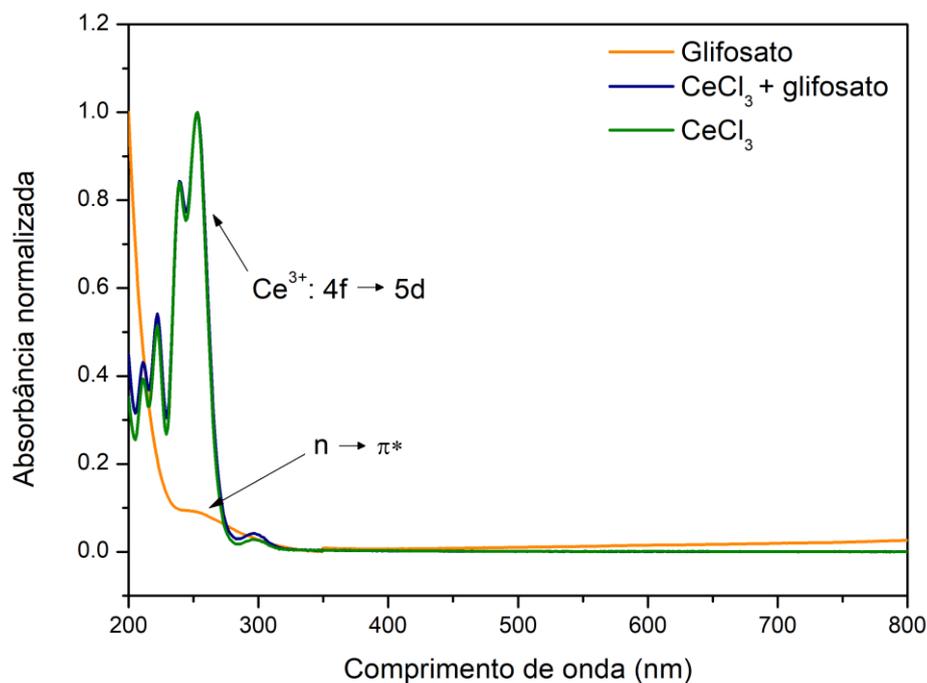
Amostra	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)
CeO <sub>2</sub> np	+40	60,06
GO	-41,7	209,6
CeO <sub>2</sub> np-GO	-35,7	114,3

De acordo com a Tabela 5, as nanopartículas de CeO<sub>2</sub>np apresentam potencial zeta positivo de +40 mV, referente aos grupos Ce-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> protonados na superfície da partícula. No caso do GO e do CeO<sub>2</sub>np/GO, o potencial zeta é negativo: -41,7 e -35,7, respectivamente. O sinal negativo é devido aos grupos carboxilatos nas bordas da folha de GO. Além disso, o potencial zeta no compósito é menos negativo que no GO devido à menor quantidade de grupos carboxilatos livres tendo em vista que parte deles está associada às CeO<sub>2</sub>np. Todos os materiais se mantiveram estáveis por vários meses quando conservados em geladeira.

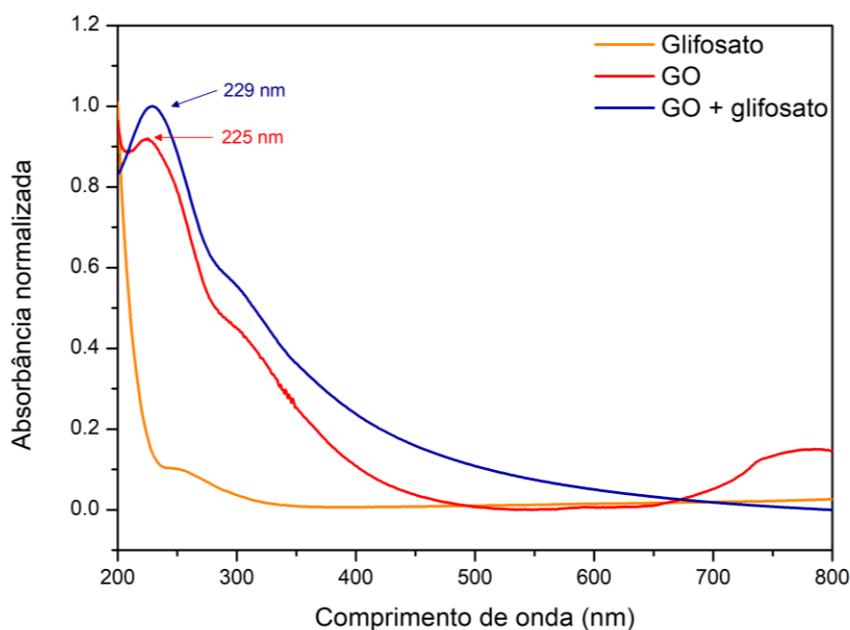
A medida de diâmetro hidrodinâmico contabiliza não apenas as moléculas que constituem a partícula, mas também as moléculas de água de solvatação, os contra-íons e os co-íons – influenciados pelo potencial da partícula. Portanto, os valores de diâmetro apresentam diâmetro hidrodinâmico de 60,06 nm, ou seja, uma ordem de grandeza maior que as medidas de MET, DRX e Raman. Para o GO, o valor calculado foi de 209,6 nm, e o diâmetro do nanocompósito é menor que o GO utilizado em sua síntese, com tamanho de 114,3 nm.

Uma redução no diâmetro hidrodinâmico do compósito em relação ao material de partida já era esperada uma vez que com a adição do CeCl<sub>3</sub> há um aumento da força iônica da suspensão, causando uma blindagem na carga superficial da folha e levando, conseqüentemente, à uma diminuição no tamanho da dupla camada elétrica e diâmetro hidrodinâmico. Contudo, uma redução para metade do diâmetro é maior que o esperado e é possível que haja uma quebra da folha no processo de oxidação do cério. No entanto, para uma definição do mecanismo é necessária uma investigação mais detalhada.

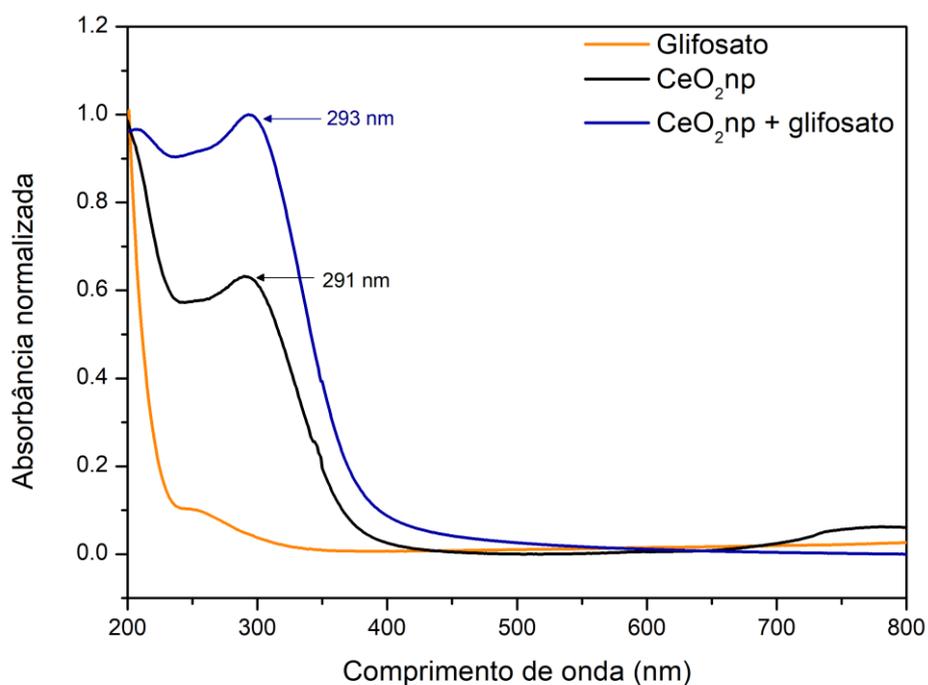
Para um melhor entendimento da relação entre o glifosato e os materiais sintetizados, a solução de glifosato e cloreto de cério (Figura 32), o material precursor da síntese, as dispersões de glifosato e o GO (Figura 33), o glifosato e as nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  (Figura 34), o glifosato e o nanocompósito (Figura 35), investigou-se essas soluções por meio de espectroscopia de UV-vis.



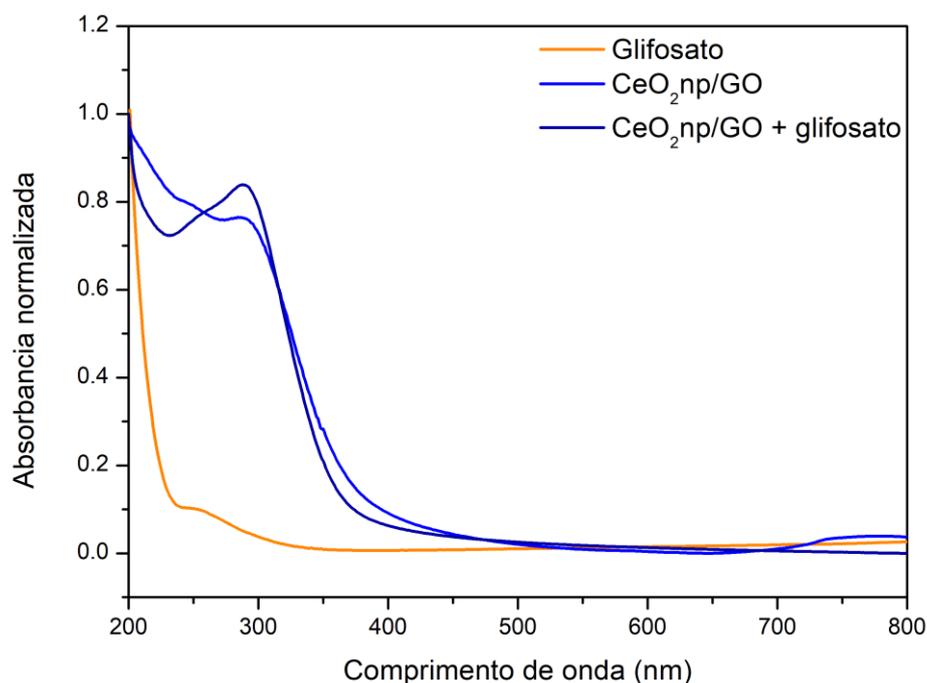
**Figura 32** – Espectro de absorção UV-Vis das soluções de glifosato (laranja), com a transição  $n \rightarrow \pi^*$ , da mistura  $\text{CeCl}_3$  e glifosato (verde escuro) e da solução de  $\text{CeCl}_3$  (azul escuro), com a transição dos orbitais  $4f \rightarrow 5d$ .



**Figura 33** – Espectros de absorção UV-Vis da solução de glifosato (laranja), da suspensão de GO (vermelho) e da mistura do glifosato com a suspensão de GO (azul escuro). Os pontos de máximo para a transição  $n \rightarrow \pi^*$  estão destacadas, 225 nm (GO) e 229 nm (GO + glifosato).



**Figura 34** – Espectros de absorção UV-Vis da solução de glifosato (laranja), da suspensão de CeO<sub>2</sub>np (preto) e da mistura de CeO<sub>2</sub>np com glifosato (azul escuro).



**Figura 35** – Espectros de absorção UV-Vis da solução de glifosato (laranja), do nanocompósito CeO<sub>2</sub>np/GO (azul) e da mistura de CeO<sub>2</sub>np/GO com glifosato (azul escuro).

As concentrações de glifosato, CeCl<sub>3</sub> e nanomateriais foram ajustadas para ficarem o mais próximo possível, mas, como a adição de um sal aumenta a força iônica da solução e, conseqüentemente, a precipitação do nanomaterial, não foi possível obter concentrações iguais para todas as amostras. Por isso, os espectros foram normalizados para facilitar a comparação.

O espectro do glifosato, presente nas figuras 32 a 35, é caracterizado pelo máximo de absorção em 258 nm, da transição  $n \rightarrow \pi^*$  (C=O) do ácido carboxílico<sup>107</sup>. No caso específico da Figura 32, os espectros do CeCl<sub>3</sub> com e sem glifosato são iguais e apresentam as transições características dos lantanídeos entre os orbitais  $4f \rightarrow 5d$ <sup>104</sup>.

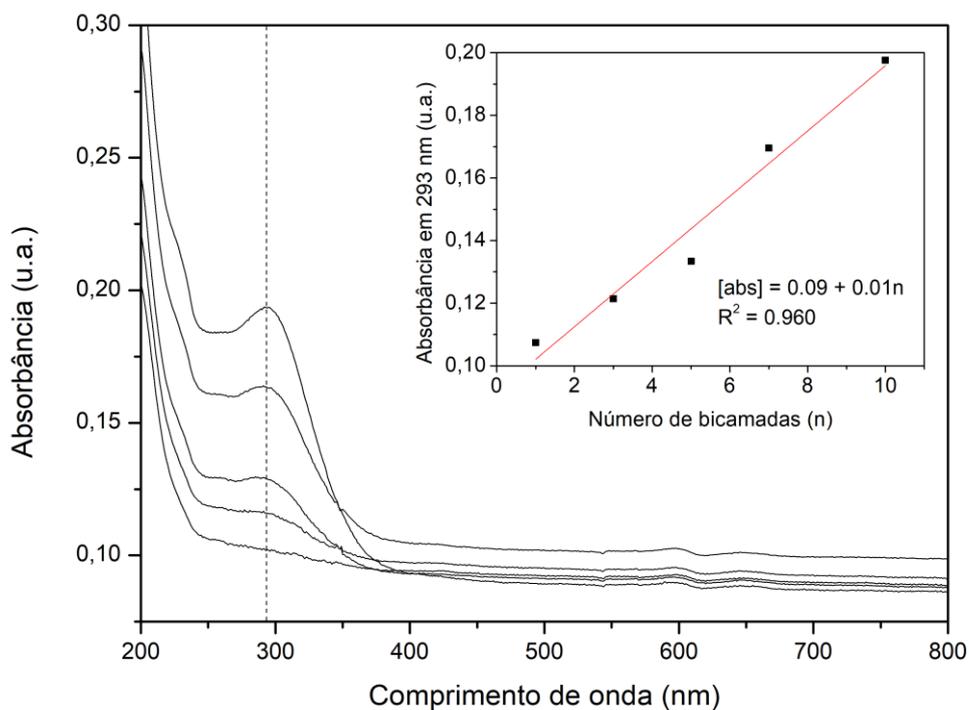
Ao contrário do espectro do CeCl<sub>3</sub> – que não sofre variação com a presença do glifosato, a mistura do glifosato com o GO (Figura 33) provoca um deslocamento na transição  $n \rightarrow \pi^*$  (C=O), saindo dos 229 nm para 225 nm, indicando uma interação entre a folha de GO e a molécula de glifosato. Já para nanopartículas de óxido de cério o deslocamento é menor (Figura 34): 2 nm. Apesar dos indicativos de interação, são necessárias técnicas mais elaboradas para o seu estudo.

Se nos casos dos materiais de partida do compósito a mudança do espectro é sutil, para a mistura do nanocompósito com o glifosato há uma mudança nítida do espectro (Figura 35). A transição referente ao  $\text{CeO}_2$  é favorecida, aumenta a intensidade da banda e, como dito anteriormente, são necessários outros tipos de experimentos para uma melhor compreensão da interação entre as espécies. Contudo, essa interação única do  $\text{CeO}_2\text{np}/\text{GO}$  com o glifosato demonstra a escolha acertada do compósito para construção do arranjo de sensores.

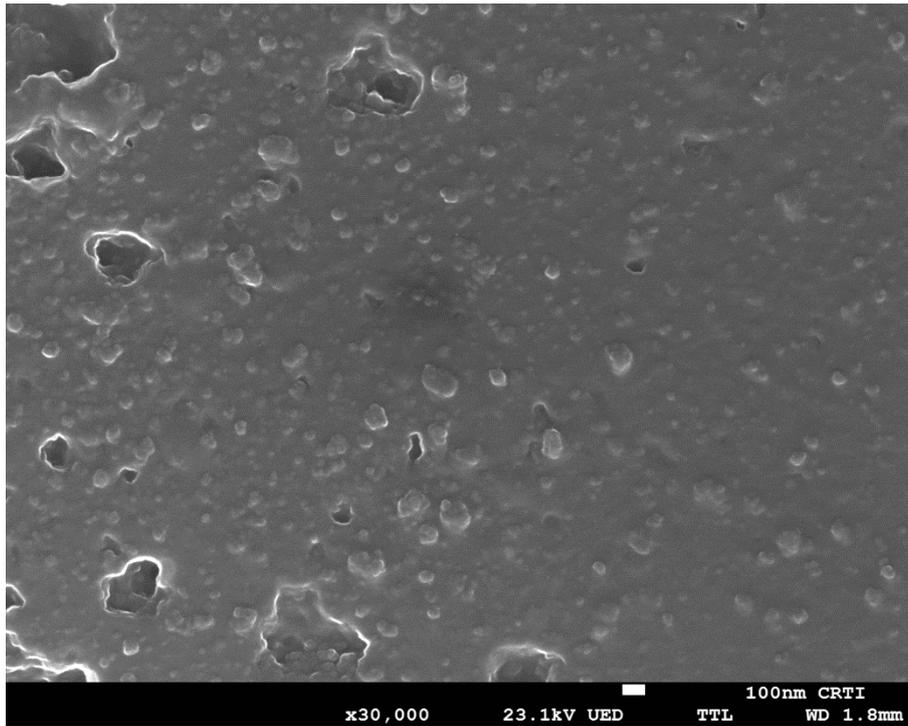
# **Deposição dos filmes**

## Deposição dos filmes

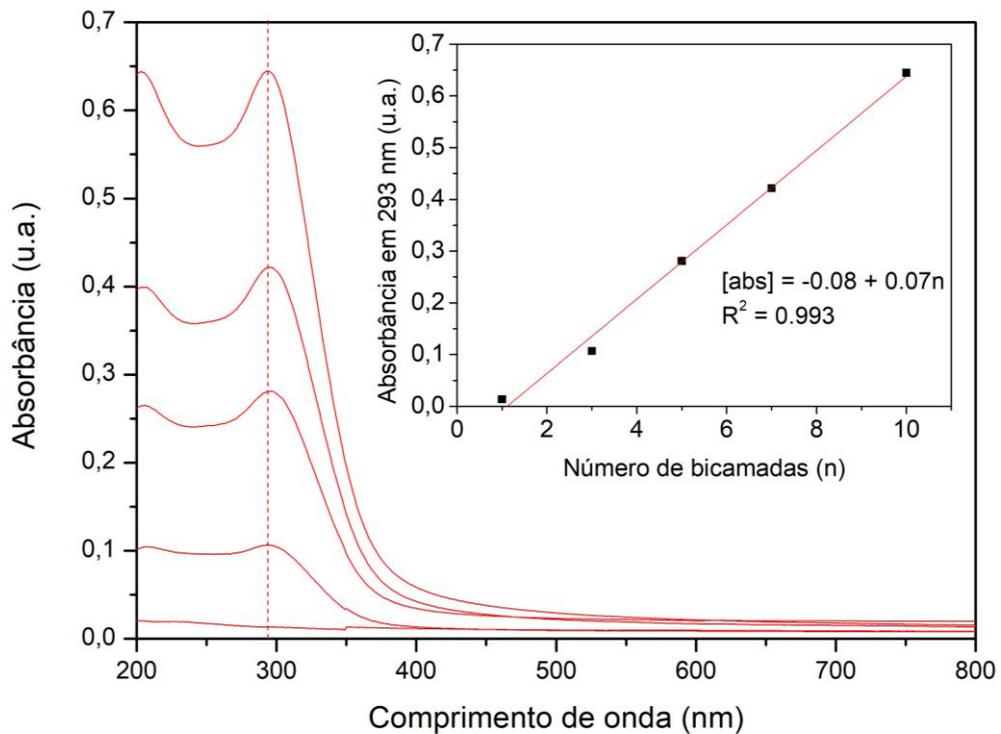
Caracterizado os materiais e preparados os substratos, a próxima etapa consistiu no acompanhamento da deposição dos filmes. Como os materiais escolhidos para compor a LE só absorvem no UV, lâminas de quartzo foram utilizadas para verificar o crescimento dos filmes por espectroscopia UV-vis. Os espectros UV-Vis dos filmes  $\text{CeO}_2\text{np/PSS}$  (Figura 36),  $\text{CeO}_2\text{np/GO}$  (Figura 38) e  $\text{PDAC/CeO}_2\text{npGO}$  (Figura 40) estão apresentados a seguir, com o máximo de absorção em função do número de bicamadas e a respectiva regressão linear (inserido no gráfico). As micrografias de MEV dos filmes com 10 bicamadas são apresentados nas Figuras 37, 39 e 41 para os filmes  $\text{CeO}_2\text{np/PSS}$ ,  $\text{CeO}_2\text{np/GO}$  e  $\text{PDAC/CeO}_2\text{npGO}$ , respectivamente.



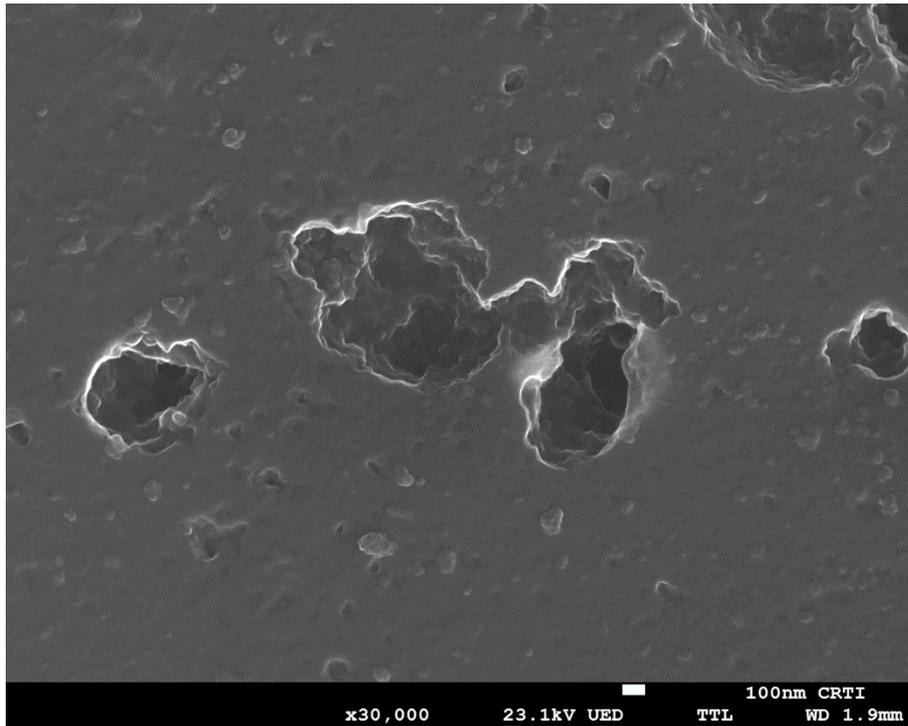
**Figura 36** – Espectros de absorção UV-vis das camadas  $n = 1, 3, 5, 7$  e  $10$ , com a variação de absorbância em função do número de bicamadas para o filme  $\text{CeO}_2\text{np/PSS}$ .



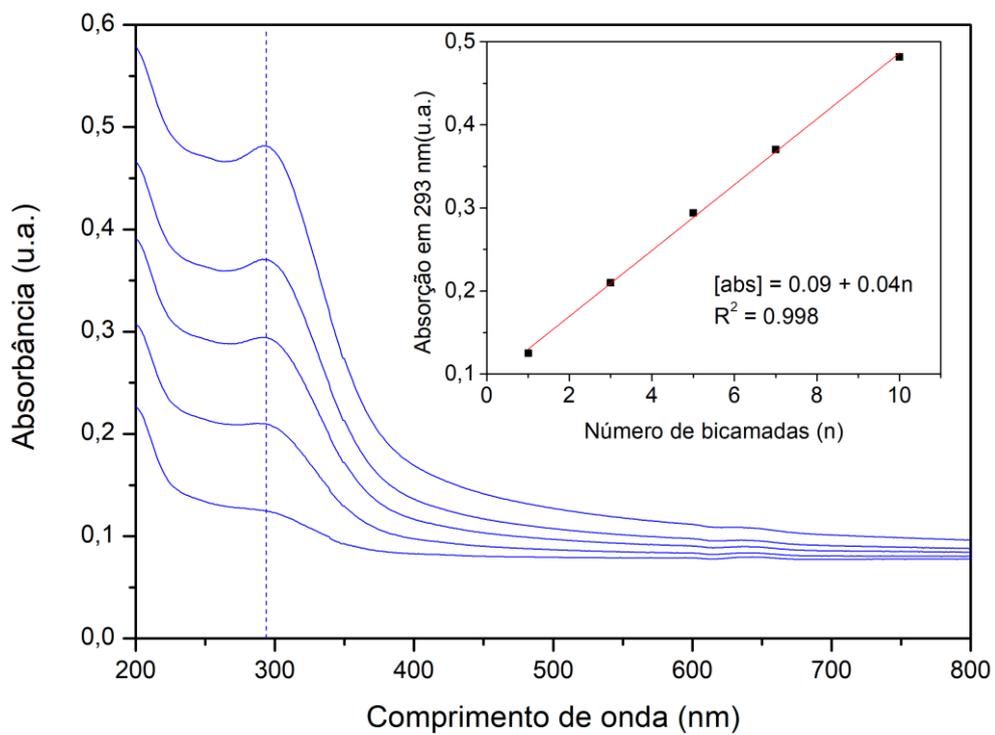
**Figura 37** – Micrografia MEV do filme CeO<sub>2</sub>np/PSS com aumento de 30.000x e escala de 100 nm.



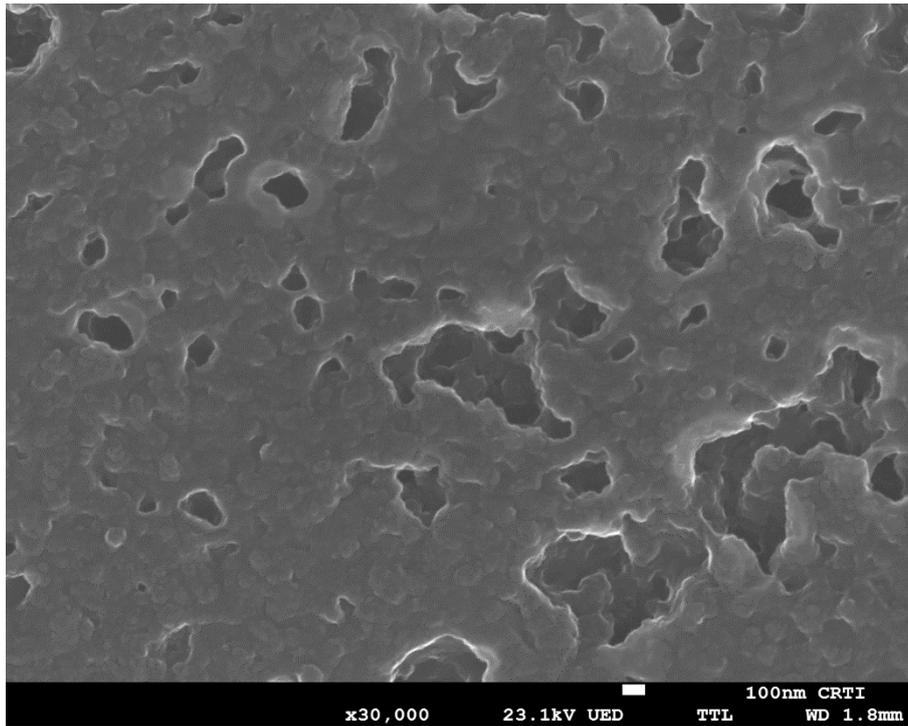
**Figura 38** – Espectros de absorção UV-vis das camadas  $n = 1, 3, 5, 7$  e  $10$ , com a variação de absorbância em função do número de bicamadas, para o filme GO/CeO<sub>2</sub>np.



**Figura 39** – Micrografia MEV do filme CeO<sub>2</sub>np/GO com aumento de 30.000x e escala de 100 nm.



**Figura 40** – Espectros de absorção UV-vis das camadas  $n = 1, 3, 5, 7$  e  $10$ , com a variação de absorbância em função do número de bicamadas, para o filme PDAC/CeO<sub>2</sub>np/GO.



**Figura 41** – Micrografia MEV do filme PDAC/CeO<sub>2</sub>npGO com aumento de 30.000x e escala de 100 nm.

Em todos os filmes há um aumento da absorvância com o aumento do número de bicamadas, principalmente referente à transição eletrônica do CeO<sub>2</sub>. Com isso, é possível concluir que a adsorção dos nanomateriais é satisfatória e controlada pelo número de ciclos de imersão.

Para comparar a taxa de crescimento dos filmes, as equações e o coeficiente de determinação, os dados foram compilados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Dados de regressão linear para os filmes CeO<sub>2</sub>np/PSS, CeO<sub>2</sub>/GO e PDAC/CeO<sub>2</sub>np(GO).

Filme	Equação Abs = a + bn	R <sup>2</sup>
CeO <sub>2</sub> np/PSS	Abs = 0,09 + 0,01n	0,960
CeO <sub>2</sub> np/GO	Abs = -0,09 + 0,07n	0,993
PDAC/CeO <sub>2</sub> np-GO	Abs = 0,29 + 0,04n	0,998

Como observado pelo coeficiente angular das retas, a adsorção menos efetiva é no filme CeO<sub>2</sub>np/PSS (0,01), enquanto a mais efetiva é no filme CeO<sub>2</sub>np/GO (0,07). Conclui-se, portanto, que o GO é uma excelente matriz para o crescimento de filmes por

LbL, seja como material bruto ou como compósito uma vez que no nanocompósito o coeficiente angular (0,04) do filme também cresce quase 4x mais que no PSS por ciclo. Além disso, os filmes com GO crescem de maneira mais próxima a uma relação linear, cuja indicação se dá pelo alto valor de  $R^2$ , 0,993, de 0,998 para o filme CeO<sub>2</sub>np e PDAC/CeO<sub>2</sub>np/GO, respectivamente (ao contrário do filme com PSS,  $R^2 = 0,960$ ).

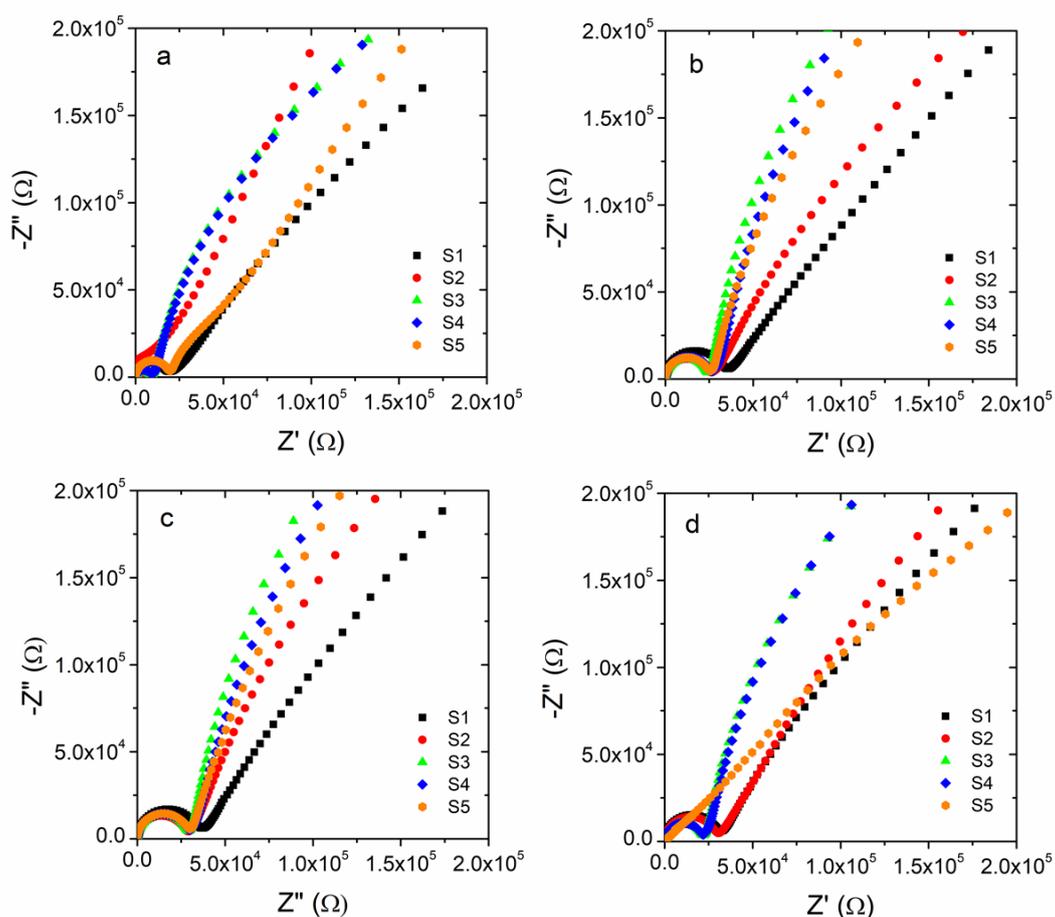
O crescimento linear por ciclo de imersão é típico de filmes adsorvidos por atração eletrostática<sup>105</sup>, exatamente o que é planejado para polieletrólitos como os utilizados neste trabalho. Mas, a explicação para a melhor deposição no GO do que no PSS pode ser dada pela teoria ácido e base de Pearson. O grupo responsável pela carga negativa no PSS é o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que é uma base mais macia que todos os grupos do GO. No caso do CeO<sub>2</sub>, considerado um ácido duro, destaca-se que este possui preferência de ligação pelo GO no lugar do PSS.

As micrografias apresentadas nas figuras 37, 39 e 41 são de filmes contendo 10 bicamadas, o que revela que os filmes são contínuos; no entanto, contam com a presença de agregados que dão uma característica fractal da superfície. As CeO<sub>2</sub>np estão agregadas em uma segunda fase, unindo-os. Por fim, apesar da composição química bem distinta dos materiais, há uma grande semelhança entre as micrografias – fruto da técnica escolhida para deposição dos filmes.

# **Espectros de impedância**

## Espectros de impedância

Funcionalizado a superfície dos MEI com os filmes ultrafinos, o arranjo foi investigado por espectroscopia de impedância elétrica para melhor entendimento do mecanismo de interação MEI-filme-analito. Nesse sentido, a Figura 35 apresenta os espectros de impedância (diagrama de Nyquist) dos sensores da Tabela 4 em água ultrapura (a), em glifosato (b), em AMPA (c), e em NNG (d).



**Figura 42** – Espectros de impedância registrado para cada sensor individualmente para amostras de (a) água ultrapura e concentração de  $110 \text{ nmol L}^{-1}$  de b) glifosato, c) AMPA e d) NNG.

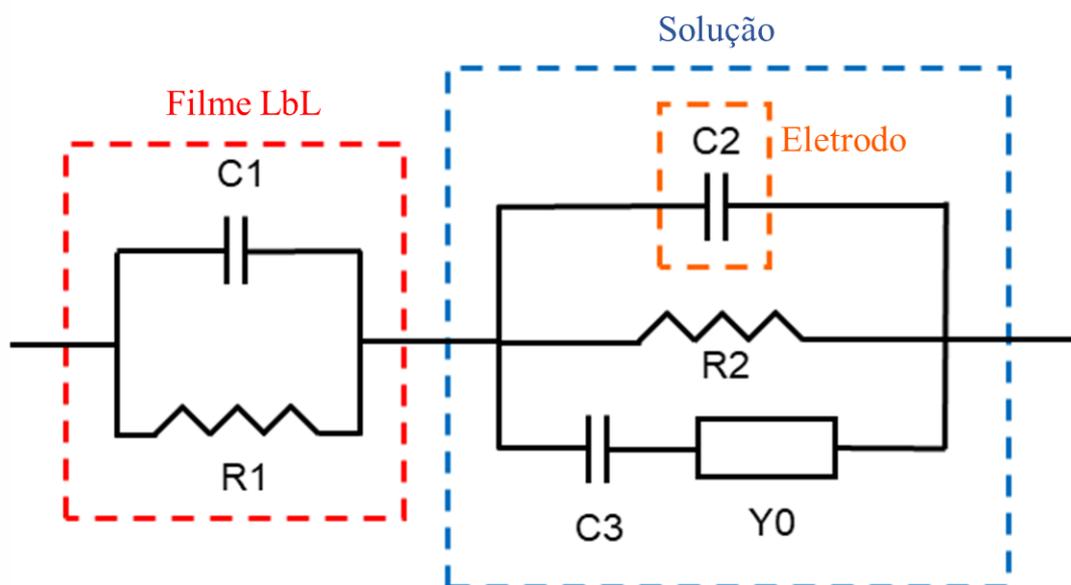
Independentemente do analito, é possível perceber em todos os espectros um pequeno semicírculo acompanhado de uma curva. Os semicírculos se iniciam, em média, em  $1,5 \text{ kHz}$  e se estendem até  $400 \text{ kHz}$ . Esses dois elementos correspondem aos fenômenos de transferência de carga (altas frequências) e difusão (baixas frequências)<sup>38</sup>.

Apesar dos cinco sensores apresentarem uma combinação de processos, transferência de carga e difusão, a magnitude de cada um deles depende da arquitetura dos filmes e do analito investigado. Por exemplo, para o glifosato (Figura 42b) o sensor S1 apresenta o maior semicírculo, seguido do S2, S4, S5 e o menor S3. Esse comportamento, onde cada sensor apresenta uma resposta única para cada analito investigado, é exatamente o desejado na construção de uma LE não específica.

Determinado que os sensores apresentam respostas únicas para cada amostra, a próxima etapa foi a investigação da correlação entre os dados gerados e os fenômenos físico-químicos. Para isso, os espectros de impedância foram submetidos a ajuste por circuitos equivalentes. Vale destacar que essa metodologia é amplamente utilizada, mas precisa ser utilizada criteriosamente, tendo em vista que diferentes circuitos equivalentes podem se ajustar a um mesmo espectro de impedância<sup>106</sup>. Portanto, mais do que a escolha de elemento aleatórios para o circuito, é necessária uma proposta de fenômeno.

Os primeiros modelos empregados foram combinações simples de um capacitor e um resistor, tanto em série, quanto em paralelo. Entretanto, essas combinações mais simples não foram capazes de se ajustarem aos dados experimentais; então, a próxima etapa foi a utilização de um modelo mais robusto, o de Randle's (Figura A1 do Apêndice). Todavia, destaca-se que este circuito não se ajustou bem aos dados obtidos pois gerou erros bem altos (maiores que 20% e  $\chi^2$  maiores que 1). A troca ou introdução de novos elementos como, por exemplo, o elemento de fase constante (CPE), não produziu nenhuma melhora relevante ao modelo. O segundo circuito proposto foi o apresentado na Figura 43. Esse circuito é uma versão modificada do proposto por Taylor<sup>49</sup>.

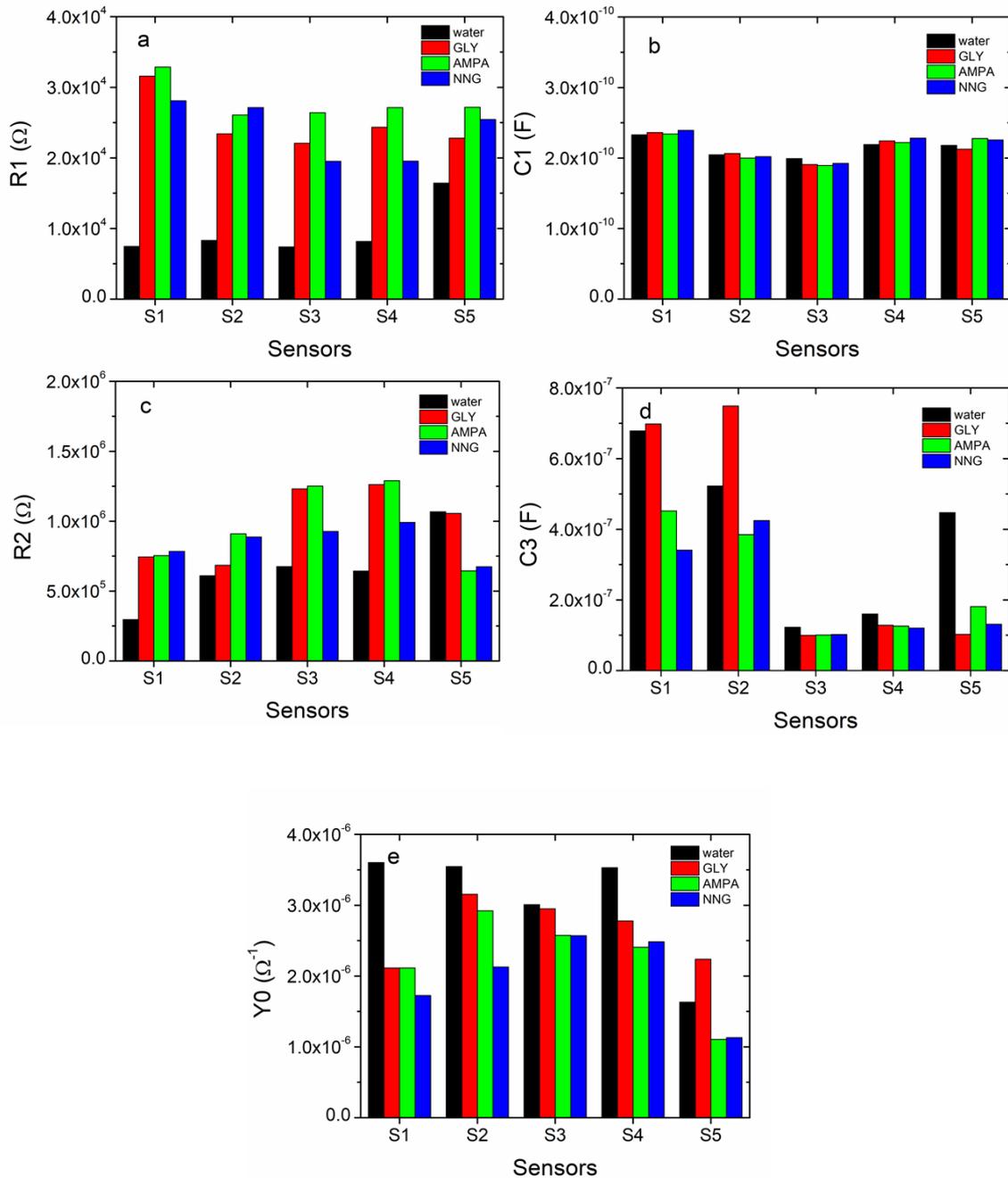
Como dito na revisão bibliográfica, esse circuito é utilizado para explicar a impedância de um sistema formado por eletrodo metálico recoberto com um filme dielétrico (todos imersos em solução eletrolítica diluída). Mais detalhadamente, o primeiro conjunto RC em paralelo representa a resistência (R1) e a capacitância (C1) do filme. A segunda parte do circuito a capacitância geométrica do MEI (C2) – que foi fixada em 20 pF considerando o valor publicado por Riul e colaboradores<sup>108</sup> para o tipo de eletrodo aqui empregado; uma resistência de transferência de carga (R2) para contabilizar a transferência de carga através da interface filme/eletrolito; a capacitância da dupla camada elétrica (C3) formada na superfície do filme; e o elemento de Warburg (Y0), responsável por modelar a difusão dos analitos através da interface filme/eletrolito.



**Figura 43** – Circuito equivalente de Taylor modificado

No potencial aplicado aos experimentos de espectroscopia de impedância (50 mV), não é esperado que os analitos investigados sofram reações redox. Por isso, as transferências de carga aqui descrita não representam os movimentos dos elétrons pelo sistema, mas a difusão das espécies ionizadas.

O gráfico com os espectros, os ajustes para cada analito e o sensor estão na seção de Apêndices (Figura A2, A3, A4 e A5 para água, glifosato, AMPA e NNG, respectivamente). Os dados obtidos pelos ajustes estão compilados na Tabela A2, também nos Apêndices. A análise desses dados permite a construção da “impressão digital elétrica” de cada amostra – representada na Figura 44.

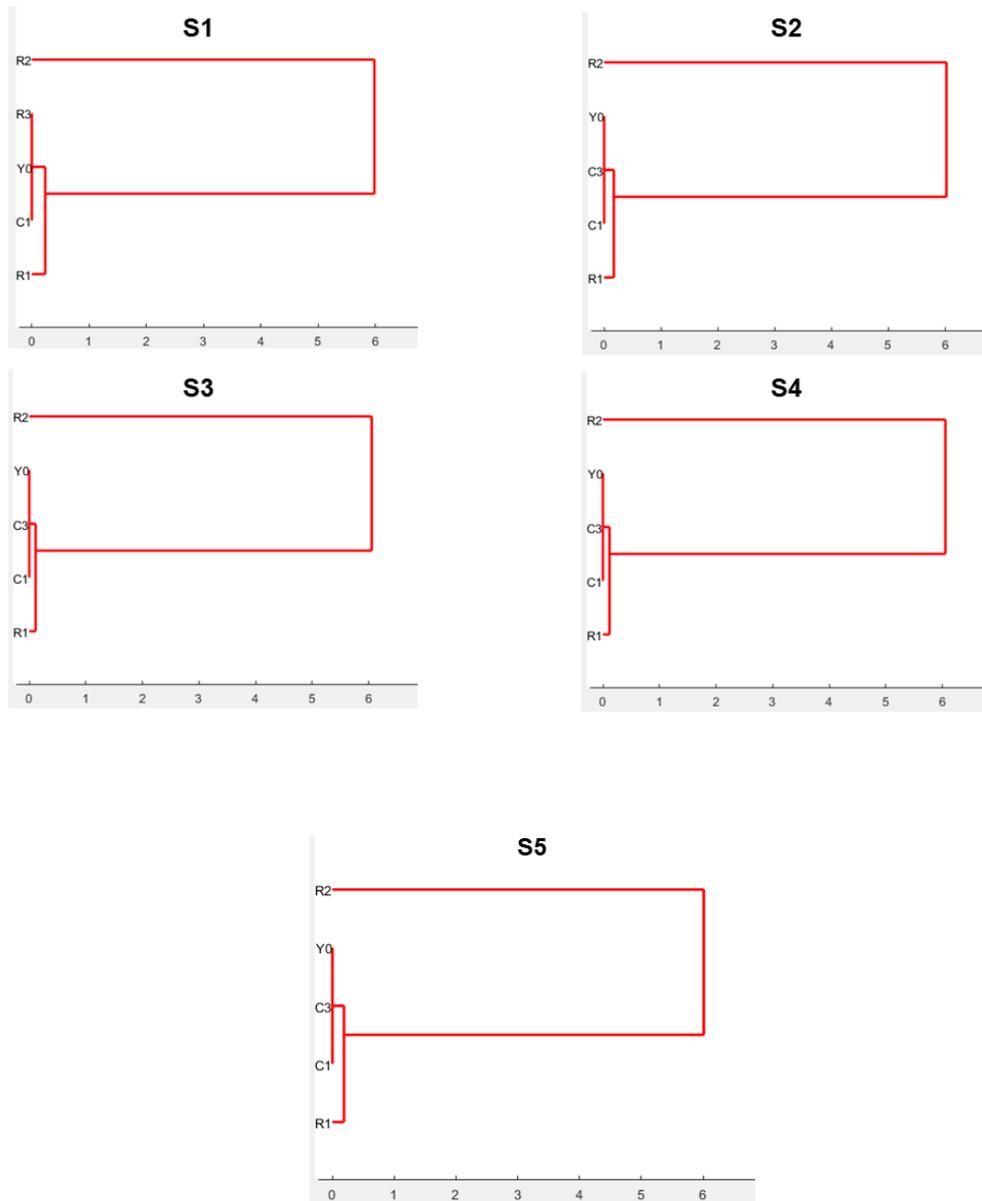


**Figura 44** – Gráfico de barras comparativo da: a) R1, b) C1, c) R2, d) C3, e) Y0 para água, glifosato, AMPA e NNG, em preto, vermelho, verde e azul, respectivamente.

A Figura 44 apresenta um comparativo em gráfico de barras para os diversos parâmetros obtidos. Quando os dados de cada um dos parâmetros são unidos, para cada tipo de amostra é gerado um conjunto de dados únicos aos quais denominamos impressão digital da amostra. Um exemplo simples é apresentado na Figura 44a que apresenta o sensor S1 com um valor distinto de resistência (R1) para cada amostra, e que aumenta na ordem: água, NNG, glifosato e AMPA. Já o sensor S3 apresenta a mesma ordem de

crescimento: água, NNG, glifosato e AMPA, mas o valor numérico de cada amostra é diferente, o que resulta em um padrão diferente.

Com exceção do parâmetro C1 (Figura 44b) em que há “pouca” variação visual, os outros parâmetros apresentam uma nítida variação visual. Como são muitos parâmetros, para obtermos uma análise quantitativa a relevância de cada um dos elementos do circuito foi avaliada por HAC (Figura 45).



**Figura 45** – Gráficos de análise agrupamento hierárquica por dendograma para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5.

Os gráficos de HCA mostram que, independentemente do sensor, há 3 grupos principais de elementos do circuito: grupo 1 – R2; grupo 2 – R1; e grupo 3 – Y0, C3 e C1. Essa análise por dendrograma sugere que qualquer um dos grupos pode ser utilizado para se distinguir entre as amostras.

Nesse contexto, finalizado as análises dos espectros, a proposta inicial da tese foi concluída: a geração de um arranjo de sensores não específicos capaz de detectar glifosato e diferenciar de possíveis interferentes. Por outro lado, a utilização de um espectro de impedância para detecção encarece e dificulta a análise mais expedita. Por isso, na próxima seção são apresentados os resultados obtidos com impedancímetro de bancada em uma única frequência (1 kHz), associado à utilização de ferramentas de análise multivariada – as quais produzem, de fato, uma língua eletrônica econômica e expedita.

**Desempenho da Língua**

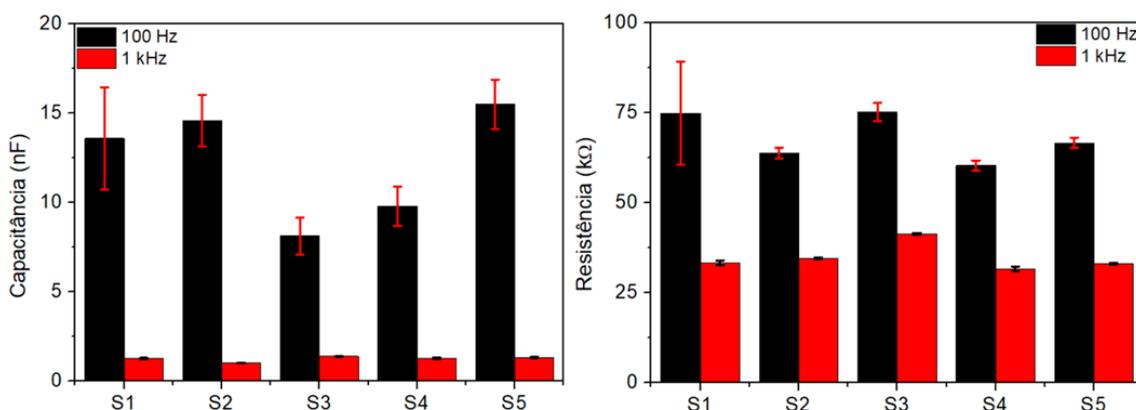
**Eletrônica**

## Desempenho da Língua eletrônica

O Instek permite que seja variado o potencial de amplitude e a frequência pela qual o potencial será alternado. É necessário pontuar que, quanto menor for o potencial, melhor é o processo, a ação de reduzir ao máximo a polarização permanente dos MEIs e, conseqüentemente, sua degradação. Assim, o menor valor de potencial aplicado aos MEIs que foram capazes de gerar sinal foi de 250 mV – valor utilizado para todas as medidas apresentadas neste trabalho.

No caso da frequência, além dos critérios práticos da construção de dispositivos eletrônicos, é necessário levar em conta o mecanismo de funcionamento do MEI. Ambos os parâmetros medidos pelo Instek, capacitância e resistência, são dependentes da frequência, que se dá devido ao tipo de fenômeno investigado. Ou seja, em baixas frequências (<1 kHz) o que se busca investigar são as alterações na dupla camada elétrica dos MEI influenciadas por determinado analito<sup>109</sup>.

Ao contrário do pontenciostato/galvanostato que permite variações em uma ampla faixa de frequências, o Instek só permite a medição em frequências fixas – mais especificamente 100 Hz, 1 kHz e 2 kHz. Nesse sentido, as medições foram feitas apenas em 100 Hz e 1 kHz (frequência mais comum de dispositivos eletrônicos). Os resultados das medições (capacitância e resistência) realizadas com glifosato em água ultrapura são apresentados na Figura 46.

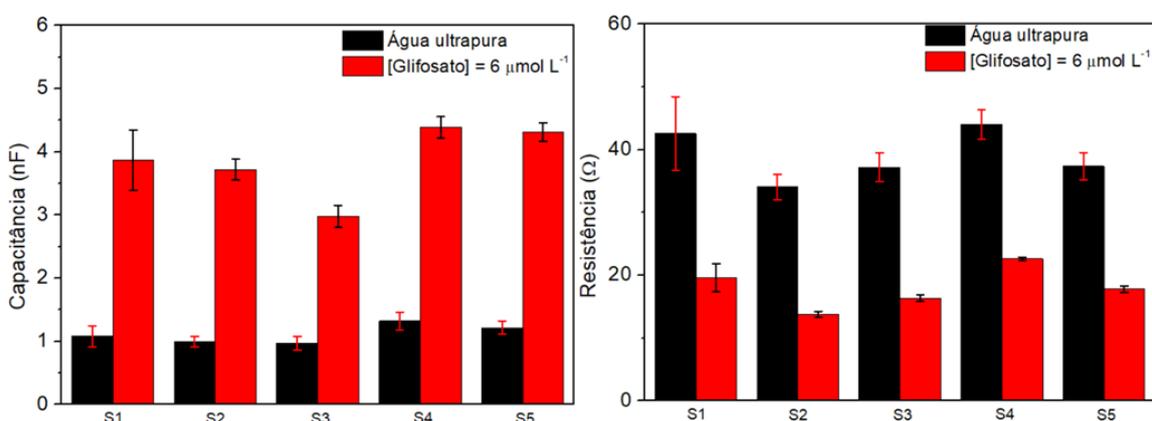


**Figura 46** – Medidas de capacitância (esquerda) e resistência (direita) para água ultrapura em diferentes frequências.

Nos dois casos – capacitância e resistência, na frequência de 100 Hz o sinal é maior; contudo, o desvio padrão também é muito maior. Já em 1 kHz o sinal obtido é

menor, mas o desvio padrão também é expressivamente menor. O motivo para esse comportamento é o processo físico que ocorre nesse regime de frequência: em 100 Hz a resposta é principalmente da dupla camada elétrica<sup>109</sup>, que é muito sensível às mínimas variações das condições do meio analisado, inclusive flutuações da temperatura e da rede elétrica. Nesse sentido, visando obter resultados com menor variação e o desenvolvimento de um dispositivo confiável, a frequência de 1 kHz foi utilizada para todos os experimentos subsequentes.

Otimizado os parâmetros de medida e escolhido o conjunto de sensores que formam a LE, o arranjo foi testado para adição de glifosato. Os resultados foram divididos em dois conjuntos: o primeiro é a impressão digital para uma única concentração (1 mg L<sup>-1</sup>) (Figura 47), e o segundo é a resposta para uma faixa de concentração – tanto em termos de capacitância (Figura 48) quanto de resistência (Figura 49).



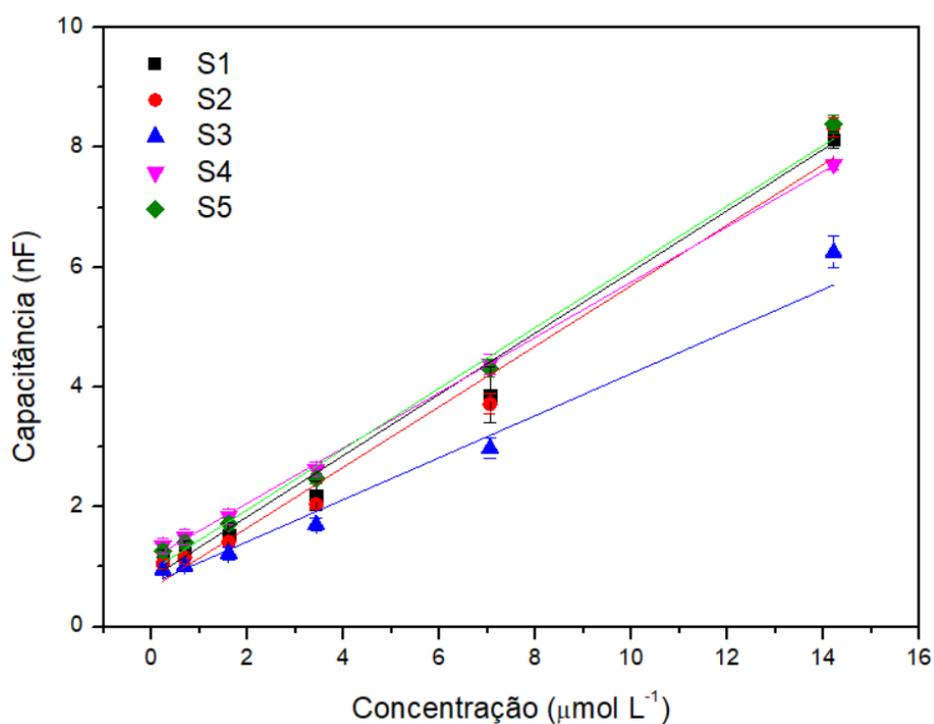
**Figura 47** – Gráfico de barras (impressão digital) comparativo entre água ultrapura e solução de glifosato 1 mg L<sup>-1</sup> com os valores de capacitância (esquerda) e resistência (direita).

O conjunto de resposta elétrica dos sensores forma a impressão digital daquele analito em determinada concentração. Assim, os gráficos de barra da Figura 47 representam a impressão digital da água ultrapura (preto), e da solução 1 mg L<sup>-1</sup> de glifosato (vermelho). A adição de glifosato à solução tem efeito oposto nas medidas de capacitância e de resistência pois, no caso das medidas de capacitância o valor aumenta, e nas de resistência o valor diminui.

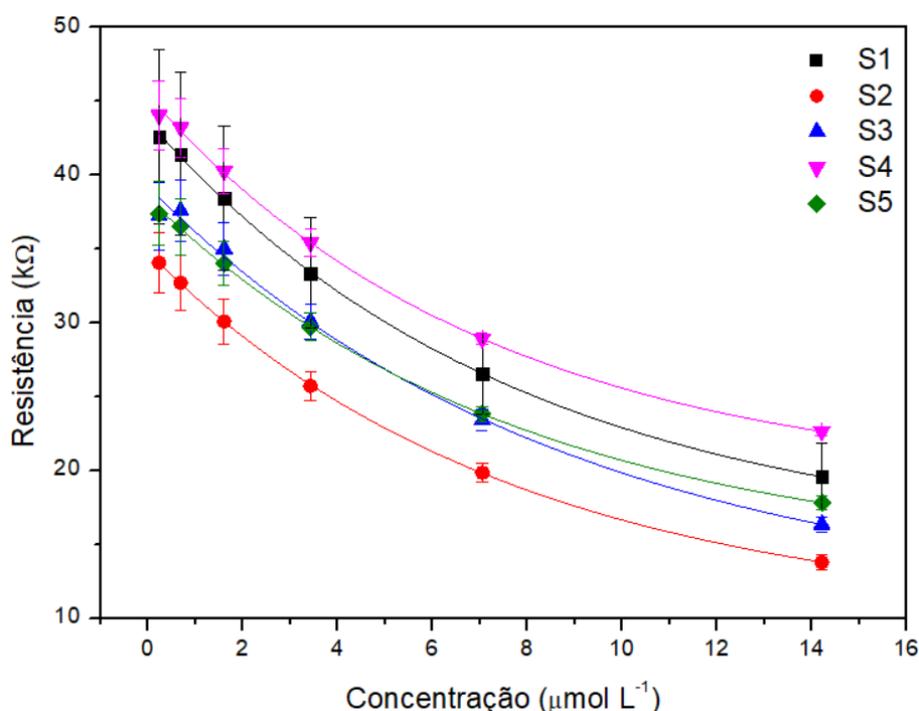
O aumento da capacitância e a redução da resistência estão diretamente relacionados à estrutura do glifosato (Figura 1) devido ao grupo fosfato e o grupo ácido carboxílico. Assim, tendo em vista que o glifosato pode atuar como um ácido e liberar até três prótons na água, quando o glifosato é adicionado à água ultrapura, a solução formada

tem um aumento expressivo na concentração de íons – o que aumenta a condutividade da solução e, por consequência, reduz a resistência medida. No caso da capacitância, o aumento na concentração de íons produz novas contribuições para a polarizabilidade da solução, .

Em uma análise semi-qualitativa, a resposta elétrica escala com a concentração de glifosato. Particularmente, a capacitância varia linearmente com a concentração do glifosato enquanto a resistência varia assintoticamente. Assim, para confirmar se a análise qualitativa está correta, os dados para capacitância foram ajustados para obtenção de uma equação linear, e os da resistência foram ajustados conforme uma equação assintótica ( $\text{Resistência} = A - BC^{[\text{glifosato}]}$ ). Os dados obtidos pelos dois ajustes são apresentados na Tabela 7.



**Figura 48** – Gráfico de capacitância em função da concentração de glifosato para os 5 sensores.



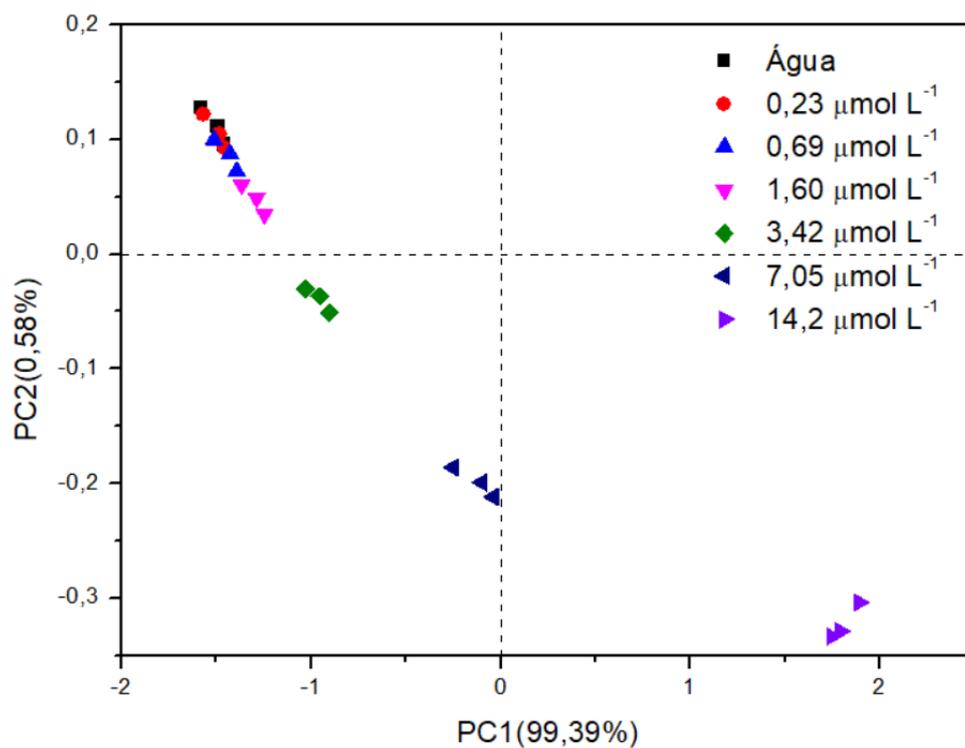
**Figura 49** – Gráfico de resistência em função da concentração de glifosato para os 5 sensores.

**Tabela 7** - Dados compilados da regressão linear e assintótica para os 5 sensores.

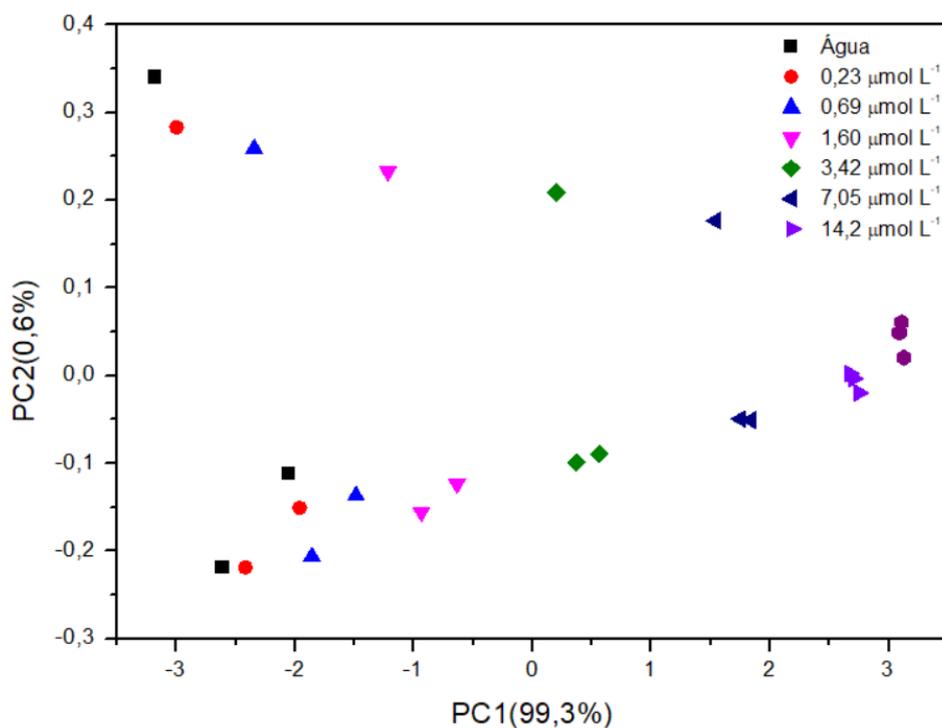
Sensor	Equação	R <sup>2</sup>
S1	Capacitância (nF) = $0,82 + 0,51[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})$	0,9958
	Resistência (kΩ) = $15, - 29 \times 0,88^{[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})}$	0,9998
S2	Capacitância (nF) = $0,64 + 0,51[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})$	0,9679
	Resistência (kΩ) = $9,8 - 24 \times 0,87^{[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})}$	0,9999
S3	Capacitância (nF) = $0,72 + 0,35[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})$	0,9659
	Resistência (kΩ) = $10 - 26 \times 0,89^{[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})}$	0,9975
S4	Capacitância (nF) = $1,1 + 0,46[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})$	0,9994
	Resistência (kΩ) = $19 - 26 \times 0,87^{[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})}$	0,9998
S5	Capacitância (nF) = $0,94 + 0,51[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})$	0,9906
	Resistência (kΩ) = $14 - 24 \times 0,88^{[\text{glifosato}](\mu\text{mol L}^{-1})}$	0,9998

Para as medidas de capacitância, a variação e os valores absolutos das medidas são bem próximos. Os sensores S1, S2 e S5 têm coeficiente angular de  $0,50 \text{ nF L } \mu\text{mol}^{-1}$ , e os sensores S3 e S4 têm, respectivamente,  $0,35$  e  $0,46 \text{ nF L } \mu\text{mol}^{-1}$ . No caso da inserção dos materiais separados (S3 e S4), há no MEI uma redução da sensibilidade do sensor (para o compósito, mantém-se a sensibilidade). Para a resistência, o termo que acompanha a exponencial varia entre 24 e 29, sendo a variação das medidas dada pelo termo não exponencial, tal como mostrado neste exemplo: S4 (19) e S2 (9,8) (ambos são, respectivamente, a curva com os maiores valores e a curva com os menores valores). Assim, conforme dito anteriormente, a análise simultânea dos 5 sensores é de difícil

visualização e, por isso, os dados foram analisados por APC e apresentados nas Figuras 50 e 51 para capacitância e resistência, respectivamente:

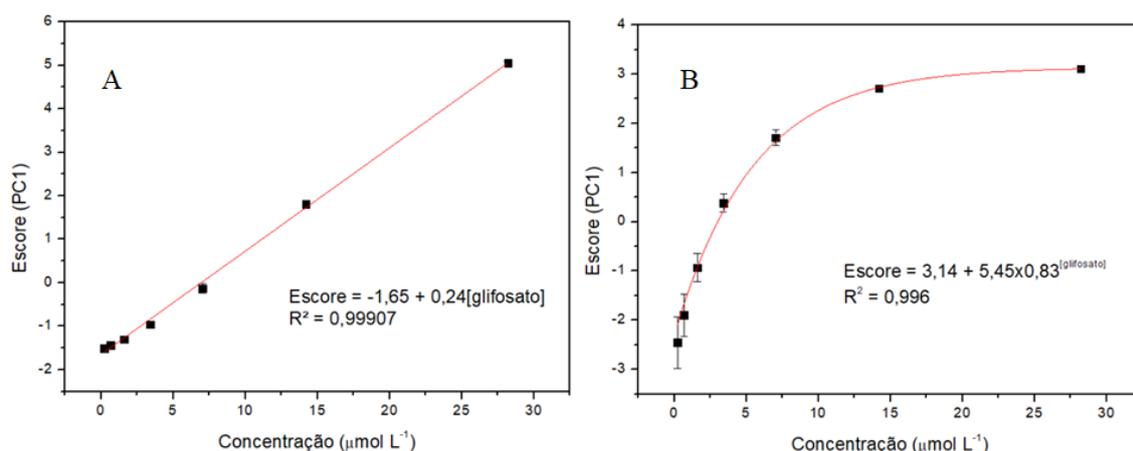


**Figura 50** – Gráfico de APC para adição de glifosato com as medidas de capacitância.



**Figura 51** – Gráfico de APC para adição de glifosato com as medidas de resistência.

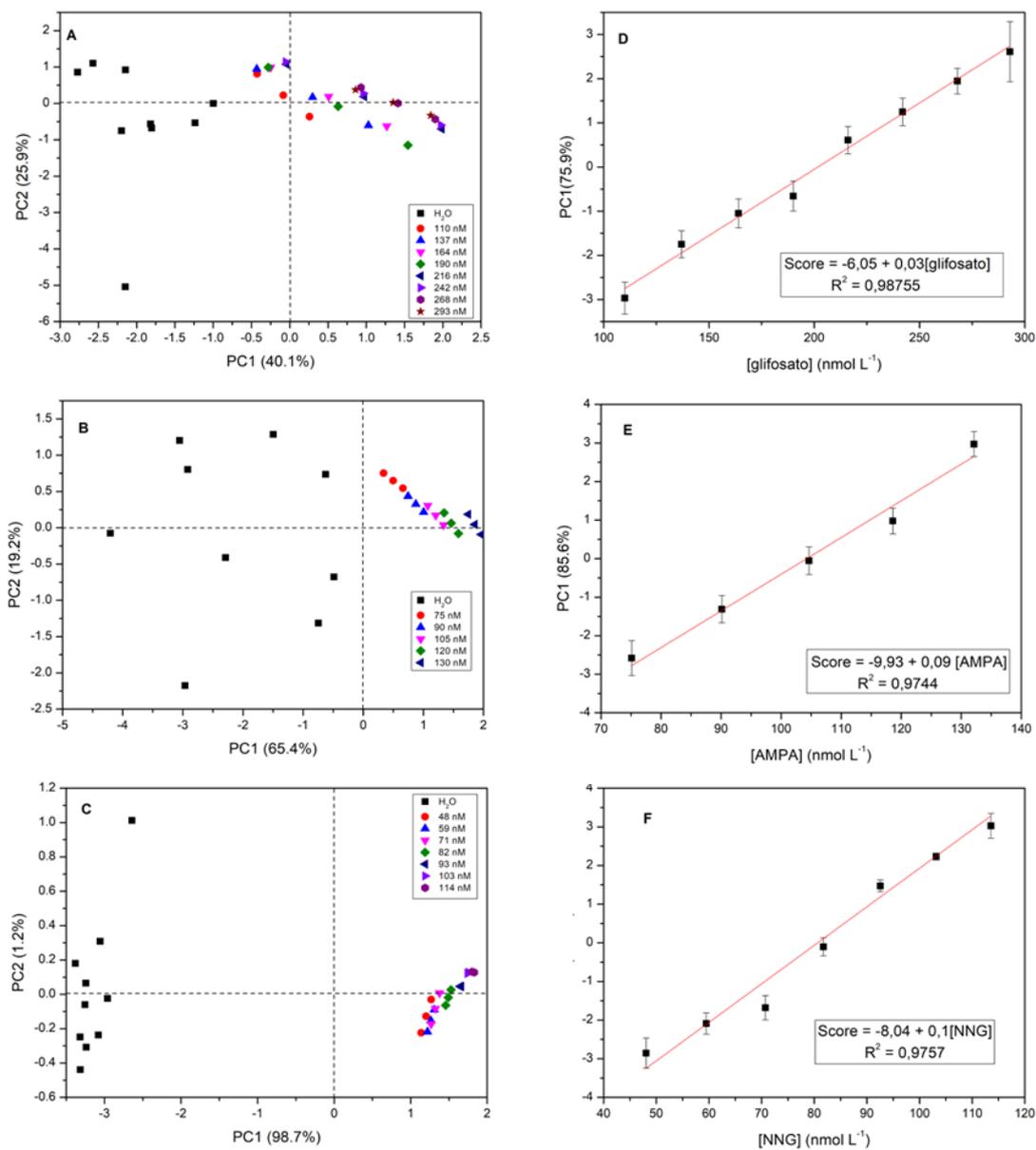
Em ambos os gráficos (Figuras 50 e 51), praticamente toda informação sobre a variância dos dados está contida na PC1 (com mais de 99%). Há uma separação nítida das amostras mais concentradas e, para as concentrações maiores que  $579 \mu\text{g L}^{-1}$ , os dados estão bem próximos e pertencem basicamente ao mesmo grupo. No caso da APC com os dados de resistência (Figura 51)], há uma separação entre uma das replicatas em relação à PC2 que é gradativamente reduzida com o aumento da concentração de glifosato. Com os valores de scores calculados, a relação entre os valores da PC1 em função da concentração foi investigada e apresentada na Figura 52.



**Figura 52** – Gráfico de *score* em função da concentração de glifosato a) com os dados do ajuste linear, para capacitância; b) ajuste assintótico, para resistência.

Como esperado das análises de APC, que refletem a mesma tendência encontrada nos sensores de maneira individual, mas que reduzem o desvio padrão em relação às análises utilizando os dados dos sensores individuais, na Figura 52a é encontrada uma relação linear entre o score da PC1 e a concentração de glifosato, com  $R^2 = 0,99907$ . Para a resistência (Figura 52b), é encontrado um comportamento assintótico, mas agora crescente em relação ao score, com  $R^2 = 0,996$ . Observando as barras de erro, é nítido que as medidas das duas menores concentrações são estatisticamente iguais (por isso não são distinguíveis na APC).

Como o Instek é capaz de reproduzir resultados semelhantes aos obtidos por espectroscopia de impedância, a próxima etapa foi a determinação dos limites de determinação (LD) e quantificação (LQ) do glifosato, AMPA e NNG. De forma análoga aos resultados das Figuras 50 e 51, a Figura 53 apresenta o gráfico de scores da PC para os três analitos bem como as curvas com os ajustes lineares.



**Figura 53** – Gráficos de APC para adição de a) glifosato com medidas de resistência; b) AMPA com medidas de capacitância; e c) NNG com medidas de capacitância. Gráficos de *score* versus concentração de d) glifosato, e) AMPA e e) NNG.

Da mesma forma que para o glifosato, a adição de AMPA e NNG ao sistema resulta no aumento da capacitância e redução da resistência. No entanto, ao contrário das medidas em concentrações maiores ( $0,2$  a  $28 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), o comportamento da resistência em função da capacitância não é assintótico, mas sim linear (inclusive para o glifosato).

Nessa perspectiva, os dados para composição da Figura 53 foram escolhidos em função do menor desvio padrão entre as medidas dos analitos, o glifosato apresenta as medidas de resistência e AMPA, e NNG indica as medidas de capacitância.

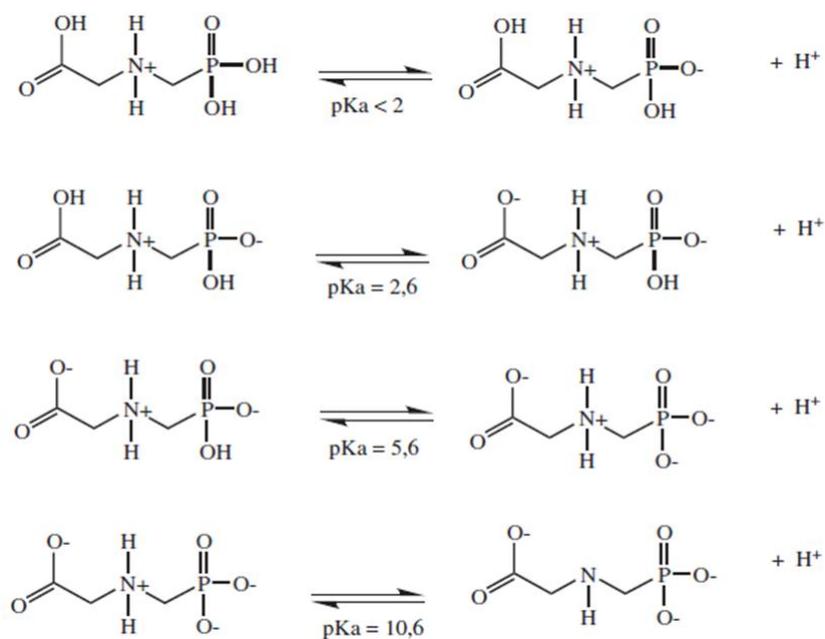
Como há uma relação linear, o LD e LQ foram calculados pelo método simplificado:  $LD = 3,3sb^{-1}$  e  $LQ = 10sb^{-1}$ , em que  $s$  é igual ao desvio padrão da resposta do branco (pontos pretos,  $H_2O$ ), e  $b$  é o coeficiente angular da equação. Os dados obtidos para os três analitos são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Dados de méritos estáticos para determinação da equação da reta, faixa linear, limite de detecção e limite de quantificação.

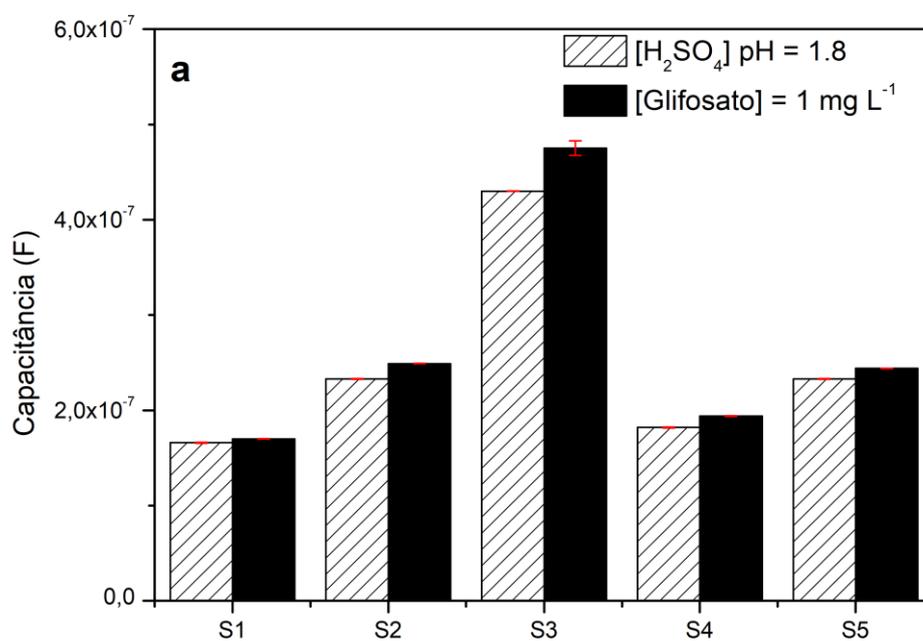
	Glifosato	AMPA	NNG
Equação	Score = $-6,05 + 0,03[\text{gli}]$	Score = $-9,92 + 0,09[\text{AMPA}]$	Score = $-8,03 + 0,1[\text{NNG}]$
R <sup>2</sup>	0,98755	0,97439	0,97575
Faixa linear	110 – 290 nM	75 – 135 nM	50 – 115 nM
Branco	$202 \pm 3$	$110 \pm 2$	$80,3 \pm 2,5$
LD	36 nM	20 nM	13 nM
LQ	110 nM	60 nM	40 nM

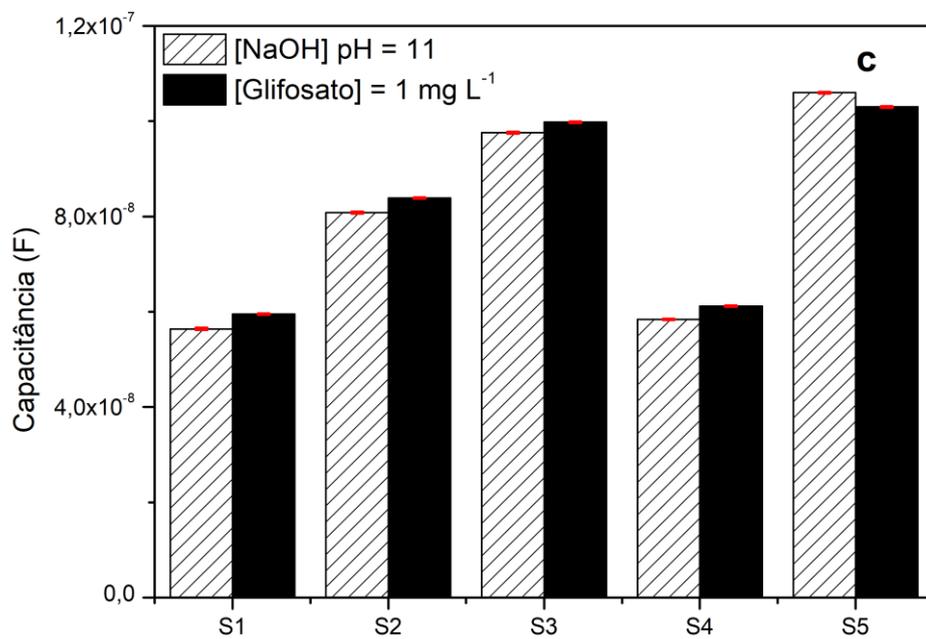
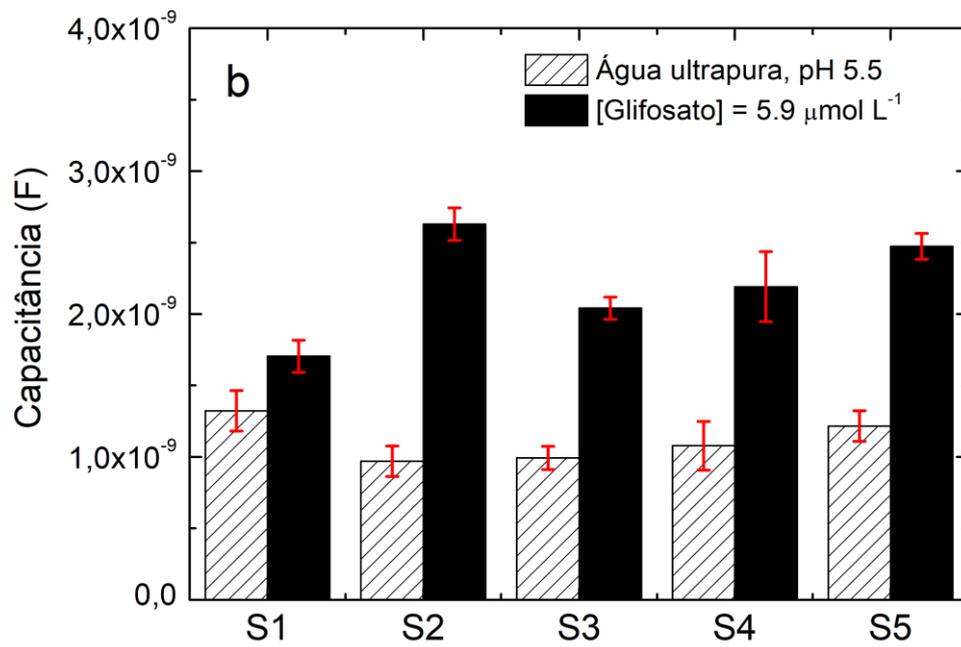
Com os dados de méritos estáticos é possível verificar de forma quantitativa os limites da LE. A faixa linear é 110 – 290 nM, 75 – 135 nM e 50 – 115 nM; limite de detecção de 36 nM, 20 nM e 13 nM; limite de quantificação de 110 nM, 60 nM e 40 nM (para glifosato AMPA e NNG, respectivamente). Comparando o resultado obtido com os de outros trabalhos (Tabela 1), a faixa linear e o limite de detecção estão próximos, atingindo o objetivo proposto nesta tese.

Para entender um pouco mais o comportamento da LE, foram medidas amostras de glifosato em diferentes pHs. Isso porque a molécula de glifosato está sujeita a equilíbrios de dissociação distintos a depender do pH do meio – tal como ilustrado na Figura 54. Neste contexto, amostras de glifosato em três pHs distintos foram avaliadas pela LE e os resultados são apresentados em gráficos de barra comparativos entre as soluções (Figura 55).



**Figura 54** – Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida glifosato.





**Figura 55** – Gráficos de barra comparativos entre soluções de glifosato em diferentes pHs: a) 1,8; b) 5,5; e c) 11.

Como dito anteriormente, eletrólitos e moléculas polares devem contribuir mais para a resposta do MEI. Além disso, os íons em solução adsorvem sobre o eletrodo (e sobre o filme), aumentando ainda mais a capacitância da dupla camada. No caso específico do glifosato, é preciso relacionar com os valores de pKa e, conseqüentemente, da estrutura. O Glifosato apresenta quatro valores de pKa (0,8, 2,2, 5,5 e 10,2) devido aos grupos amina, ácido fosforoso e carboxílico, os quais são suscetíveis ao equilíbrio de protonação-desprotonação. Por essa razão, a depender do pH, a carga formal dos átomos na molécula de glifosato assumirá valores diferentes, influenciando a interação filme-glifosato e, conseqüentemente, a resposta do sensor.

Na Figura 55a (pH = 1,8) e 55c (pH = 11) há um leve aumento, e na Figura 55b (pH = 5,5) uma expressiva elevação da capacitância dos sensores. Em pH 1,8, as moléculas de glifosato estão na forma *zwitteriônica*, com o grupo amina protonado e ácido fosforoso ionizado (1ª ionização). Em pH 5,5, o grupo amina permanece protonado e os grupos dos ácidos fosforoso e carboxílico completamente ionizados. Por último, em pH 11, o grupo amina está neutro, enquanto os ácidos fosforoso e carboxílico permanecem totalmente ionizados.

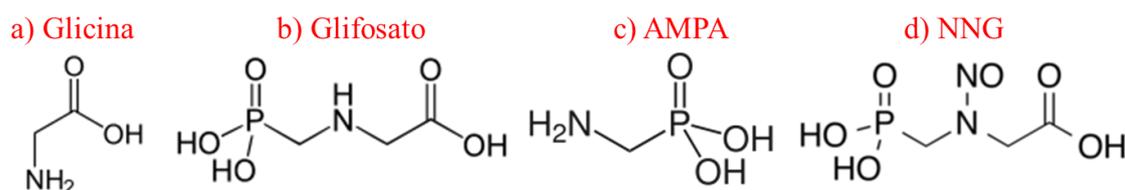
Complexação de glifosato com íon de lantanídeos, incluindo o Ce(III) foram o objeto de estudo de Ptaszynski e Zwolinska, que observaram que os grupos amina, carboxilato e fosfito são envolvidos no processo<sup>110</sup>. Outros experimentos foram realizados com Cu(II) e conclusões semelhantes foram obtidas<sup>111,112</sup>. Essas observações e o resultado do experimento da Figura 54b sustentam a conclusão de que a adsorção de glifosato é preferível em pH 5,5 (onde as moléculas estão totalmente ionizadas e contribuem para valores maiores de capacitância).

Essas medidas são preliminares e requerem maior investigação pois, devido às condições serem bastante extremas e haver a possibilidade de prejuízo nos eletrodos, novas medidas não foram realizadas. No entanto, é possível extrair informações sobre o desempenho específico de cada sensor da LE em outros tipos de matrizes.

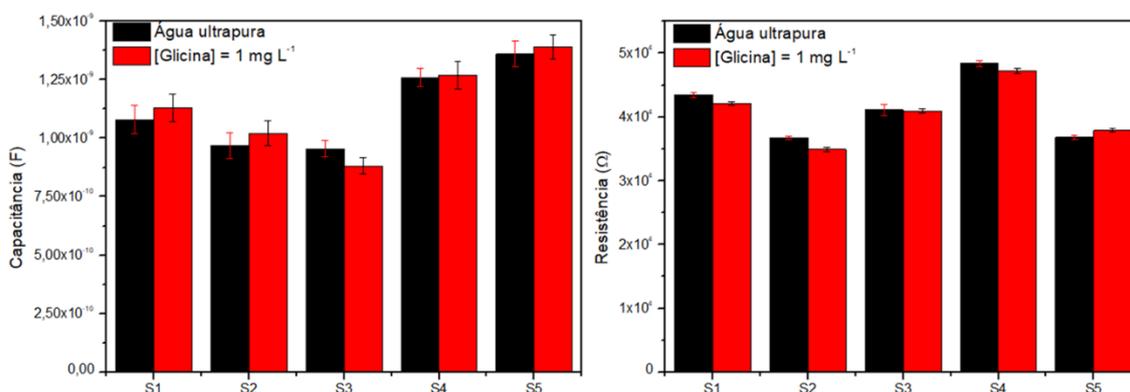
Mesmo todos sendo baseados em CeO<sub>2</sub>np, os sensores respondem de forma diferente tendo em vista que, no caso dos sensores S1 e S2, o número de bicamadas possui influência no valor absoluto das medidas. Além disso, é importante mencionar que a funcionalização dos sensores é fundamental para a resposta do MEI uma vez que em

condições de pH diferente 5,5, o S5 (controle sem filme) praticamente não apresenta variação.

Nesse sentido, identificado o comportamento com diferentes pHs e sabendo que a LE também é sensível a AMPA e NNG, a próxima etapa é determinar como esses analitos podem interferir na determinação de glifosato. Para isso, além do AMPA e NNG, também foi investigado a glicina, que é o precursor do glifosato. A Figura 56 apresenta a estrutura das 4 moléculas e a Figura 57 o gráfico de barra da glicina em água ultrapura.



**Figura 56** – Fórmula estrutural da a) glicina, b) glifosato, c) AMPA e d) NNG.



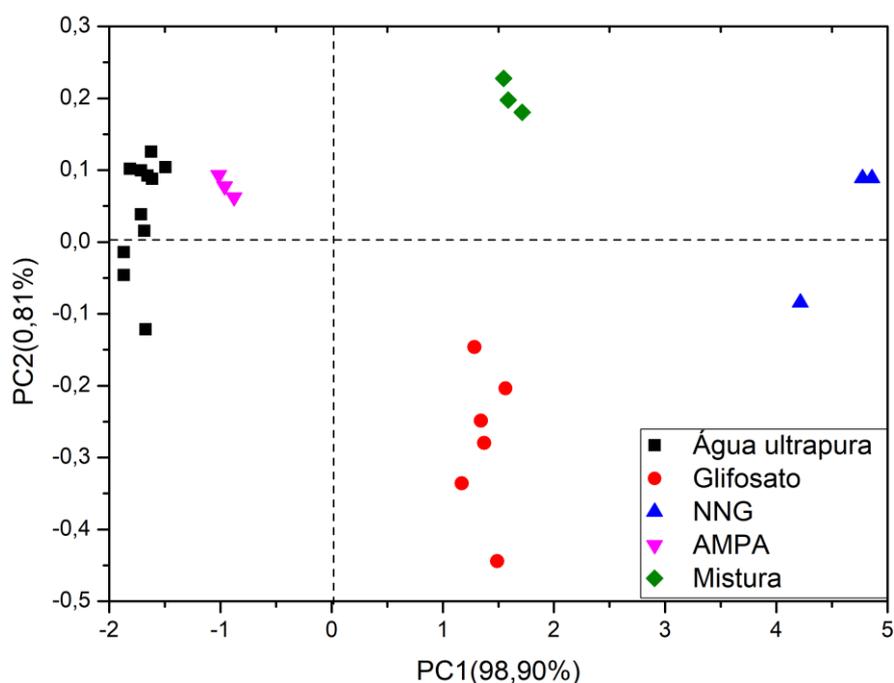
**Figura 57** – Gráficos de barra comparativo entre água ultrapura e a solução de glicina para medidas de capacitância (esquerda), e resistência (direita).

Pelas medidas de capacitância (Figura 5, imagem à esquerda), nenhum dos sensores é capaz de discriminar a solução de glicina da água ultrapura pois, considerando a barra de erros entre as triplicatas, todos os valores são estatisticamente iguais. Já nas medidas de resistência (Figura 57, imagem à direita), apenas as medidas do S1 e do S2 são diferentes entre água ultrapura e glicina e, mesmo assim, de forma muito sutil. Tal comportamento é observado também em outras concentrações de glicina, então, é possível afirmar que a LE não é sensível a ela.

A insensibilidade da LE à glicina pode ser atribuída à diferença entre as estruturas moleculares: isso porque a glicina não apresenta o grupo fosfato e, com isso, apenas o ácido carboxílico pode ser ionizado. Sendo assim, considerando que apenas íons

são capazes de diminuir de forma significativa a resistência da solução e aumentar a carga próximo ao filme, no pH medido a glicina está em sua forma *zwitteriônica*, apresenta carga líquida nula, e não altera de forma significativa nem a capacitância nem a resistência medida pelos sensores na LE.

Já no caso do AMPA, há o grupo fosfato que, no pH medido, é capaz de gerar mais íons em solução. Para o NNG ainda tem o grupo nitroso, que aumenta o momento dipolar da molécula e atinge o menor LD entre os três analitos. Como a variação nas propriedades medidas com o aumento da concentração é similar para os três analitos (o glifosato, AMPA, NNG e a misturas dos três), todos com concentração molar de  $2,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  total foram medidos, e os gráficos de barra para capacitância e resistência estão no Apêndice, nas Figuras A6 e A7, respectivamente. A Figura 58 apresenta a APC para os dados de capacitância.

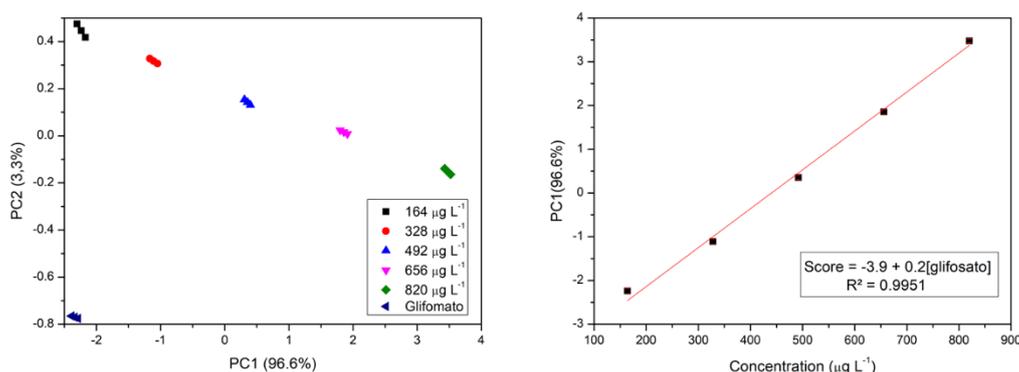


**Figura 58** – Gráfico de APC para as medidas de capacitância da água ultrapura (preto), glifosato (vermelho), NNG (azul), AMPA (rosa) e a mistura dos três herbicidas (verde).

Novamente, a PC1 corresponde à praticamente toda a variância dos dados (99,10%), o que compete-nos analisar a separação dos grupos (principalmente pela PC1) para ver nitidamente a separação do glifosato, do AMPA, do NNG e a mistura dos três herbicidas. Apesar da baixa variância da PC2 (0,75%), essa PC é importante para a

separação do glifosato da mistura dos outros herbicidas. Vale ressaltar que na Figura 58 o aspecto de maior destaque são os pontos da mistura uma vez que apenas a LE não é capaz de diferenciar as três substâncias. Apesar disso, possui capacidade de identificar uma mistura dos três herbicidas pois o cluster de escores dessa amostra se localiza numa região intermediária entre os clusters dos analitos individuais, mostrando que a LE desenvolvida só é capaz de detectar o glifosato nas condições exigidas por legislação e, também, de detectar os seus metabólitos.

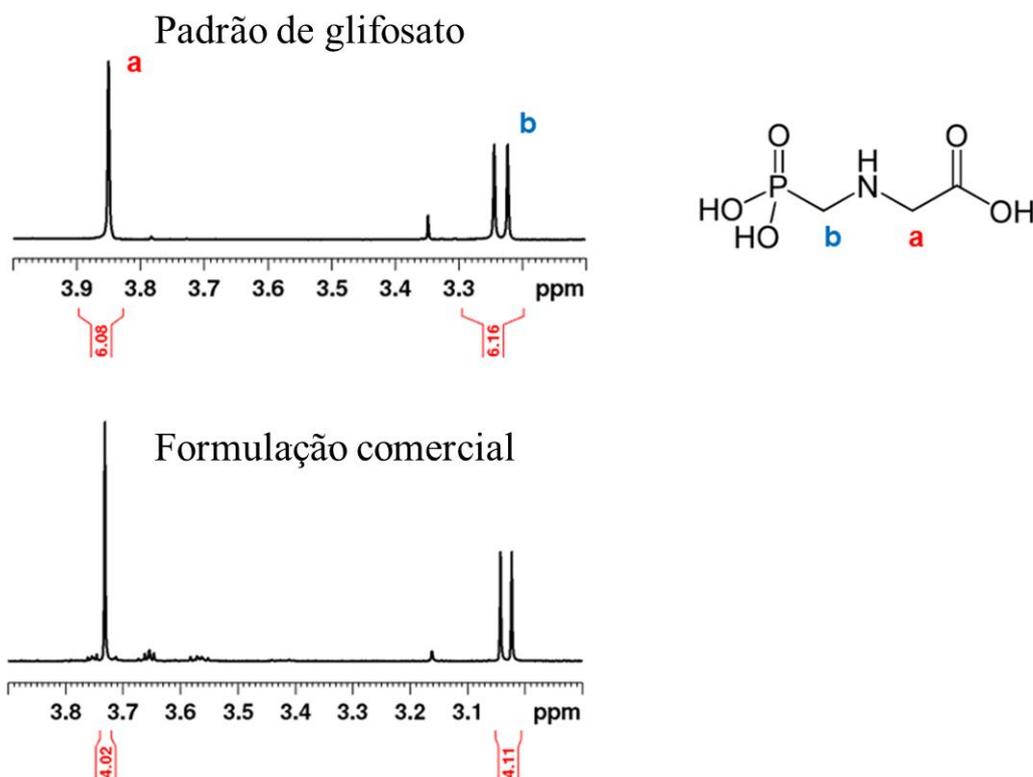
A validação do método de detecção de glifosato usando a LE foi conduzida com a determinação de glifosato em uma formulação comercial (Glifomato). Os resultados obtidos com a LE foram então comparados com um método de referência, o  $^1\text{H}$  RMN quantitativo. A Figura 59 (esquerda) apresenta o gráfico de APC das cinco concentrações de glifosato (padrão) utilizadas na construção da curva analítica apresentada na Figura 59 (direita). Ainda no APC são apresentados os escores referentes ao Glifomato.



**Figura 59** – Gráfico de APC com diferentes concentrações de glifosato e Glifomato (esquerda). Curva analítica utilizada na determinação do glifomato.

Os pontos do Glifomato (Figura 58, imagem à esquerda), são deslocados em relação aos pontos do padrão analítico de glifosato (comportamento que está associado aos outros produtos que estão presentes na formulação comercial). De toda a forma, esse deslocamento é em relação a PC2, o qual apresenta pequena variação explicada (3,3 %) que não afeta a determinação que utilizou os valores da PC1 em função da concentração de glifosato. Com isso, obtém-se a equação  $\text{Score} = -3,9 + 0,2[\text{glifosato}]$ ,  $R^2 = 0,9951$ , e concentração calculada de  $0,74 \pm 0,12 \text{ g L}^{-1}$ , sendo o valor apresentado no rótulo de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN do padrão e da formulação comercial são apresentados na Figura 60.



**Figura 60** – Espectro de RMN  $\text{H}^1$  do padrão de glifosato e da formulação comercial, assinalados os sinais de integração e a estrutura do glifosato.

Os espectros são bastante similares e as atribuições dos prótons, feitas de acordo com a referência<sup>113</sup>, confirmam a presença de glifosato na amostra comercial. O deslocamento químico para os prótons “b” na formulação comercial é atribuído à presença de aditivos, conforme destacado por Crocoli<sup>113</sup>. A concentração de glifosato na amostra é calculada pela razão entre os valores da área de integração do pico referente aos prótons “a” de RMN para o padrão e a amostra. A Tabela 9 contém os dados de integração para o glifosato, para a amostra comercial bem como para os valores de concentração calculada.

**Tabela 9** – Valores de integração do padrão e da formulação comercial para os dois sinais.

Sinal	Integração padrão	Integração comercial	Concentração (g L <sup>-1</sup> )
3,78	6,067	4,024	0,663
		4,004	0,660
		3,949	0,651
3,03	6,127	4,012	0,657
		4,002	0,654
		4,021	0,645

Com o sinal em 3,78 ppm, a concentração calculada foi de  $0,658 \pm 0,006$ . Já com o sinal em 3,03, ela foi de  $0,652 \pm 0,006$ . As duas medidas, LE e RMN H<sup>1</sup>, indicam que a formulação comercial apresenta concentração de glifosato menor que aquela indicada no rótulo. Por fim, as duas medidas foram comparadas por testes T para verificar se são estatisticamente iguais. A equação 10 calcula o desvio padrão combinado ( $\sigma_c$ ) e a equação 11 apresenta o teste t.

$$\sigma_c = \frac{n_{LE}DV_{LE} + n_{RMN}DV_{RMN}}{n_{LE} + n_{RMN}}$$

**Equação 10** – Equação para cálculo do desvio padrão combinado.

$$t = \frac{média_{LE} - média_{RMN}}{\sigma_c / \sqrt{n}}$$

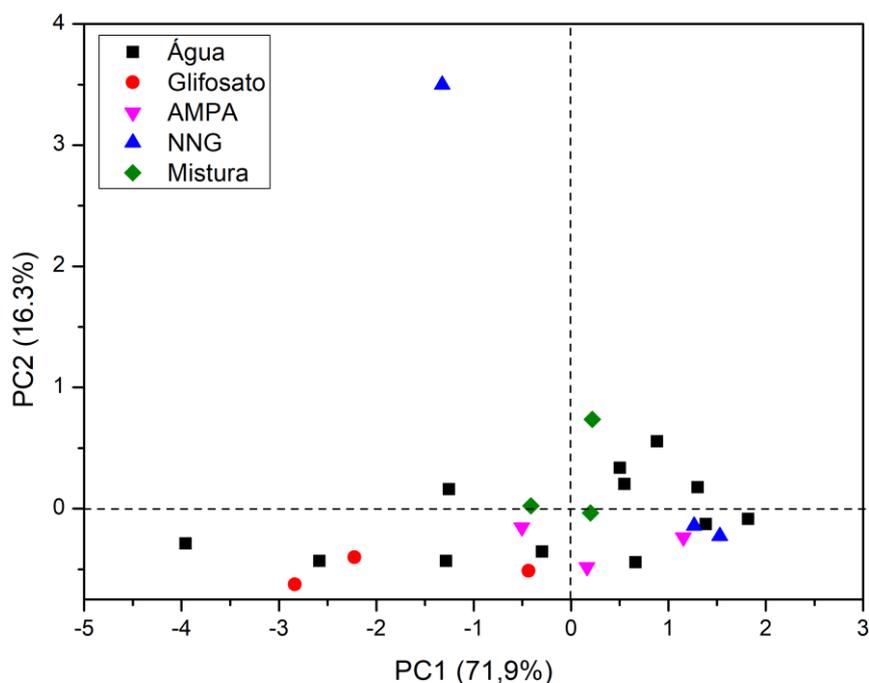
**Equação 11** – Equação para cálculo do t no teste t.

Dessa forma, tem-se que n é o número de amostras, DV o desvio padrão e os prefixos LE e RMN se referem os dados obtidos pela língua eletrônica e por ressonância magnética, respectivamente.

O valor calculado de  $\sigma_c$  foi  $0,063 \text{ g L}^{-1}$  e t igual a 1,87 e, considerando um intervalo de confiança de 95%, o valor de t calculado é menor que o valor de t tabelado (2,78)<sup>14</sup>, o que faz com que as duas medidas sejam consideradas estatisticamente iguais. Por esse motivo, podemos concluir que os resultados produzidos pela LE estão em nível semelhante a técnicas de análises consagradas.

Por último, fomos investigar o comportamento da LE em uma matriz mais complexa, a água do lago Paranoá. De forma análoga ao experimento apresentado na

Figura 58, a Figura 61 apresenta o gráfico de APC para as medidas de resistência, para a água do lago (preto), glifosato (vermelho), AMPA (rosa), NNG (azul) e a mistura dos herbicidas (verde).



**Figura 61** – Gráfico de APC para as medidas de capacitância da água do lago (preto), glifosato (vermelho), NNG (azul), AMPA (rosa) e a mistura dos três herbicidas (verde).

A escolha da resistência para a Figura 61 foi arbitrária e a APC com as duas medidas é bem semelhante, sem que haja uma separação óbvia de algum grupo. A primeira diferença para a situação idealizada (Figura 58) são os valores das PCs: na água do lago, a PC2 é mais relevante respondendo a 16,3%; e a segunda é a não separação dos pontos referentes a água do lago dos pontos dos herbicidas. Desta maneira, concluímos que a LE funciona muito bem para matrizes mais simples, porém, para aplicação direta é preciso aumentar o número de replicatas, gerando um algoritmo mais robusto que consiga identificar melhor as variações naturais de uma matriz mais complexa.

# Conclusão

---

## Conclusão

A síntese das CeO<sub>2</sub>np foi efetiva e comprovada principalmente pelo espectro Raman e o difratograma de raios X, que apresentam os espalhamentos e os picos de difração característicos do CeO<sub>2</sub>. Assim como as CeO<sub>2</sub>np, a síntese do compósito proposto CeO<sub>2</sub>npGO também foi efetiva e comprovada também pelo espectro Raman e o difratograma – que é bem similar às CeO<sub>2</sub>np. Mas, o espectro Raman contém os picos referentes aos espalhamentos não só do CeO<sub>2</sub>, mas as bandas D e G que são características do GO.

As micrografias de MET apresentam a morfologia aproximadamente esférica das CeO<sub>2</sub>np em ambos os casos, com tamanho ligeiramente menor no compósito de 3,63 nm, em relação às partículas 3,5 nm (obtidos pelo histograma de distribuição de tamanho), sendo este resultado semelhante às estimativas feitas por Raman e DRX. Além disso, as micrografias mostram uma preferência das CeO<sub>2</sub> pelas bordas da folha de GO tendo em vista que estão relacionados ao mecanismo de formação das nanopartículas. A SAED do compósito, ao contrário das nanopartículas isoladas, não permite a identificação dos picos de difração do CeO<sub>2</sub>, apenas o referente ao GO. Além disso, a análise de TGA mostra que o CeO<sub>2</sub>npGO é termicamente mais estável que o GO.

O preparo de suspensões de CeO<sub>2</sub>np, GO e CeO<sub>2</sub>npGO também foram efetivas e comprovadas pelas medidas de mobilidade eletroforética e espalhamento dinâmico da luz. Com diâmetro hidrodinâmico de 60,06, 209,6 e 114,3 nm, e potencial zeta de +40, -41,7 e -35,7 mV, para CeO<sub>2</sub>np, GO e CeO<sub>2</sub>npGO, respectivamente, as suspensões se mostram capazes de construir filmes por LbL – fato este confirmado pelos espectros de absorção UV-vis dos filmes para diferentes números de bicamadas.

Caracterizado os materiais e as suspensões, os MEIs foram funcionalizados e o arranjo de 5 sensores foi escolhido e testado para formar a LE para detecção de glifosato. A caracterização por espectroscopia de impedância elétrica mostrou como os 5 sensores são sensíveis à presença de glifosato, AMPA e NNG, bem como da variação nas concentrações desses analitos. Os espectros gerados são ajustáveis pelo circuito de Taylor modificado e apresentam duas regiões características: a transferência de carga (altas frequências) e a difusão (baixas frequências).

Para as medidas práticas da LE, os sensores responderam de maneira diferente para a variação na concentração dos analitos, a capacitância cresceu linearmente, e a resistência decresceu assintoticamente com o aumento da concentração. O processamento dos dados por APC auxiliaram na interpretação das medidas obtidos pela LE, sendo obtidos limites de detecção de 36, 20 e 13 nM – limites de quantificação de 110, 60 e 40 nM, para glifosato, AMPA e NNG, respectivamente.

No caso das medidas de glifosato em outras matrizes, como o pH, é preciso melhores medidas porque o sistema sofre grande influência do ácido e da base utilizada, o que torna as medidas poucas conclusivas. Já em relação à outras moléculas, a LE não responde à presença de glicina, mas é capaz de detectar AMPA, NNG e ainda diferenciar misturas de herbicidas. Por fim, o sistema não é capaz de diferenciar os herbicidas em água do lago na forma como foram empregados.

# **Trabalhos futuros**

---

## Trabalhos futuros

Compreendendo que a pesquisa não encerra com a produção desta tese, outros trabalhos foram desenvolvidos de forma concomitante ao doutorado e tiveram como objetivo ampliar as aplicações dos materiais aqui desenvolvidos, obter novas aplicações para o sistema da LE, sanar lacunas científicas que a exigência temporal da tese não permitiu, aumentar a produção científica do IQ-UnB e a criação de empresa para comercialização dos produtos desenvolvidos.

Para realizar todos esses objetivos, foi idealizada e fundada a empresa Nanosensors, que tem como objetivo licenciar, comercializar e financiar produtos desenvolvidos dentro da Universidade. Esse processo foi iniciado em 2021 com a participação na primeira turma de pré-incubação do CocreationLab-DF, onde obtivemos o prêmio de melhor *pitch*.

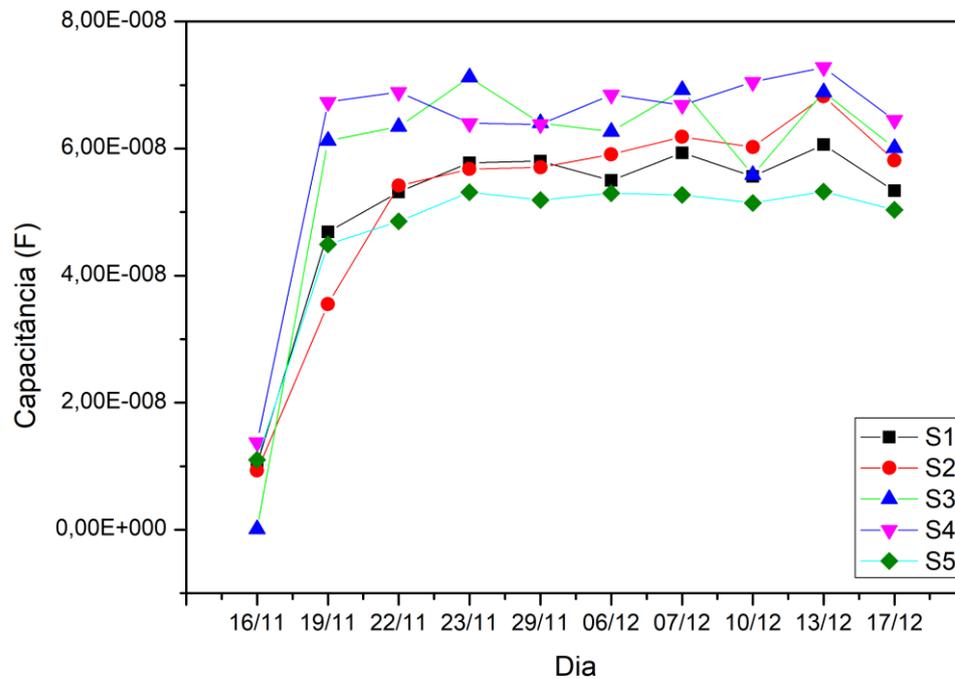
Munidos dessa nova perspectiva, agora mais empresarial e não apenas acadêmica, fomos selecionados para a pré-aceleração do Inova Amazônia, programa do Sebrae para fomentar e valorizar projetos que valorizem a região Amazônica. Agora estamos na fase de aceleração na qual recebemos bolsa de capacitação para desenvolvimento da empresa.

Localmente, participamos do programa Centelha do MCTI (Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação) em parceria com a FAPDF para impulsar empresas de base tecnológica com empreendedorismo inovador. Assim como no Inova Amazônia, também estamos entre as empresas selecionadas para recebimento do fomento. Em determinado momento no qual houveram diversos cortes à pesquisa, fomos capazes de obter recursos pelos méritos do trabalho aqui desenvolvido.

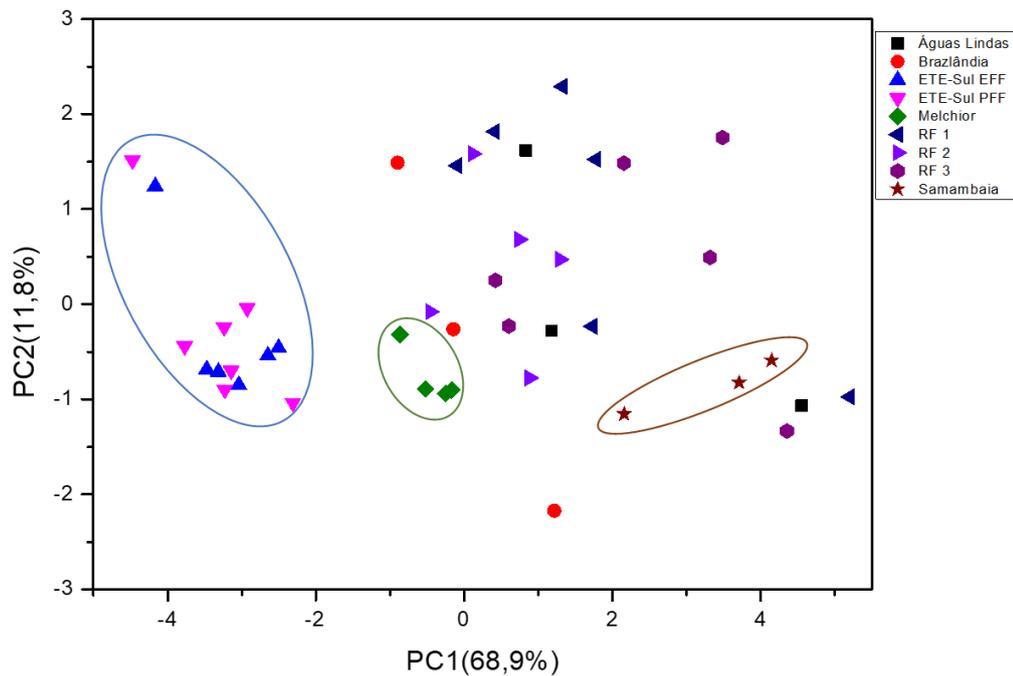
Para realização dos objetivos acadêmicos, novas abordagens e parcerias foram firmadas e até o momento da escrita da tese, duas delas já produziram resultados: a análise de esgoto tratado das estações de tratamento da Caesb; e a análise da bebida comercial *Combuchá*.

Os resultados da Caesb são apresentados nas Figuras 61 e 62. A Figura 61 apresenta a capacitância medida para cada um dos sensores (S1, S2, S3, S4 e S5) para uma mesma amostra de NaCl ( $1\mu\text{mol L}^{-1}$ ). As amostras de NaCl foram medidas sempre

antes das amostras fornecidas pela Caesb. Já a Figura 62 apresenta um gráfico de APC para as diferentes amostras fornecidas pela Caesb, as quais incluem dias diferentes, os mesmos da Figura 61, bem como as estações de tratamento também diversas.



**Figura 61** – Variação na capacitância para os sensores (S1, S2, S3, S4 e S5) para amostra de  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  em função dos dias.



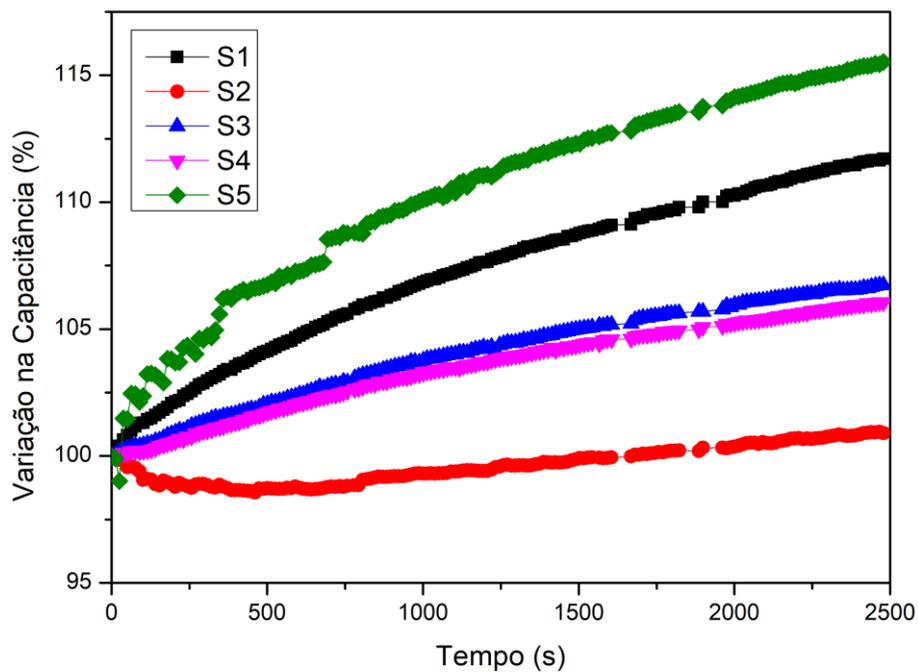
**Figura 62** – Gráfico de APC para as amostras de esgoto tratado de diferentes estações de tratamento.

A primeira análise é importante para entender a robustez dos sensores pois, ao contrário das amostras da tese, as da Caesb são matrizes bem complexas que passaram por uma série de tratamentos físicos, químicos e biológicos. Inicialmente, todos os sensores têm um deslocamento entre a primeira medida (16/11) e a segunda medida (19/11); depois, os valores de capacitância permanecem em uma faixa muito menor de variação. Essa variância está relacionada ao efeito de entumescimento dos filmes, ou seja, quando são submersos nas amostras, os nanomateriais dos filmes são permeados por água e todas as outras espécies químicas presentes na amostra se difundem por todo o filme. O entumescimento tem um efeito inicial, mas após um tempo não tem efeito expressivo na capacitância, o que assegura dados reproduzíveis.

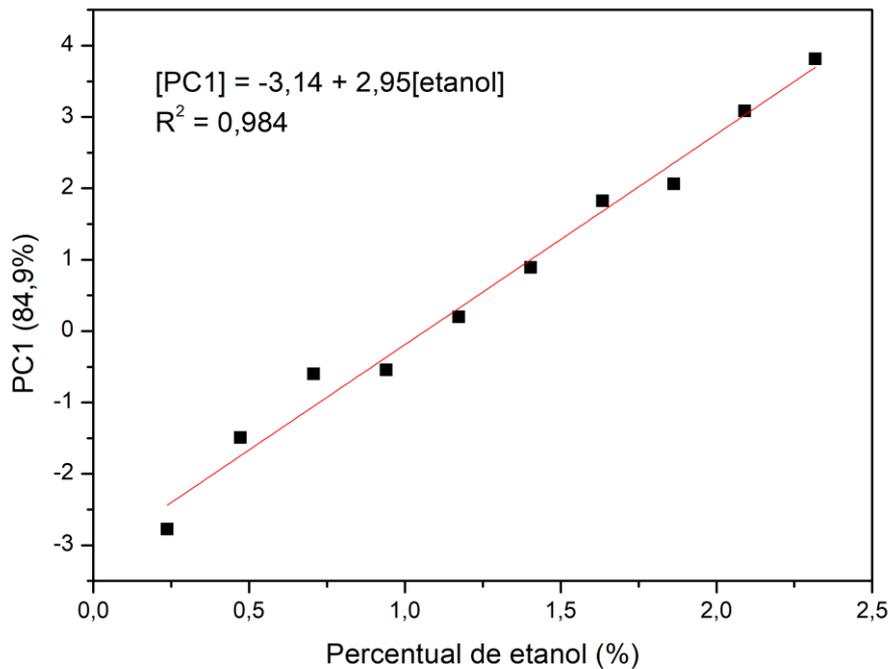
A Figura 62 apresenta uma das vantagens da utilização de LE no lugar de técnicas convencionais. Tal como abordado no texto, após a criação de banco de dados, a LE é capaz de discriminar diferentes amostras, mesmo que elas sejam bem complexas (como no caso de amostras de esgoto tratado). A APC apresenta poucos pontos para seu objetivo final, mas já é possível diferenciar três grupos: ETE-Sul (EFF e PFF), Melchior e Samambaia, o que indica que, após construção de banco de dados adequado, será

possível discriminar as amostras de água do Distrito Federal pela região do tratamento de esgoto.

Assim como para as amostras da Caesb, dois resultados se destacam para análise de *Combucha* (Figura 63 e 64). Na Figura 63, são apresentados os valores da variação de capacitância em função do tempo, sendo que o tempo zero se dá logo após a abertura da garrafa de *Combucha*. A Figura 64 contém o gráfico de PC1 em função do percentual de etanol. Este aspecto bem como os dados obtidos foram feitos por adição de padrão de forma análoga às executadas na tese.



**Figura 63** – Gráfico de variação na capacitância em função dos tempos para os sensores (S1, S2, S3, S4 e S5) para a *Combucha*.



**Figura 64** – Gráfico de PC1 em função do percentual de etanol na amostra *Combucha*.

A Figura 63 apresenta a mudança na capacitância dos sensores após a garrafa aberta.

De forma resumida, a Combucha é uma bebida gaseificada e fermentada por bactérias; conseqüentemente, sua composição química não é fixa, mas vai se alterando no decorrer do tempo. Essa observação é bem clara pela variação na capacitância de cada um dos sensores e, além disso, é uma das características únicas da LE pois pode acompanhar de forma simples e simultânea a qualidade de uma bebida.

Como a Combucha é fermentada por bactérias, em vários casos há a produção de etanol, por isso, seu controle é tão importante. A Figura 64 destaca como é possível determinar a concentração de etanol por adição de padrão tendo em vista que esse processo gera uma resposta de APC, mais especificamente PC1, e linear em função do percentual de etanol com  $R^2 = 0,983$ , sem a necessidade de nenhum preparo na amostra. Esses quatro resultados demonstram o potencial científico e comercial da LE aqui desenvolvida.

Por isso, para exploração comercial, o “trabalho futuro” mais imediato é a produção de patente via CDT. Essa patente é baseada na construção de um dispositivo portátil e autônomo, que já está na forma de MVP (*minimum value product*) conforme fotografia da Figura 65.



**Figura 65** – Fotografia digital da LE portátil.

# Referências

---

## Referências

- 1 – Site da web <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/62619259/brasil-e-o-quarto-maior-produtor-de-graos-e-o-maior-exportador-de-carne-bovina-do-mundo-diz-estudo> acesso 20/07/2021.
- 2 – Site da web <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-57209799> acesso em 26/07/2021.
- 3 – S. O. Duke and S. B. Powles, *Glyphosate: a once-in-a-century herbicide*, **Pest Manag Sci**, 64, 2008, 319-325.
- 4 – P.F. Benthien, *As sementes transgênicas no Brasil: da proibição a liberação*, **R Vernáculo**, 8, 2003, 61-76.
- 5 – Site da web [http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594](http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594) acesso em 26/07/2021.
- 6 – Site da web <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2016/08/transgenicos-sao-93-da-area-plantada-com-soja-milho-e-algodao.html> acesso 26/07/2021.
- 7 – Site da web <https://www.iarc.who.int/featured-news/media-centre-iarc-news-glyphosate/> acesso em 26/07/2021.
- 8 – Gillezeau et al., *The evidence of human exposure to glyphosate: review*, **Environm Health**, 18:2, 2019, 1-14.
- 9 – L. Carreta et al., *A new rapid procedure for simultaneous determination of glyphosate and AMPA in water at sub µg/L level*, **J of Chromatography A** 1600, 2019, 65-72.
- 10 – A. Riul et al., *Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks*, **Sensors and Actuators B: Chem**, 98, 2004, 77-82.
- 11 – D.R. Dreyer et al., *The chemistry of graphene oxide*, **Chemistry Society Reviews**, 39, 2010, 228-240.
- 12 – X. Huang et al., *Graphene-based composite*, **Chemic Soc Reviews**, 41, 2012, 666-686.
- 13 – E. Kusmirek, *A CeO<sub>2</sub> Semiconductor as a Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Material for the Remediation of Pollutants in Industrial Wastewater: Review*, **Catalysts**, 10, 2020, 1435-1489].
- 14 – S. Sagadevan et al., *Fabrication of reduced graphene oxide/CeO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced electrochemical performance*, **Applied Phys A**, 125:315, 2019, 1-11.
- 15 – J. Unsworth, *The history of pesticide use*, IUPAC, disponível em [http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com\\_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31](http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31) acesso em 31/07/2021.
- 16 – *Apud*: R. Carson, *Primavera Silenciosa*, Ed Gaia, 1<sup>a</sup> ed, tradução Português, 2010, 328.
- 17 – M. Syafrudin, *Pesticides in Driking Water – A Review*, **Int. J. Environ. Res. Public Health**, 18:468, 2021, 1-15]
- 18 – A. Sabarwal, K. Kumar and R.P. Singh, *Hazardous effects of chemical pesticides on human health- Cancer and other associated disorders*, **Environm Toxic and Pharmac**, 63, 2018, 103-114.
- 19 – *Apud*: J.E. Franz, M.K. Mao and J.A. Sikorski, *Gliphosate, a Unique Global Herbicide*, **ACS Monograph**, 189, 1997, 1-653.
- 20 – H.C. Steinrück and N. Amrheiné, *The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5-enolpyruvyl-shikimic acid-3-phosphate synthase*, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 94, 1980, 1207-1212.

- 21 – T.C. Marrs, *Organophosphate poisoning*, **Pharmac Ther**, 58, 1993, 51-66.
- 22 – F.C. Chaulet et al, *Glyphosate- and Fipronil-Based Agrochemicals and Their Mixtures Change Zebrafish Behavior*, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 77, 2019, 443-451.
- 23 – M. Danne, O Musshof and M. Schulte, *Analysis the importance of glyphosate as part of agricultural strategies: A discrete choice experiment*, **Land Use Policy**, 86, 2019, 189-207.
- 24 – Nota técnica nº 12/2020, SEI/ANVISA, processo nº 25351.056754/2013-17, de 20 de janeiro de 2021.
- 25 – M.G.F. Sousa et al, *Evaluation of the atmospheric contamination level for the use of herbicide glyphosate in the northeast region of Brazil*, **Environ Monit Assess**, 191:604, 2019, 1-11.
- 26 – G. Fernandes et al, *Indiscriminate use of glyphosate impregnates river epilithic biofilms in southern Brazil*, **Science of the Total Environment**, 651, 2019, 1377-1387.
- 27 – C.F.R. Mendonça et al., *Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil*, **Journal of Environmental Science and Health, part B**, 55, 2020, 909-920.
- 28 – N.M. Correia et al., *Detection of herbicides in water bodies of the Samambaia River sub-basin in the Federal District and eastern Goiás*, **Journal of Environmental Science and Health, part B**, 55, 2020, 574-582.
- 29 – Método 547 da EPA.
- 30 – A.L. Valle et al., *Glyphosate detection: methods, needs and challenges*, **Environmental Chemistry Letters**, 17, 2019, 291-317.
- 31 – J.C. Ulrich and P.L. Ferguson, *Development of a sensitive direct injection LC-MS/MS method for the detection of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in hard waters*, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 413, 2021, 3763-3774.
- 32 – J. Guan et al., *Employing a fluorescent and colorimetric picolyl-functionalized rhodamine for the detection of glyphosate pesticide*, **Talanta**, 224, 2021, 121834 , 1-7.
- 33 – Y. Qin et al., *Engineered glyphosate oxidase coupled to spore-based chemiluminescence system for glyphosate detection*, **Analytica Chimica Acta**, 1133, 2020, 39-47.
- 34 – C. Zhang et al., *Performance of CuAl-LDH/Gr Nanocomposite-Based Electrochemical Sensor with Regard to Trace Glyphosate Detection in Water*, **Sensors**, 20, 2020, 4146 , 1-15.
- 35 – V.N. Dhamu and S. Prasad, *ElectrochemSENSE: A platform towards field deployable direct on-produce glyphosate detection*, **Biosensors and Bioelectronics**, 170, 2020, 112609, 1-8.
- 36 – Y. Cao et al., *An electrochemical sensor on the hierarchically porous Cu-BTC MOF platform for glyphosate determination*, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 283, 2019, 487-494.
- 37 – C.D. Spargo and A. Yakovlev, *Oliver Heaviside's electromagnetic theory*, **Royal Society A**, 376, 2018, 229.
- 38 – M.E. Orazem and Bernard Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, **Wiley**, First edition, New Jersey, 2008.
- 39 – E. Barsoukov and J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application*, **Wiley-Interscience**, Second edition, New Jersey, 2005.
- 40 – M.H.M. Facure et al., *Electrical Impedance-Based Electronic Tongues: Principles, Sensing Materials, Fabrication Techniques and Applications*, **Reference Module in Biomedical Science**, Elsevier, 2021.

- 41 – M.A. Vorotyntsev, J.P. Badiali and G. Inzelt, *Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 472, 1999, 7-19.
- 42 – C. Gabrielli et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of a Microelectrode Behavior in Thin-Layer Cell: Experimental and Theoretical Studies*, **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 2006, 20478-20485.
- 43 – R. Vedalakshmi et al., *Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusional coefficient*, **Corrosion Science**, 51, 2009, 1299-1307.
- 44 – C.Y. Lai et al., *Impedimetric aptasensing using a symmetric Randles circuit model*, **Electrochimica Acta**, 337, 2020, 135750.
- 45 – W. Meng et al., *An impedimetric NH<sub>3</sub> sensor based on YSZ and spinel-type oxide with  $\theta$  response*, **Sensors and Actuators: B. Chemical**, 327, 2021, 128874.
- 46 – M.H.M. Facure et al., *Fundamental and applications of impedimetric electronic tongues*, **Electronic tongues: Fundamentals and recent advances**, IPO Bristol UK.
- 47 – N.K. Sharma et al., *Impedimetric Sensors: Principles, Applications and Recent Trends*, **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering**, 8(10), 2019, 4015-4025.
- 48 – L. Lvova et al., *Multi-transduction sensing films for Electronic Tongue applications*, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 207, 2015, 1076-1086.
- 49 – D.M. Taylor and A.G. Macdonald, *AC admittance on the metal/insulator/electrolyte interface*, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 20, 1987, 1277-1283.
- 50 – Y. Vlasov et al., *Nonspecific sensor array (“electronic tongue”) for chemical analysis of liquids*, **Pure Applied Chemistry**, 77, 2005, 1965-1983.
- 51 – M. Podrazka, *Electronic Tongue – A Tool for all tastes?*, **Biosensors**, 8, 2018, 3.
- 52 – A. Riul et al., *A in electronic tongues*, **Analyst**, 135, 2010, 2481-2495.
- 53 – K. Hayashi et al., *Multichannel Taste Sensor Using Lipid Membranes*, **Sensors and Actuators B**, 2, 1990, 205-213.
- 54 – K. Toko et al., *Potentiometric electronic tongue using lipid/polymer membrane*, **Electronic tongues: Fundamentals and recent advances**, IPO Bristol UK.
- 55 – K. Toko, *A taste sensor*, **Measurement Science and Technology**, 9, 1998, 1919-1936.
- 56 – X. Tian et al., *Combination of an E-nose and an E-tongue for Adulteration Detection of Minced Mutton Mixed with Pork*, **Journal of Food Quality**, 2019, 1-10.
- 57 – A. Rudnitskaya et al., *Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater*, **Talanta**, 55, 2001, 425-431.
- 58 – L. Moreno et al., *Multi-sensor array used as an “electronic tongue” for mineral water analysis*, **Sensors and Actuators B**, 116, 2006, 130-134.
- 59 – F. Winqvist, P. Wide and I. Lundström, *An electronic tongue based on voltammetry*, **Analytical Chimica Acta**, 357, 1997, 21-31.
- 60 – J.J. Lavine et al., *Solution-Based Analysis of Multiple Analyte by a Sensor Array: Toward the Development of an “Electronic Tongue”*, **Journal of American Chemical Society**, 120, 1998, 6429-6430.
- 61 – G. Sehra, M. Cole and J.W. Gardner, *Miniature taste sensing system based on dual SH-SAW sensor device: an electronic tongue*, **Sensors and Actuators B**, 103, 2004, 233-239.

- 62 – A. Riul et al., *Artificial Taste Sensor : Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir-Blodgett films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer*, **Langmuir**, 18, 2002, 239-245.
- 63 – C. Zhao et al., *Recent Development of Fabricating Flexible Micro-Supercapacitors for Wearable Devices*, **Advanced Materials Technologies**, 3, 2018, 1800028.
- 64 – A. Colnita, D. Marconi and I. Turcu, *Fabrication of Interdigitated Electrodes using Molecular Beam Epitaxy*, **Analytical Letters**, 49, 2016, 378-386.
- 65 – L.G. Paterno and M.A.G. Soler, *Layer-by-layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion*, **The Journal of The Minerals, Metal & Materials Society**, 65, 2013, 709-719.
- 66 – M. Cortina, M. Valle and J.L. Marty, *Electronic Tongue Using an Enzyme Inhibition Biosensor Array for the Resolution of Pesticide Mixtures*, **Electroanalysis**, 20, 2008, 54-60.
- 67 – M.H.M. Facure et al., *Detection of trace levels of organophosphate pesticide using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposite*, **Talanta**, 167, 2017, 59-66.
- 68 – I. Campos et al., *A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants*, **Water Research**, 46, 2012, 2605-2614.
- 69 – Gil et al., *Glyphosate detection with ammonium nitrate and humic acids as potential interfering substances by pulsed voltammetry technique*, **Talanta**, 115, 2013, 702-705.
- 70 – R. Bataller et al., *Glyphosate detection by Means of a Voltammetric Electronic Tongue and Discrimination of Potential Interferents*, **Sensors**, 12, 2012, 17553-17568.
- 71 – N.L. Miro et al., *Glyphosate detection by voltametric techniques. A comparison between statistical methods and an artificial neural network*, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 171-172, 2012, 528-536.
- 72 – Z. Gilula, S.J. Haberman and P.G.M. van der Heijden, *Multivariate analysis: Discrete Variables (Correspondence Models)*, **International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences**, 2001, 10218-10221.
- 73 – A. Juan and R. Tauler, *Multivariate Curve Resolution: 50 years addressing the mixture analysis problem – A review*, **Analytica Chimica Acta**, 1145, 2021, 59-78.
- 74 – Z. Li et al., *The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays*, **Chemical Reviews**, 119, 2019, 231-292.
- 75 – L. Feng et al., *Colorimetric Sensor Array for Determination and Identification of Toxic Industrial Chemicals*, **Analytical Chemistry**, 82, 2010, 9433-9440
- 76 – J.R. Askim, M. Mahmoudi and K.S. Suslick, *Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose*, **Chemical Society Reviews**, 42, 2013, 8649-8682.
- 77 – I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis*, **Springer**, 2<sup>nd</sup> edition, 2002, Springer-Verlag, New York.
- 78 – S. Wold, *Principal Component Analysis*, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 2, 1987, 37-52.
- 79 – Apud: H. Anton and C. Rorres, *Álgebra Linear com Aplicações*, **Bookman**, 8<sup>a</sup> ed, 2004, Porto Alegre.
- 80 – P.C. Jurs, G.A. Bakken and H.E. McClelland, *Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes*, **Chemical Reviews**, 100, 2000, 2649-2678.
- 81 – M. Bougrini et al., *Classification of Honey According to Geographical and Botanical Origins and Detection of Its Adulteration Using Voltammetric Electronic Tongue*, **Food Analytical Method**, 9, 2016, 2161-2173.

- 82 – M.G. Capitán et al., *Classification and Characterization of Different White Grape Juices by Using a Hybrid Electronic Tongue*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 61, 2013, 9325-9332.
- 83 – A. Chen and S. Chatterje, *Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications*, **Chemical Society Reviews**, 42, 2013, 5425-5438
- 84 – D.R. Miller, S.A. Akbar and P.A. Morris, *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review*, **Sensors and Actuators B**, 204, 2014, 250-272.
- 85 – K.A. Broadbent, D. Dollimore and J. Dollimore, *The surface area of graphite calculated from adsorption isotherms and heats of wetting experiments*, **Carbon**, 1966, 4, 281-287.
- 86 – T. Edvinsson, *Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures*, **Royal Society Open Science**, 5, 2018, 180387.
- 87 – I.A. Costa et al., *Photocatalytic Method for the Simultaneous Synthesis and Immobilization of Ag Nanoparticles onto Solid Substrates*, **Journal Physical Chemistry C**, 122, 2018, 24110-24119.
- 88 – S. Wu et al., *Graphene-based Electrochemical Sensors*, **Small**, 9, 2013, 1160-1172.
- 89 – P.S. Teo et al., *Room temperature in situ chemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene*, **Ceramics International**, 38, 2012, 6411-6416.
- 90 – C. Sun, H. Li and L. Chen, *Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties and applications*, **Energy & Environmental Science**, 5, 2012, 8475-8505.
- 91 – M. Zhang et al., *Cerium oxide-graphene as the matrix for cholesterol sensor*, **Analytical Biochemistry**, 436, 2013, 69-74.
- 92 – M. Ebrahimi et al., *A ceria NPs decorated graphene nano-composite sensor for sulfadiazine determination in pharmaceutical formulation*, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 28, 2017, 16704-16712.
- 93 – A.A. Ensafi et al., *Cerium (IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination*, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 245, 2017, 980-987.
- 94 – N. Pachauri, *Cubic CeO<sub>2</sub> implanted reduced graphene oxide-based highly sensitive biosensor for non-invasive oral cancer biomarker detection*, **Journal of Materials Chemistry B**, 6, 2018, 3000-3012.
- 95 – L. Zhang et al., *Oxygen Vacancy Enhanced Gas-Sensing Performance of CeO<sub>2</sub>/Graphene Heterostructure at Room Temperature*, **Analytical Chemistry**, 90, 2018, 9821-9829.
- 96 – A. Murali et al., *Synthesis of CeO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for electrochemical determination of ascorbic acid and dopamine and for photocatalytic applications*, **Materials Today Chemistry**, 12, 2019, 222-232.
- 97 – X. Nie et al., *Sensitive and selective determination of tryptophan using a glassy carbon electrode modified with nano-CeO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite*, **Microchemical Journal**, 159, 2020, 105367
- 98 – V.R. Naganaboina and S.G. Singh, *Graphene-CeO<sub>2</sub> based flexible gas sensor: Monitoring of low ppm CO gas with high selectivity at room temperature*, **Applied Surface Science**, 563, 2021, 150272.
- 99 – W.S. Hummers and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*, **Journal of American Chemical Society**, 80, 1958, 1339]
- 100 – J.E. Spanier et al., *Size dependent properties of CeO<sub>2</sub>- $\gamma$  nanoparticles as studied by Raman scattering*, **Physical Review B**, 64, 2001, 245407.
- 101 – K.K. Babitha et al., *Structural characterization and optical studies of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical precipitation*, **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, 53, 2015, 596-603.

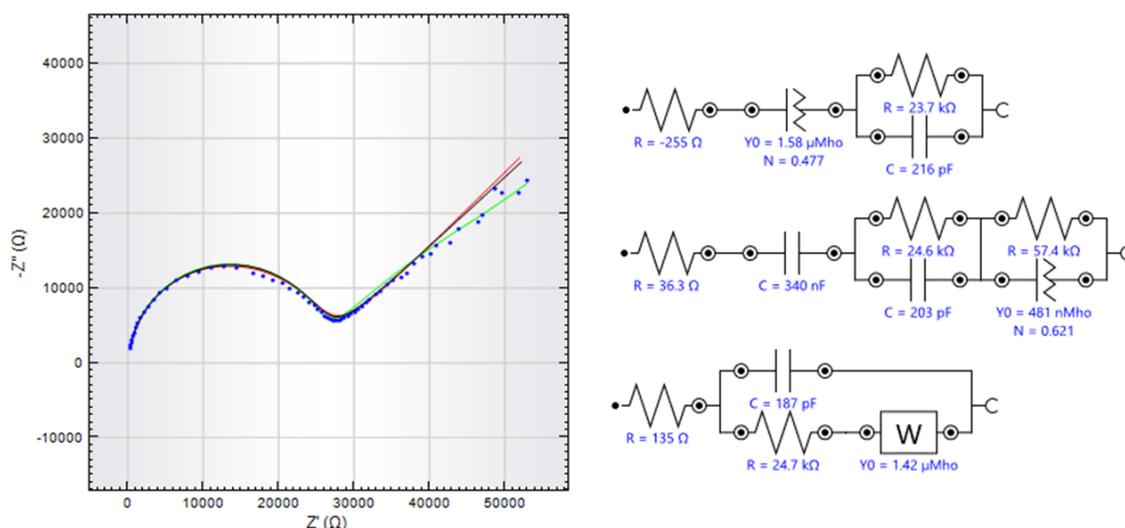
- 102 – J. Wang et al., *Enhanced NH<sub>3</sub> gas-sensing performance of silica modified CeO<sub>2</sub> nanostructure based sensors*, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 255, 2018, 862-870.
- 103 – T. Guo et al., *Efficient removal of aqueous Pb(II) using partially reduced graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, **Adsorption Science & Technology**, 36, 2018, 1031-1048.
- 104 – A.D. Sontakke et al., *Role of electron transfer in Ce<sup>3+</sup> sensitized Yb<sup>3+</sup> luminescence in borate glass*, **Journal of Applied Physics**, 117, 2015, 013105.
- 105 – J.B. Schlenoff, H. Ly and M. Li, *Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers*, **Journal of American Chemical Society**, 120, 1998, 7626-7634.
- 106 – M.E. Orazem and B. Tribollet, *An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy*, **Electrochimical Acta**, 53, 2008, 7360-7366.
- 107 – G. Ruderman et al., *Hydrogen Bonding of Carboxylic Acids in Aqueous Solutions – UV Spectroscopy, Viscosity, and Molecular Simulation of Acetic Acid*, **Journal of Solution Chemistry**, 27, 1998, 935-948.
- 108 – A. Riul et al., *An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline*, **Synthetic Metals**, 132, 2003, 109-116.
- 109 – K.J. Aoki, *Frequency-dependence of electric double layer capacitance without Faradaic reactions*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 779, 2016, 117-125.
- 110 – B. Ptaszynski and A. Zwolinska, *Synthesis and properties of solid complexes of lanthanum, cerium, neodymium and erbium with N-phosphonomethylglycine*, **Polimers Journal and Environment Study**, 10, 2001, 257-262.
- 111 – P.G. et al., *Copper(II) complexes of N-(phosphonomethyl)glycine in aqueous solution: a thermodynamic and spectrophotometric Study*, **Talanta**, 45, 1997, 425-431.
- 112 – T. Undabeytia, E. Morilo and C. Maqueda, *FTIR study of glyphosate-copper complexes*, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 50, 2002, 1918-1921.
- 113 – L.C. Crocoli, R.S. Ortiz and S. Moura, *Development and validation of a qNMR method for analysis of legal and illegal formulations glyphosate*, **Analytical Methods**, 31, 2019, 4052-4059.
- 112 – B. Cartigny et al., *Quantitative determination of glyphosate in human serum by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy*, **Talanta**, 74, 2008, 1075-1078.
- 114 – Skoog et al., *Fundamentos de Química Analítica*, **Thomson**, tradução da 8ª ed.

# Apêndices

---

## Apêndices

A figura A1 apresenta o espectro de impedância do filme PDAC/CeO<sub>2</sub>npGO com 10 bicamadas, para amostra de 3 μmol L<sup>-1</sup> de glifosato, e três modelos de circuitos aplicados para ajustes dos dados. O primeiro modelo é formado por uma resistência (R) em série com um CPE, em paralelo com um resistor (Rp) e um capacitor (Cp); o segundo modelo é formado por uma resistência (Rs) e capacitor (Cs) em série, uma resistência (Rp1) e um capacitor (Cp1) em paralelo, e uma resistência (Rp2) e um CPE em paralelo; e o terceiro, Randles, com uma resistência (R), e um capacitor (C) em paralelo a uma série de resistência (Rp) e um elemento de Warburg (W).

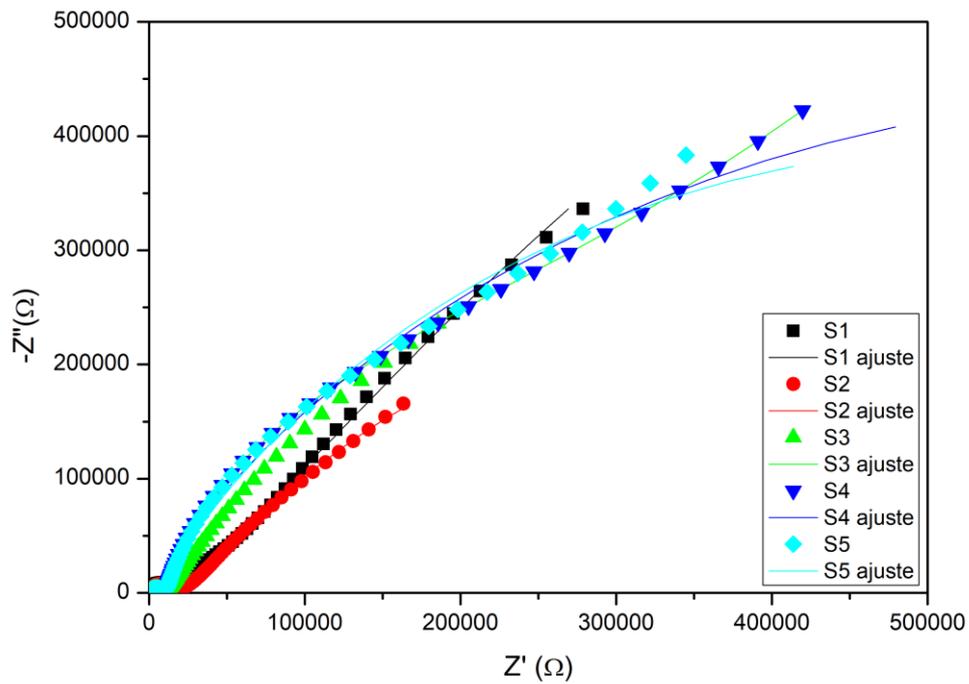


**Figura A1** – Espectro de impedância do S2 para amostra de 3 μmol L<sup>-1</sup> de glifosato. Linha preta primeiro modelo, linha vermelha segundo modelo, linha verde terceiro modelo.

**Tabela A1** – Dados dos ajustes dos três modelos.

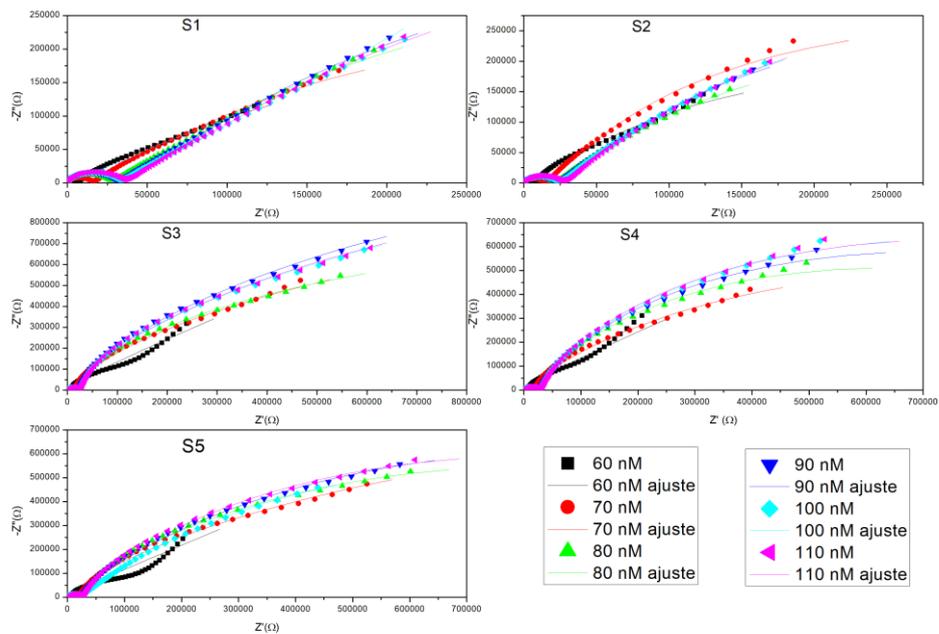
R	Erro(%)	CPEy	Erro(%)	CPEn	Erro(%)	Rp	Erro(%)	Cp	Erro(%)	Chi2				
-224.43	-19.492	1.89E-06	5.427	0.47356	1.837	20368	0.952	2.13E-10	0.946	3.7585				
R	Erro(%)	C	Erro(%)	Rp1	Erro(%)	Cp1	Erro(%)	Rp2	Erro(%)	CPEy	Erro(%)	CPEn	Erro(%)	Chi2
52.733	115.752	1.46E-07	5.286	16109	3.833	2.92E-08	5.564	23482	1.088	2.62E-10	10.905	0.97642	0.858	2.042
Rp	Erro(%)	C	Erro(%)	Rs	Erro(%)	W	Erro(%)	Chi2						
112.71	20.792	1.87E-10	0.583	21296	0.484	1.65E-06	1.093	1.6438						

Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor modificado, para os 5 sensores em água ultrapura.

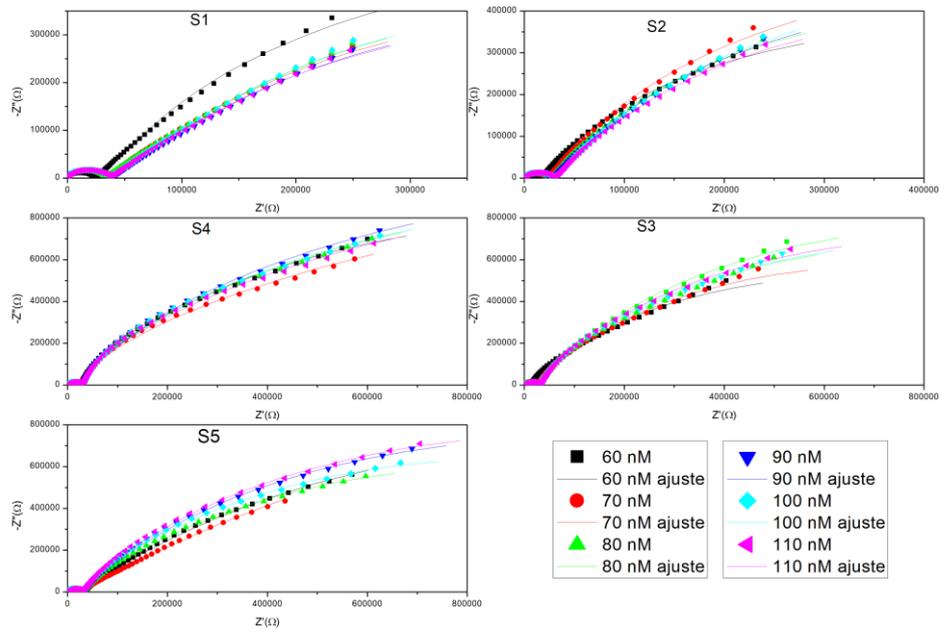


**Figura A2** – Espectro de impedância e ajuste para o sensor S1 (preto), S2 (vermelho), S3 (verde), S4 (azul escuro) e S5 (azul claro).

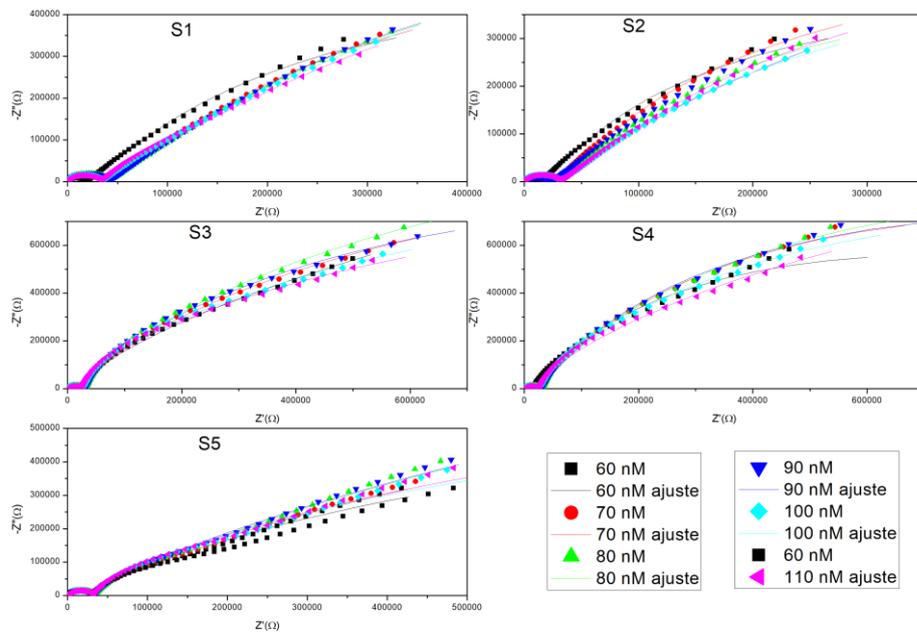
Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor em diferentes concentrações de glifosato, AMPA e NNG para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5.



**Figura A3** – Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5, para diferentes concentrações de glifosato.



**Figura A4** – Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5, para diferentes concentrações de AMPA.



**Figura A5** – Espectros de impedância e ajuste pelo modelo de Taylor para os sensores S1, S2, S3, S4 e S5, para diferentes concentrações de NNG.

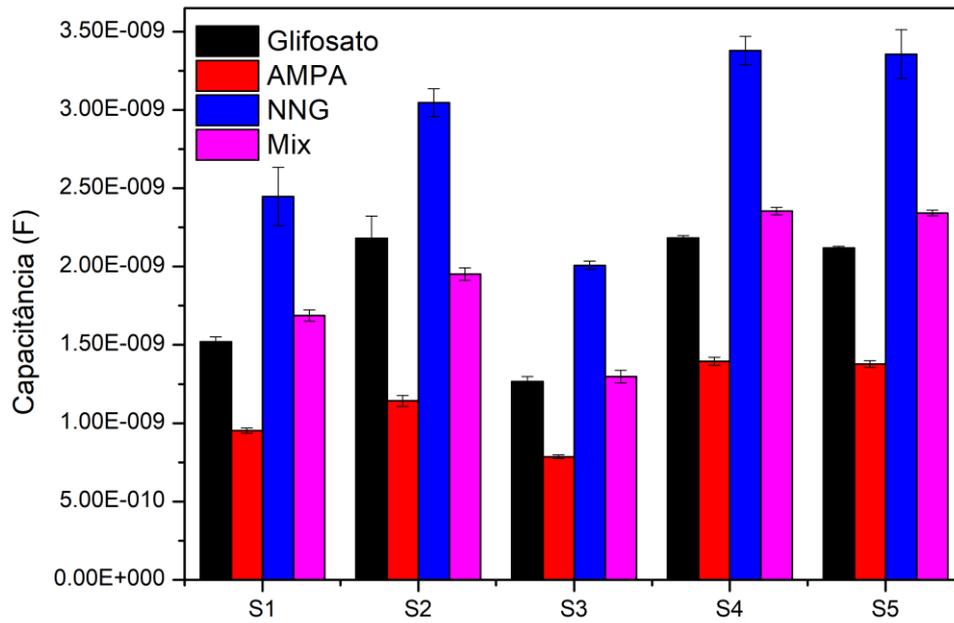
**Tabela A2** – Dados dos ajustes para água ultrapura, diferentes concentrações de glifosato, AMPA e NNG, para os 5 sensores.

Sensor	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R2	Er(%)	Y	Er(%)	C3	Er(%)	$\chi^2$
Controle	16432	1,607	2,18E-10	1,717	2,00E-11	1,07E+06	10,77	1,63E-06	2,71	4,47E-07	6,841	0,45216
PDAC/CeO2npGO 5 bi	7457	1,348	2,33E-10	1,67	2,00E-11	2,96E+05	4,858	3,60E-06	2,651	6,78E-07	4,872	0,3802
PDAC/CeO2npGO 10 bi	8304,8	0,909	2,05E-10	1,134	2,00E-11	6,09E+05	4,765	3,55E-06	1,885	5,23E-07	2,567	0,18602
CeO2np/PSS	7400,5	2,329	1,99E-10	2,743	2,00E-11	6,74E+05	4,123	3,01E-06	5,437	1,23E-07	3,388	0,98386
CeO2np/GO	8163,4	1,908	2,19E-10	2,245	2,00E-11	6,43E+05	3,884	3,53E-06	4,883	1,60E-07	2,939	0,70783

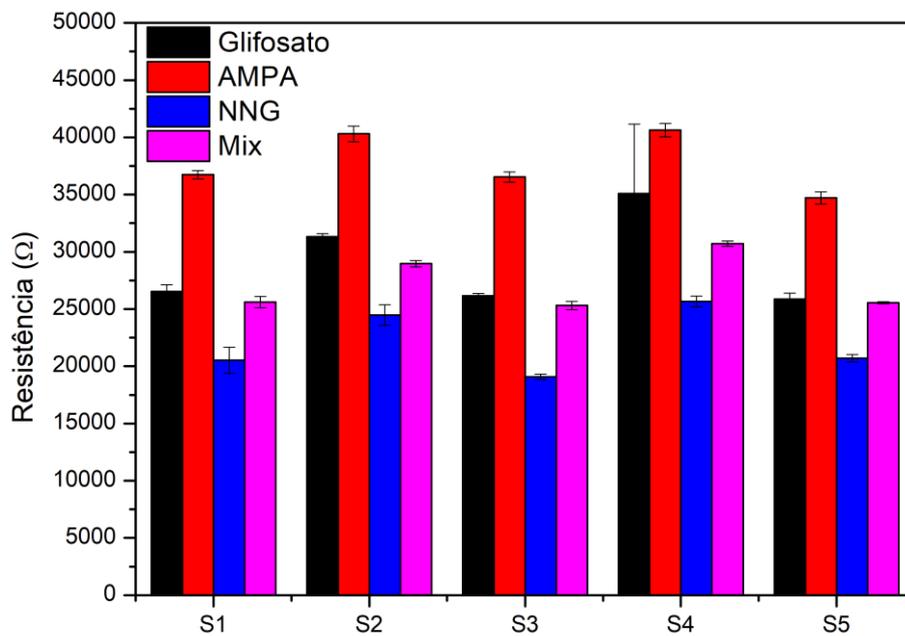
Controle												
[Glifosato]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R2	Er(%)	Y	Er(%)	C3	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	3969,8	5,331	2,11E-10	6,913	2,00E-11	2,17E+05	6,037	3,36E-06	11,153	1,03E-07	8,332	4,2631
70 nM	15656	2,376	2,15E-10	2,47	2,00E-11	8,05E+05	3,978	2,11E-06	6,151	9,68E-08	3,679	0,94225
80 nM	21368	1,824	2,14E-10	1,858	2,00E-11	9,49E+05	3,453	2,23E-06	5,697	9,64E-08	2,869	0,59657
90 nM	21581	1,895	2,13E-10	1,933	2,00E-11	1,01E+06	3,853	2,11E-06	5,541	1,05E-07	3,048	0,64201
100 nM	22007	1,749	2,18E-10	1,792	2,00E-11	9,68E+05	5,108	1,69E-06	3,872	1,84E-07	3,89	0,53698
110 nM	22796	1,677	2,13E-10	1,709	2,00E-11	1,06E+06	3,503	2,24E-06	5,317	1,02E-07	2,662	0,51662
PDAC CeO2npGO 5 bi												
[Glifosato]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R2	Er(%)	Y	Er(%)	C3	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	5012,9	1,696	2,31E-10	2,266	2,00E-11	2,46E+05	5,378	4,01E-06	2,986	7,14E-07	5,678	0,58783
70 nM	14011	1,071	2,36E-10	1,183	2,00E-11	4,47E+05	5,513	2,63E-06	2,268	6,80E-07	5,213	0,23405
80 nM	24671	0,939	2,36E-10	0,98	2,00E-11	6,43E+05	7,603	2,31E-06	2,357	7,37E-07	6,078	0,18695
90 nM	28439	0,974	2,35E-10	1,006	2,00E-11	7,38E+05	8,589	2,22E-06	2,554	7,03E-07	6,285	0,20231
100 nM	29887	1,073	2,37E-10	1,098	2,00E-11	7,01E+05	8,778	2,08E-06	2,787	6,80E-07	7,199	0,24014
110 nM	31580	1,03	2,36E-10	1,052	2,00E-11	7,44E+05	9,222	2,11E-06	2,762	6,98E-07	7,089	0,22471
PDAC CeO2npGO 10 bi												
[Glifosato]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R2	Er(%)	Y	Er(%)	C3	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	5604,2	1,631	2,01E-10	2,237	2,00E-11	2,98E+05	4,99	4,56E-06	3,399	5,63E-07	4,301	0,60252
70 nM	13085	0,797	2,03E-10	0,943	2,00E-11	5,91E+05	3,833	3,69E-06	2,125	4,75E-07	2,234	0,14982
80 nM	18942	0,645	2,06E-10	0,732	2,00E-11	5,31E+05	5,829	3,42E-06	1,828	9,45E-07	3,838	0,10223
90 nM	20713	0,612	2,06E-10	0,687	2,00E-11	6,24E+05	5,473	3,38E-06	1,817	7,94E-07	3,121	0,092455
100 nM	21467	0,62	2,06E-10	0,689	2,00E-11	6,58E+05	5,409	3,22E-06	1,819	7,44E-07	3,072	0,093365
110 nM	23413	0,65	2,07E-10	0,715	2,00E-11	6,84E+05	5,992	3,15E-06	1,965	7,49E-07	3,361	0,10295
CeO2np PSS												
[Glifosato]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R2	Er(%)	Y	Er(%)	C3	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	5186,2	4,137	1,92E-10	5,446	2,00E-11	3,64E+05	6,193	3,84E-06	9,751	1,45E-07	6,461	3,1253
70 nM	11512	2,176	1,92E-10	2,468	2,00E-11	8,39E+05	4,083	3,36E-06	7,004	1,07E-07	3,09	0,92302
80 nM	16932	1,639	1,93E-10	1,766	2,00E-11	9,46E+05	3,282	3,21E-06	6,2	1,02E-07	2,422	0,53743
90 nM	19556	1,508	1,91E-10	1,605	2,00E-11	1,28E+06	3,526	3,07E-06	5,849	9,99E-08	2,171	0,46071
100 nM	21146	1,517	1,91E-10	1,598	2,00E-11	1,21E+06	3,449	2,97E-06	5,946	1,00E-07	2,248	0,46492
110 nM	22087	1,467	1,91E-10	1,539	2,00E-11	1,23E+06	3,377	2,95E-06	5,853	9,96E-08	2,184	0,43625
CeO2np GO												
[Glifosato]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R2	Er(%)	Y	Er(%)	C3	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	4546,1	3,757	2,22E-10	4,976	2,00E-11	4,27E+05	6,862	3,85E-06	7,383	2,14E-07	6,028	2,5705
70 nM	13530	1,759	2,26E-10	1,91	2,00E-11	7,37E+05	3,657	3,03E-06	5,171	1,43E-07	2,85	0,59703
80 nM	20520	1,246	2,25E-10	1,299	2,00E-11	1,02E+06	3,094	2,95E-06	4,413	1,32E-07	2,024	0,31293
90 nM	22745	1,211	2,24E-10	1,252	2,00E-11	1,15E+06	3,216	2,88E-06	4,418	1,30E-07	1,963	0,29739
100 nM	23284	1,236	2,24E-10	1,274	2,00E-11	1,24E+06	3,402	2,77E-06	4,402	1,29E-07	1,994	0,30765
110 nM	24351	1,187	2,24E-10	1,219	2,00E-11	1,26E+06	3,319	2,78E-06	4,34	1,28E-07	1,923	0,28538

Controle												
[AMPA]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	17830	2,652	2,31E-10	2,673	2,00E-11	4,84E+05	8,46	1,15E-06	4,017	3,76E-07	15,285	0,97362
70 nM	21859	3,134	2,28E-10	3,079	2,00E-11	4,38E+05	5,214	1,12E-06	5,76	1,49E-07	9,483	1,313
80 nM	23621	2,767	2,28E-10	2,738	2,00E-11	7,17E+05	5,584	1,15E-06	5,106	1,43E-07	6,932	1,0939
90 nM	22773	2,949	2,27E-10	2,922	2,00E-11	7,81E+05	6,084	1,16E-06	5,337	1,45E-07	7,099	1,2423
100 nM	28285	2,648	2,26E-10	2,614	2,00E-11	8,62E+05	7,089	1,12E-06	4,976	1,84E-07	7,83	1,0595
110 nM	27186	2,932	2,28E-10	2,884	2,00E-11	6,44E+05	6,603	1,10E-06	5,526	1,81E-07	9,304	1,2513
PDAC CeO2npGO 5 bi												
[AMPA]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	10593	1,243	2,37E-10	1,389	2,00E-11	6,40E+05	4,817	2,31E-06	2,205	3,96E-07	3,628	0,28407
70 nM	25488	1,329	2,36E-10	1,363	2,00E-11	8,20E+05	7,022	1,86E-06	3,053	4,05E-07	5,321	0,34063
80 nM	29454	1,353	2,38E-10	1,369	2,00E-11	8,34E+05	7,553	1,76E-06	3,21	4,13E-07	5,945	0,35271
90 nM	25703	1,309	2,38E-10	1,343	2,00E-11	7,86E+05	7,011	1,90E-06	3,064	4,23E-07	5,425	0,33376
100 nM	34684	1,371	2,39E-10	1,373	2,00E-11	8,26E+05	8,122	1,71E-06	3,457	4,31E-07	6,691	0,36677
110 nM	32856	1,158	2,34E-10	1,175	2,00E-11	7,53E+05	6,8	2,11E-06	3,286	4,52E-07	5,126	0,28108
PDAC CeO2npGO 10 bi												
[AMPA]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	13830	0,872	2,00E-10	1,013	2,00E-11	7,99E+05	4,064	3,54E-06	2,414	3,53E-07	2,014	0,17642
70 nM	20029	0,759	1,99E-10	0,847	2,00E-11	1,06E+06	4,631	3,30E-06	2,362	3,54E-07	1,895	0,13619
80 nM	23025	0,765	2,00E-10	0,837	2,00E-11	9,23E+05	4,315	3,22E-06	2,516	3,61E-07	2,049	0,13859
90 nM	25216	0,733	2,01E-10	0,794	2,00E-11	9,61E+05	4,452	3,10E-06	2,439	3,73E-07	2,075	0,1272
100 nM	26416	0,732	2,00E-10	0,787	2,00E-11	1,01E+06	4,754	2,99E-06	2,415	3,80E-07	2,152	0,12653
110 nM	26077	0,741	2,00E-10	0,797	2,00E-11	9,09E+05	4,427	2,92E-06	2,397	3,85E-07	2,238	0,12848
CeO2np PSS												
[AMPA]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	21952	1,486	1,90E-10	1,553	2,00E-11	1,29E+06	3,569	2,53E-06	5,14	1,04E-07	2,273	0,43602
70 nM	23552	1,585	1,90E-10	1,645	2,00E-11	1,09E+06	3,461	2,55E-06	5,755	1,04E-07	2,519	0,49532
80 nM	25248	1,479	1,90E-10	1,529	2,00E-11	1,30E+06	3,544	2,56E-06	5,551	1,01E-07	2,291	0,43681
90 nM	26108	1,434	1,89E-10	1,479	2,00E-11	1,39E+06	3,562	2,55E-06	5,456	1,00E-07	2,205	0,41214
100 nM	26871	1,413	1,89E-10	1,451	2,00E-11	1,34E+06	3,445	2,57E-06	5,489	1,00E-07	2,195	0,40072
110 nM	26398	1,468	1,90E-10	1,509	2,00E-11	1,25E+06	3,436	2,58E-06	5,689	1,00E-07	2,298	0,43092
CeO2np GO												
[AMPA]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	9589,9	1,83	2,19E-10	2,086	2,00E-11	8,77E+05	4,233	3,11E-06	4,567	1,51E-07	2,742	0,63814
70 nM	21059	1,544	2,22E-10	1,594	2,00E-11	1,07E+06	4,029	2,35E-06	4,522	1,42E-07	2,683	0,4577
80 nM	25658	1,477	2,21E-10	1,506	2,00E-11	1,20E+06	4,047	2,41E-06	4,88	1,34E-07	2,536	0,42876
90 nM	27815	1,387	2,20E-10	1,407	2,00E-11	1,40E+06	4,105	2,38E-06	4,75	1,28E-07	2,332	0,38157
100 nM	26657	1,419	2,21E-10	1,442	2,00E-11	1,24E+06	3,895	2,44E-06	4,86	1,29E-07	2,402	0,39777
110 nM	27132	1,404	2,22E-10	1,424	2,00E-11	1,29E+06	3,885	2,41E-06	4,818	1,26E-07	2,356	0,38814

Controle												
[NNG]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	25420	2,98	2,28E-10	2,941	2,00E-11	6,33E+05	6,947	1,09E-06	5,38	1,94E-07	9,897	1,2739
70 nM	27430	2,811	2,26E-10	2,772	2,00E-11	6,75E+05	6,562	1,14E-06	5,413	1,82E-07	8,674	1,176
80 nM	28637	2,96	2,24E-10	2,91	2,00E-11	7,78E+05	7,033	1,09E-06	5,603	1,70E-07	8,654	1,2902
90 nM	27307	2,934	2,26E-10	2,888	2,00E-11	7,71E+05	6,53	1,11E-06	5,578	1,57E-07	7,964	1,2618
100 nM	26352	3,209	2,24E-10	3,148	2,00E-11	6,57E+05	5,87	1,13E-06	6,342	1,31E-07	8,069	1,4706
110 nM	25440	3,221	2,26E-10	3,162	2,00E-11	6,74E+05	5,931	1,13E-06	6,225	1,31E-07	7,965	1,4695
PDAC CeO2npGO 5 bi												
[NNG]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	15754	1,291	2,37E-10	1,38	2,00E-11	8,36E+05	5,225	2,20E-06	2,722	3,15E-07	3,412	0,31848
70 nM	33216	1,349	2,37E-10	1,356	2,00E-11	9,40E+05	6,895	1,79E-06	3,501	3,32E-07	4,886	0,35806
80 nM	38180	1,421	2,36E-10	1,418	2,00E-11	9,73E+05	7,458	1,73E-06	3,845	3,26E-07	5,343	0,3988
90 nM	38158	1,424	2,36E-10	1,42	2,00E-11	9,75E+05	7,332	1,75E-06	3,886	3,19E-07	5,21	0,4008
100 nM	30851	1,577	2,38E-10	1,584	2,00E-11	8,67E+05	7,184	1,72E-06	3,842	3,25E-07	5,671	0,47082
110 nM	28097	1,655	2,39E-10	1,668	2,00E-11	7,84E+05	7,133	1,73E-06	3,857	3,41E-07	6,099	0,50941
PDAC CeO2npGO 10 bi												
[NNG]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	11483	1,045	2,01E-10	1,227	2,00E-11	7,72E+05	5,006	3,10E-06	2,379	3,89E-07	2,63	0,24066
70 nM	23697	0,802	2,01E-10	0,868	2,00E-11	8,97E+05	4,647	2,82E-06	2,404	3,87E-07	2,411	0,14729
80 nM	25997	0,803	2,03E-10	0,854	2,00E-11	8,18E+05	4,723	2,51E-06	2,31	4,23E-07	2,853	0,14404
90 nM	19324	1,025	2,04E-10	1,102	2,00E-11	9,96E+05	6,658	2,13E-06	2,263	4,24E-07	3,669	0,21732
100 nM	28470	0,894	2,03E-10	0,938	2,00E-11	7,91E+05	5,34	2,22E-06	2,474	4,42E-07	3,654	0,17349
110 nM	27135	0,917	2,02E-10	0,966	2,00E-11	8,87E+05	5,702	2,13E-06	2,407	4,25E-07	3,613	0,18015
CeO2np PSS												
[NNG]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	22115	1,86	1,93E-10	1,932	2,00E-11	9,67E+05	4,073	2,25E-06	5,723	1,19E-07	3,179	0,6594
70 nM	26638	1,556	1,93E-10	1,593	2,00E-11	1,12E+06	3,606	2,32E-06	5,439	1,10E-07	2,597	0,4741
80 nM	26931	1,531	1,92E-10	1,568	2,00E-11	1,26E+06	3,707	2,34E-06	5,437	1,07E-07	2,482	0,46148
90 nM	27500	1,431	1,93E-10	1,462	2,00E-11	1,18E+06	3,278	2,44E-06	5,406	1,02E-07	2,309	0,40538
100 nM	22388	1,723	1,92E-10	1,79	2,00E-11	9,95E+05	3,54	2,49E-06	6,012	1,03E-07	2,758	0,57414
110 nM	19530	1,81	1,93E-10	1,902	2,00E-11	9,28E+05	3,546	2,57E-06	6,093	1,02E-07	2,845	0,62709
CeO2np GO												
[NNG]	R1	Er(%)	C1	Er(%)	C2	R	Er(%)	Y	Er(%)	C	Er(%)	$\chi^2$
60 nM	10488	1,76	2,20E-10	1,963	2,00E-11	1,04E+06	4,017	2,86E-06	4,448	1,28E-07	2,523	0,57548
70 nM	25125	1,397	2,23E-10	1,421	2,00E-11	1,34E+06	3,811	2,43E-06	4,677	1,21E-07	2,261	0,38031
80 nM	25860	1,475	2,25E-10	1,495	2,00E-11	1,34E+06	3,98	2,42E-06	4,992	1,20E-07	2,385	0,42298
90 nM	26026	1,365	2,26E-10	1,384	2,00E-11	1,36E+06	3,719	2,44E-06	4,679	1,19E-07	2,197	0,36363
100 nM	21364	1,613	2,27E-10	1,654	2,00E-11	1,18E+06	3,868	2,42E-06	5,033	1,18E-07	2,549	0,49063
110 nM	19561	1,782	2,28E-10	1,838	2,00E-11	9,92E+05	3,883	2,48E-06	5,456	1,20E-07	2,857	0,5927



**Figura A6** – Gráfico de barras para os 5 sensores nas medidas de glifosato (preto), AMPA (vermelho), NNG (azul) e mistura (rosa) para as medidas de capacitância.



**Figura A7** – Gráfico de barras para os 5 sensores nas medidas de glifosato (preto), AMPA (vermelho), NNG (azul) e mistura (rosa) para as medidas de resistência.

# **Anexos**

---

## Anexos

Artigo científico baseado na tese de doutorado e obrigatório para o título de doutor pelo programa de pós-graduação em química pela Universidade de Brasília.

Journal of Electroanalytical Chemistry 922 (2022) 116719

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem

**An impedimetric e-tongue based on CeO<sub>2</sub>-graphene oxide chemical sensors for detection of glyphosate and its potential interferents**

Ítalo A. Costa<sup>a</sup>, Marcos A. Gross<sup>a</sup>, Evaristo D. O. Alves<sup>a</sup>, Fernando J. Fonseca<sup>b</sup>, Leonardo G. Paterno<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília-DF, Brazil  
<sup>b</sup> Departamento de Engenharia de Sistemas Elétricos, Universidade de São Paulo, 05308-900 São Paulo-SP, Brazil

**ARTICLE INFO**

**Keywords:**  
 Herbicides  
 Glyphosate paradox  
 Sensor array  
 CeO<sub>2</sub> nanoparticles  
 Impedance spectroscopy

**ABSTRACT**

Glyphosate (GLY) is the most common and widespread herbicide applied to prevent unwanted weeds. However, its detection with conventional analytical methods is a hard task. In this regard, this contribution proposes an original impedimetric electronic tongue (ET) based upon CeO<sub>2</sub>-graphene oxide chemical sensors and principal component analysis for easier detection of GLY. This ET was capable of detecting GLY within a linear range of concentrations, 110 to 290 nmol/L ( $R^2 = 0.99$ ), showing a limit of detection of 30 nmol/L, which is far below that established by international safety regulations. This was made possible even in the presence of potential interferences, namely aminomethyl phosphonic acid and *N*-nitroso glyphosate. The ET performed identically to quantitative <sup>31</sup>P NMR at 95 % confident level. Once it does not rely on redox reactions or previous derivatization, this ET is a simpler alternative to detect and monitor GLY and its interferences in aqueous media.

**1. Introduction**

All over the world, glyphosate (GLY) and GLY-based products are the most common and widespread herbicides applied to prevent the development of unwanted weeds [1]. They inhibit the synthesis of 5-enolpyruvyl-shikimate-3-phosphate synthase, which is an essential enzyme for the biosynthesis of aromatic amino acids in plants [2]. Once they are less toxic than other herbicides and the production of some genetically-modified crops like soya, corn and canola can resist to them, the last decades have witnessed a dramatic increase in the world consumption of GLY [3]. Recent studies, however, have shown that GLY and its commercial mixtures can be even more harmful than firstly anticipated [4].

GLY is a highly polar and water-soluble compound, displaying low volatility, low molecular weight and great similarity with amino acids. Nonetheless, it is poorly soluble in common organic solvents. Additionally, its molecules are absent of chromophore or fluorophore groups, thereby making more difficult its detection and quantification by conventional methods [5]. Furthermore, its primary degradation products, namely amino methyl phosphonic acid (AMPA) and *N*-nitroso glyphosate (NNG), display similar chemical properties and ecotoxicological risks [6]. For these reasons, the expression "glyphosate paradox" has been coined, since GLY is the most widely used agro-

chemical in the world even though its determination is still a difficult task [7]. Determination of GLY and alike compounds by conventional methods is made possible after derivatization, for instance by means of GC-UV or HPLC-UV [8], fluorescence [9], mass quadrupole (HPLC-ICP-MS/MS) [10]. Alternatively, other approaches that do not demand derivatization have also been attempted, like ELISA [11] and SERS [12].

Electrochemical sensors may offer a simpler and less-expensive way to detect pollutants in a variety of complex matrices. Since they can be built as miniaturized devices, their use should make on-site and real-time monitoring possible. In particular, the GLY oxidation potential is above + 1.0 V (vs Ag/AgCl) [13], thus requiring more robust electrodes working within a wider potential window. For instance, biosensors based on acetylcholinesterase [14] and horseradish peroxidase [15] or molecular imprinted electrodes [16] have proven relatively successful. Measuring the electrochemical behavior of a redox mediator as influenced by the presence of GLY has also been proposed [17]. Unfortunately, the cost-benefit of all these strategies is not clear, especially when real applications are concerned. Alternatively, the impedimetric electronic tongue (ET) could be a choice, since it measures a more global change on the impedance of electrode-solution interfaces rather than the electron-transfer process in some particular redox reaction [18].

\* Corresponding author.  
 E-mail address: lpaterno@unb.br (L.G. Paterno).

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116719>  
 Received 10 June 2022; Received in revised form 8 August 2022; Accepted 17 August 2022  
 Available online 23 August 2022  
 1572-6657/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

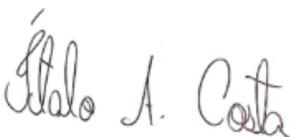
**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 19 de outubro de 2022.

Assinatura do/a discente: \_\_\_\_\_



Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Ítalo Azevedo Costa

Título do Trabalho: Língua eletrônica impedimétrica com sensores químicos de CeO<sub>2</sub> e óxido de grafeno para detecção de glifosato e seus potenciais interferentes.

Nível: ( ) Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Leonardo Giordano Paterno