

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**VICTOR HUGO MARTINS**

**FILME DE POLIESTIRENO NANOESTRUTURADO APLICADO AO  
SENSORIAMENTO ESPECTROSCÓPICO DE GLIFOSATO EM ÁGUA**

**CURITIBA**

**2024**

**VICTOR HUGO MARTINS**

**FILME DE POIESTIRENO NANOESTRUTURADO APLICADO AO  
SENSORIAMENTO ESPECTROSCÓPICO DE GLIFOSATO EM ÁGUA**

**Nanostructured Polystyrene film applied to spectroscopic sensing of  
glyphosate in water**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área de Concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris  
Coorientador: Profa. Dra. Marcia Muller

**CURITIBA**

**2024**



[4.0 internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba**



VICTOR HUGO MARTINS

**FILME DE POLIESTIRENO NANOESTRUTURADO APLICADO AO SENSORIAMENTO ESPECTROSCÓPICO  
DE GLIFOSATO EM ÁGUA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Fotônica Em Engenharia.

Data de aprovação: 29 de Outubro de 2024

Dr. Jose Luis Fabris, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Hypolito Jose Kalinowski, Doutorado - Universidade Federal Fluminense (Uff)

Dr. Uilian Jose Dreyer, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/10/2024.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família pelo apoio fundamental durante todo o mestrado. Em especial, agradeço à minha companheira, Mariana Marinho Soares, pela paciência, carinho e suporte constante, especialmente durante a escrita desta dissertação.

Agradeço ao meu orientador, José Luís Fabris, e à minha coorientadora, Marcia Muller, pela confiança e orientação em todas as etapas do trabalho. Seus conhecimentos foram essenciais para a realização deste projeto.

Aos colegas de laboratório, meu agradecimento pelo companheirismo e pelas discussões que contribuíram para o desenvolvimento do meu trabalho. Principalmente ao Vinicius de Carvalho e à Franciele Bombardi.

Também agradeço aos meus amigos Lucas Luiz, David Kretschek, Kevyn Harder, Matheus Araujo e Luiz Pedro Palácio, pela ajuda e parceria ao longo do caminho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, meu reconhecimento pela qualidade acadêmica e pelo ambiente proporcionado durante minha formação.

Agradeço às agências de fomento CAPES, CNPq, Fundação Araucária e Finep pelo apoio financeiro. Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos, meu sincero agradecimento.

## RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento, caracterização e aplicação de filmes finos de poliestireno funcionalizados com nanopartículas de ouro para o sensoriamento de glifosato em água. Os filmes finos foram depositados em substratos de vidro por *Spin Coating*, o que permitiu controlar a espessura conforme a rotação aplicada. A caracterização ótica dos filmes foi realizada utilizando espectroscopia ultravioleta-visível em conjunto com o método de Swanepoel, permitindo o cálculo das espessuras e dos índices de refração. Para rotações por minuto entre 600 e 4500, as espessuras variaram entre 489 e 1140 nm, enquanto os índices de refração variaram de 1,57 a 1,74 na faixa de comprimento de onda de 370 a 990 nm, enquanto. A funcionalização dos filmes foi realizada com nanopartículas de ouro sintetizadas com cisteamina, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. Os filmes funcionalizados mostraram capacidade de detectar variações específicas no espectro de absorção após o contato com soluções de glifosato em concentrações de 0,4  $\mu\text{M}$  a 4 mM. Uma curva de calibração foi gerada utilizando ajuste alométrico, e o limite de detecção obtido foi de 424  $\mu\text{g/L}$ , quantidade inferior ao valor máximo permitido pela legislação brasileira para a quantidade de glifosato em água. O sistema sensor mostrou-se financeiramente vantajoso, quando comparado com os métodos tradicionais de detecção, utilizando materiais de baixo custo e um processo de fabricação simples. A operação do sensor também se destacou pela sua simplicidade, dependendo apenas da interação direta entre o filme funcionalizado e o analito, sem a necessidade de protocolos complexos durante a análise.

**Palavras-chave:** Método de Swanepoel; Detecção Ótica; Nanopartículas de Ouro; *Spin Coating*.

## ABSTRACT

The present study describes the development, characterization, and application of polystyrene thin films functionalized with gold nanoparticles for glyphosate sensing in water. The polystyrene thin films were deposited on glass substrates using Spin Coating, allowing the control of film thickness based on the applied rotational speeds. The optical characterization of the films was performed using UV-Vis spectroscopy combined with the Swanepoel method, enabling the calculation of film thickness and refractive indices. For rotation speeds ranging from 600 to 4500 rpm, the film thickness varied between 489 and 1140 nm, while the refractive indices ranged from 1.57 to 1.74 in the wavelength range of 370 to 990 nm. The films were functionalized with gold nanoparticles synthesized with cysteamine, using sodium borohydride as the reducing agent. The functionalized films demonstrated the ability to detect specific variations in the absorption spectrum after contact with glyphosate solutions at concentrations ranging from 0.4  $\mu\text{M}$  to 4 mM. A calibration curve was generated using allometric fitting, resulting in a detection limit of 424  $\mu\text{g/L}$ , which is below the maximum permissible level set by Brazilian legislation for glyphosate in water. The sensor system proved to be cost-effective compared to traditional detection methods, utilizing low-cost materials and a simple fabrication process. The operation of the sensor also stood out for its simplicity, relying solely on the direct interaction between the functionalized film and the analyte, without requiring complex protocols during the analysis.

**Keywords:** Polystyrene Thin Film; Optical Detection; Gold Nanoparticles; *Spin Coater*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Química do Glifosato. ....	23
Figura 2 – A reação representada em a) é o mecanismo de ação do glifosato. A reação em b) é a formação do 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sem a inibição do glifosato, assim permitindo a via do chiquimato. ....	24
Figura 3 – Processo de <i>Spin Coating</i> . A solução é aplicada sobre todo o substrato; o mandril inicia a rotação com aceleração angular $> 0$ ; o mandril permanece na velocidade alvo constante, com aceleração angular $= 0$ ; evaporação do solvente após a rotação.....	27
Figura 4 – Padrão de interferência presente no espectro de transmissão filmes finos. $T_s$ é a transmissão do substrato puro, $T_M$ a transmissão do envelopamento superior e o $T_m$ a transmissão do envelopamento inferior do espectro de transmissão do filme sobre o substrato. Na parte inferior do gráfico estão as regiões de absorção forte, média, fraca e transparente. .	29
Figura 5 – Ressonância de plasmon de superfície.....	31
Figura 6 – Diferença de cor de coloides com nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos e seus respectivos espectros de absorção ótica.....	31
Figura 7 – Spin Coater.....	34
Figura 8 – Projeto Eletrônico do Spin Coater.....	35
Figura 9 – RPM por variação de sinal PWM. Em preto estão as medidas feito com o tacômetro. Em vermelho e azul estão os ajustes lineares. ....	35
Figura 10 – Visão geral da metodologia utilizada da medição dos espectros de transmissão e absorção. ....	38
Figura 11 – Filmes produzidos através das formulações e métodos descritos na Tabela 2 .....	41
Figura 12 – Espectros de transmissão dos filmes de poliestireno (60g/L). Os gráficos apresentam os filmes produzidos com as rotações: a) 600 RPM; b) 900 RPM; c) 1200 RPM; d) 1500 RPM; e) 2000 RPM; f) 2500 RPM; g) 3000 RPM; h) 3500 RPM; i) 4000 RPM; j) 4500 RPM.....	44
Figura 13 – Espectro de transmissão do filme puro de poliestireno produzido à 600 RPM utilizando o ar como referência. Sendo $T_s$ a transmitância do substrato, $T_M$ a transmitância do envelopamento superior e o $T_m$ a transmitância do envelopamento inferior.....	46

Figura 14 – Em preto, o índice de refração do filme puro de poliestireno, produzido à 600 RPM, calculado através do método de Swanepoel. Em vermelho, o índice de refração do substrato. ....	47
Figura 15 – Gráfico de espessura em nanômetro dos filmes produzidos por rotação do Spin Coater em rotações por minuto (RPM).....	49
Figura 16 – Reprodutibilidade dos filmes de poliestireno produzidos com solução de concentração 60g/L e rotação do spin coater de 600 RPM. ....	51
Figura 17 – Índice de refração de cada um dos cinco filmes produzidos em relação ao comprimento de onda. ....	52
Figura 18 – Espectro de extinção UV-Vis da solução coloidal de AuNPs.....	53
Figura 19 – Foto feita por microscopia eletrônica de transmissão da solução coloidal de nanopartículas de ouro com magnificação de 100kx.....	54
Figura 20 – Foto do filme funcionalizado com AuNp.....	55
Figura 21 – Em a) temos o espectro de extinção do filme pré funcionalização com AuNp. Em b) temos o espectro de extinção do filme pós funcionalização com AuNp.....	56
Figura 22 - Espectro de absorção do filme fino de poliestireno funcionalizado com nanopartícula de ouro em diferentes tempos acumulativos.....	57
Figura 23 – Espectro de absorção dos filmes finos de poliestireno pré e pós contato com solução aquosa de glifosato nas concentrações: 0,4 $\mu$ M (a), 4 $\mu$ M (b), 40 $\mu$ M (c), 400 $\mu$ M (d) e 4mM (e).....	59
Figura 24 – Em a) temos os espectros de extinção de todos os filmes utilizados na determinação da calibração do sensor pré funcionalização com AuNp. Em b) temos o espectro de extinção dos mesmos filmes pós funcionalização com AuNp. ....	60
Figura 25 – Análise da razão entre as medidas do espectro de extinção em 650 nm após e antes do contato entre o filme de poliestireno funcionalizado com nanopartículas de ouro e as soluções de glifosato.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos de fabricação de filmes finos. A coluna Material é o material alvo do filme. Em formulação estão os materiais e o solvente utilizado. A concentração em gramas por litro de cada material. E, por último, o método de fabricação do filme. ....	37
Tabela 2 – Análise das características óticas do filme puro de poliestireno, produzido à 600 RPM, pelo método de Swanepoel.....	46
Tabela 3 – Cálculo da espessura (t) do filme puro de poliestireno, produzido à 600 RPM, pelo método de Swanepoel.....	48
Tabela 4 – Determinação da espessura, em nanômetros, do filme produzido por rotação do Spin Coater em rotações por minuto (RPM) pelo método de Swanepoel. ....	49
Tabela 5 – Espessuras dos filmes produzidos a 600 RPM. ....	51
Tabela 6 – Resultado do cálculo das razões das densidades óticas no comprimento de onda de 650 nm antes e após o contato dos filmes com o glifosato.....	61

## LISTA DE SIGLAS

AMPA	Ácido aminometilfosfônico
AuNp	Nanopartícula de ouro
DAD	Detector de arranjo de díodos, do inglês <i>Diode array Detector</i>
ELISA	Ensaio imunoenzimático, do inglês <i>Enzyme Linked Immunonosorbent Assay</i>
EPSP	Enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato
ESC	Controlador de velocidade eletrônico, do inglês <i>Eletronic Speed Controller</i>
GC	Cromatografia gasosa, do inglês <i>Gas Chromatography</i>
GPC	Cromatografia de permeação em gel, do inglês <i>Gel permeation chromatography</i>
HDD	Disco rígido, do inglês <i>Hard Disk Drive</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês <i>High-performance liquid chromatography</i>
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LC	Cromatografia líquida, do inglês <i>Liquid chromatography</i>
LOD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of detection</i>
LSPR	Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado, do inglês <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MIP	Polímeros impressos molecularmente, do inglês <i>Molecularly imprinted polymers</i>
MS	Espectrometria de massa, do inglês <i>Mass Spectrometry</i>
PEP	Fosfoenolpiruvilchiquimato
PLA	Ácido polilático
PMMA	Polimetilmetacrilato
POF	Fibra Óptica Plástica, do inglês <i>Plastic Optical Fiber</i>
PVA	Acetato de polivinila
PVC	Policloreto de vinila
PWM	Modulação por Largura de Pulso, do inglês <i>Pulse Width Modulation</i>
RPM	Rotações por minuto, do inglês <i>Revolutions per minute</i>
SERS	Espectroscopia de Raman intensificada por superfície, do inglês <i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SPR	Ressonância de Plasmon de Superfície, do inglês <i>Surface Plasmon Resonance</i>
TLC	Cromatografia em camada delgada, do inglês <i>Thin layer chromatography</i>
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{450}$	Absorbância a 450 nm
$A_{spr}$	Absorbância no pico de ressonância do plasma de superfície
$h$	Altura
ha	Hectare
M	Molar, concentração molar, concentração (mol/L)
mol	unidade de grandeza para quantidade de substância.
$n$	Índice de Refração
N	Parâmetro intermediário para o cálculo do índice de refração
nm	Nanômetro
°C	Graus celsius
pa	Pascal, Newton por metro quadrado (N/m <sup>2</sup> )
s	Índice de refração do substrato
$S_{abs}$	Sensibilidade absoluta
t	Espessura
$T_m$	Transmitância do envelope inferior
$T_M$	Transmitância do envelope superior
Torr	Unidade de pressão baseada em uma escala absoluta, mmHg
$\alpha$	Aceleração angular
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\omega$	Velocidade angular
$\lambda$	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1</b>	<b>Estrutura do trabalho .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>Motivações.....</b>	<b>13</b>
<b>1.3</b>	<b>Estado da arte .....</b>	<b>16</b>
1.3.1.	Sensoriamento de glifosato .....	16
1.3.2.	Sensoriamento ótico de glifosato .....	18
1.3.3.	Filmes finos para sensoriamento de herbicidas .....	19
1.3.4.	Produção de filmes finos .....	20
<b>1.4</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Herbicida Glifosato .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Filmes finos de Poliestireno .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Técnicas para produção de filmes finos .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Método de Swanepoel para Caracterização de Filmes Finos.....</b>	<b>28</b>
<b>2.5</b>	<b>Efeito LSPR.....</b>	<b>30</b>
<b>2.6</b>	<b>Cálculo do Limite de detecção.....</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1</b>	<b>Construção do <i>Spin Coater</i> .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2</b>	<b>Produção dos Filmes Finos .....</b>	<b>36</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização ótica dos filmes.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4</b>	<b>Funcionalização dos Filmes com Nanopartículas de Ouro.....</b>	<b>38</b>
<b>3.5</b>	<b>Sensoriamento de Glifosato .....</b>	<b>39</b>
<b>3.6</b>	<b>Caracterização da Resposta do Sensor.....</b>	<b>40</b>

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>Análise da produção dos filmes finos.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>Produção de filmes finos de poliestireno .....</b>	<b>43</b>
4.2.1	Análise dos espectros dos filmes finos de poliestireno .....	43
4.2.2	Aplicação do Método de Swanepoel .....	45
4.2.3	Relação de espessura do filme e rotação do <i>Spin Coater</i> .....	48
4.2.4	Reprodutibilidade dos filmes de poliestireno .....	50
<b>4.3</b>	<b>Síntese e caracterização das nanopartículas de ouro .....</b>	<b>52</b>
<b>4.4</b>	<b>Funcionalização dos filmes finos de poliestireno com AuNps .....</b>	<b>54</b>
<b>4.5</b>	<b>Sensoriamento de glifosato .....</b>	<b>56</b>
4.5.1	Curva de calibração considerando a razão dos picos em 650 nm .....	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1</b>	<b>Trabalhos futuros .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2</b>	<b>Publicações associadas ao trabalho .....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>
	<b>APÊNDICE A – MANUAL <i>SPIN COATER</i> .....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE B – MANUAL FONTE DO ESPECTRÔMETRO UV-VIS .....</b>	<b>78</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Estrutura do trabalho

Neste primeiro capítulo, são apresentadas as motivações para a realização da pesquisa, o estado da arte das técnicas de detecção de glifosato e da produção de filmes finos. Também são definidos os objetivos geral e específicos que orientam o estudo.

A fundamentação teórica no segundo capítulo aborda métodos tradicionais de detecção de glifosato, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), além de métodos baseados em filmes finos e técnicas óticas. Esta seção fornece o embasamento necessário para o desenvolvimento das técnicas utilizadas na pesquisa.

O terceiro capítulo detalha os materiais utilizados e os procedimentos operacionais adotados, que incluem a construção de um *Spin Coater* para a produção dos filmes finos de poliestireno e a funcionalização desses filmes com nanopartículas de ouro (AuNPs). Além disso, são apresentados os métodos de caracterização ótica dos filmes, baseados em espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), e os procedimentos para o sensoriamento de glifosato e o cálculo do limite de detecção do sistema sensor.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados da pesquisa. Inicialmente, são discutidos os espectros de transmissão dos filmes finos produzidos, justificando a escolha dos filmes de poliestireno como base para o sensor. Em seguida, é apresentada a caracterização dos filmes, abordando parâmetros como espessura e índice de refração. A reprodutibilidade da produção dos filmes e da síntese das nanopartículas de ouro também é analisada, destacando a consistência dos processos utilizados. Além disso, o capítulo inclui a análise dos testes de sensoriamento de glifosato, apresentando tanto os dados brutos quanto os resultados processados, que evidenciam a sensibilidade dos filmes funcionalizados na detecção de diferentes concentrações de glifosato.

Finalmente, o trabalho é concluído com as principais descobertas e uma discussão sobre as implicações dos resultados. São sugeridos trabalhos futuros que poderão dar continuidade à pesquisa, explorando novas aplicações e melhorias nas técnicas de sensoriamento desenvolvidas.

Esta dissertação está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 das Nações Unidas, relacionando a sustentabilidade ambiental e

inovação tecnológica, bem como o papel da ciência aplicada no avanço das metas globais estabelecidas pela Agenda 2030 (ONU, 2015).

O trabalho contribui para o ODS 2: Fome Zero e Agricultura Sustentável ao propor soluções para o monitoramento de herbicidas na água, incentivando práticas agrícolas mais responsáveis e mitigando os impactos ambientais da agricultura intensiva (ONU, 2015).

No campo da gestão hídrica, o estudo está alinhado com o ODS 6: Água Potável e Saneamento, ao desenvolver métodos para a detecção de contaminantes, promovendo o monitoramento da qualidade da água e a gestão sustentável dos recursos hídricos (ONU, 2015).

Além disso, a pesquisa trata dos impactos ambientais de poluentes sobre os ecossistemas, contribuindo para o ODS 14: Vida na Água e para o ODS 15: Vida Terrestre, ao abordar os efeitos do uso de herbicidas nos ecossistemas aquáticos e terrestres, propondo um método que auxilia no monitoramento de habitats naturais (ONU, 2015).

## **1.2 Motivações**

Os agrotóxicos, substâncias utilizadas na agricultura para controlar pragas ou regular o crescimento das plantas, incluem vários tipos de produtos, como herbicidas, fungicidas, bactericidas, inseticidas, reguladores de crescimento vegetal e rodenticidas (TANG, 2022). Empresas líderes no setor agroquímico, como Syngenta e Bayer CropScience, dominaram as vendas de agrotóxicos em 2021. A Syngenta reportou mais de 13,3 bilhões de dólares em vendas de agrotóxicos, enquanto a Bayer CropScience alcançou quase 11,4 bilhões de dólares em receita (TANG, 2022).

Em 2021, o Brasil se destacou como o maior consumidor de agrotóxicos no mundo, com aproximadamente 719,51 mil toneladas, volume significativamente maior em comparação ao segundo maior consumidor, os Estados Unidos, que utilizou 457,39 mil toneladas no mesmo ano. Globalmente, o consumo de agrotóxicos em 2021 foi de 3,53 milhões de toneladas, representando um aumento de 96% desde 1990 (FAO, 2023). Entre as substâncias mais comuns, os herbicidas são os mais amplamente utilizados, sendo responsáveis pela remoção de plantas indesejadas como ervas daninhas e gramíneas. Em 2021, o consumo global de herbicidas atingiu 1,7 milhão de toneladas, enquanto o consumo de outros tipos de agrotóxicos ficou abaixo de um milhão de toneladas (TANG, 2022).

Em termos de uso de agrotóxicos por área de cultivo, o Brasil também se destaca com uma aplicação de 10,9 quilograma/hectare (kg/ha), quase o dobro do volume do que o segundo

e terceiro lugar, a Argentina (5,6 kg/ha) e a Indonésia (5,3 kg/ha). Essa alta densidade de uso de agrotóxicos no Brasil reflete a intensidade da agricultura no país e os desafios associados ao controle de pragas em um clima tropical (FAO, 2023).

O Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos, publicado em 2018, traz um compilado de dados referentes à intoxicação de brasileiros por agrotóxicos de 2007 a 2015. A publicação mostra que neste período foram notificados 84.206 casos de intoxicação no Brasil em unidades de saúde pública e privada (BRASIL, 2018). Atualmente, segundo dados da Fundação Heinrich Böll (2024), o Sistema Único de Saúde (SUS) gasta, em média, R\$ 150 para tratar cada caso de intoxicação por agrotóxicos. Anualmente, isso representa um custo estimado de R\$ 45 milhões para o sistema público de saúde. A fundação também destaca que os custos relacionados ao tratamento de contaminações por agroquímicos superam os valores investidos na compra desses produtos. De acordo com a organização, para cada US\$ 1 gasto na aquisição de agrotóxicos, o SUS pode desembolsar até US\$ 1,28 para tratar uma pessoa intoxicada, evidenciando o impacto financeiro significativo dos agrotóxicos sobre o sistema de saúde (FUNDAÇÃO HEINRICH BÖLL, 2024).

Os agrotóxicos podem causar danos graves à saúde, incluindo alterações hormonais, problemas reprodutivos, danos hepáticos e renais, disfunções imunológicas, distúrbios cognitivos e neuro motores, além de diversos tipos de câncer. Esses efeitos podem ocorrer mesmo em doses baixas, como as que são frequentemente encontradas em alimentos, água e outros ambientes contaminados (CARNEIRO, 2015).

Além dos impactos diretos na saúde humana, os agrotóxicos também podem desequilibrar ecossistemas inteiros, afetando negativamente populações de espécies essenciais para a produção agrícola, como pássaros, sapos, peixes e abelhas. Estes animais desempenham papéis cruciais como polinizadores e predadores naturais de pragas (CARNEIRO, 2015).

A atualização de dados em 2023 revelou um aumento significativo nas estimativas de uso de agrotóxicos no Brasil desde 2010, devido à provisão de novos dados, resultando em um aumento médio de 37% em comparação aos dados anteriormente divulgados (FAO, 2023). Esse aumento reflete a importância contínua do monitoramento e da gestão sustentável do uso de agrotóxicos para mitigar seus impactos ambientais e promover práticas agrícolas mais seguras e eficientes.

O glifosato, um dos herbicidas mais utilizados no mundo, é um exemplo marcante dos riscos associados aos agrotóxicos. Comumente comercializado sob o nome de Roundup, o glifosato é amplamente usado em plantações transgênicas que são geneticamente modificadas

para resistir a este herbicida. Pesquisas indicam que a formulação comercial do Roundup, que inclui o surfactante polioxietileno-amina, pode aumentar a toxicidade aguda do produto, além de estar contaminada com substâncias cancerígenas como 1-4 dioxano. O formaldeído, outro composto cancerígeno, pode ser gerado a partir da decomposição do glifosato (ANDRIOLI, 2005).

Pesquisas observaram o desenvolvimento de tumores significativos em ratos expostos ao herbicida Roundup e ao milho geneticamente modificado, além de distúrbios hormonais e problemas hepatorrenais, indicando potenciais riscos graves à saúde associados ao consumo dessas substâncias (SÉRALINI, 2014). Estudos também indicam que o glifosato pode causar malformações em embriões de anfíbios, sugerindo riscos consideráveis para a saúde reprodutiva e o desenvolvimento de vertebrados, levantando preocupações sobre o impacto desse herbicida em ecossistemas naturais (CARRASCO, 2010). Em ratas grávidas, a exposição ao glifosato pode levar a falhas na implantação placentária e perda pós-implantação, demonstrando que este herbicida pode interferir diretamente no desenvolvimento embrionário, com consequências severas (LORENZ, 2019; INGARAMO, 2016). Além disso, o glifosato pode induzir apoptose em células placentárias, resultando em desfechos negativos na gravidez, como a morte fetal, indicando um risco significativo para a viabilidade gestacional (BENACHOUR, 2009).

A detecção eficiente de glifosato é crucial devido aos seus potenciais efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Este herbicida é amplamente utilizado na agricultura e sua persistência no ambiente pode levar à contaminação dos alimentos e de águas superficiais e subterrâneas. A exposição contínua ao glifosato tem sido associada a uma variedade de problemas de saúde, incluindo distúrbios endócrinos, aborto e efeitos tóxicos em organismos aquáticos. Desenvolver métodos sensíveis e específicos para a detecção de glifosato pode auxiliar no monitoramento e controle deste contaminante, contribuindo para a proteção ambiental e a saúde pública (RIVAS-GARCIA, 2022).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) estabeleceu o valor máximo permitido (VMP) de 0,5mg/L de glifosato em água (ANVISA, 2019), valor 5.000 vezes maior que a quantidade permitida na União Europeia pela *European Food Safety Authority* de 0,1 µg/L (EFSA, 2020). Os métodos convencionais de detecção de glifosato, comumente utilizados pelos órgãos públicos, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplado à Cromatografia Gasosa (GC), são eficazes, mas apresentam limitações significativas. Esses métodos são caros, demorados e requerem equipamentos complexos e especializados, o que os torna pouco práticos para monitoramento ambiental em larga escala (ANDRIGHETTI, 2014).

Esse cenário evidencia a complexidade e gravidade do uso de agrotóxicos no Brasil, destacando a necessidade de um monitoramento rigoroso e eficaz para mitigar os impactos negativos na saúde humana e no meio ambiente. Diante dos altos custos das técnicas tradicionais de detecção de herbicidas, este estudo sugere o desenvolvimento de um sensor ótico utilizando filmes finos funcionalizados com nanopartículas de ouro para o sensoriamento de glifosato em água. É apresentada uma proposta que possibilita a identificação dessa substância, diminuindo significativamente os custos das análises e possibilitando o aumento da eficiência no controle quantitativo de sua presença na água.

### **1.3 Estado da arte**

#### **1.3.1. Sensoriamento de glifosato**

As técnicas de sensoriamento de glifosato evoluíram significativamente ao longo dos anos, refletindo avanços tecnológicos e a necessidade de métodos mais eficientes e precisos. Desde a descoberta de suas propriedades herbicidas em 1970 e sua comercialização em 1974, diversos métodos de detecção de glifosato foram desenvolvidos. A relevância desse herbicida aumentou significativamente com o surgimento de culturas de plantas resistentes ao glifosato nos anos 90, o que tornou a detecção dessa substância ainda mais importante (NANDULA, 2010).

As primeiras técnicas desenvolvidas para a detecção de glifosato baseavam-se na cromatografia em camada delgada (TLC) (SPRANKLE, 1978). Elas tinham como alvo identificar não só o glifosato, mas também o ácido aminometilfosfônico (AMPA), seu principal metabólito. Anos depois, já era possível identificar o herbicida com métodos que utilizavam a cromatografia gasosa (GC) após a derivatização química, processo que modifica uma molécula para facilitar sua detecção ou análise (GUINIVAN, 1982). No entanto, essas abordagens eram demoradas e complexas, com o potencial de gerar respostas inconsistentes. Além disso, a coleta das amostras de plantas ou do solo poderia exigir o uso de cromatografia de troca iônica e cromatografia por permeação em gel (GPC) (SEIBER, 1984), o que dificultava ainda mais o processo.

Para contornar as dificuldades das técnicas anteriores, surgiram os primeiros métodos utilizando a cromatografia líquida de alta performance (HPLC) (LUNDGREN, 1986; COWELL, 1986). Embora fornecessem resultados mais exatos esses métodos eram igualmente

complexos, ainda dependendo de preparação das amostras e equipamentos complexos e caros. Outras técnicas apresentaram as mesmas limitações, como a análise de glifosato em sementes e amostras de água usando espectrometria de massa por cromatografia em fase líquida (LC/MS) (STARTIN, 1998).

A primeira técnica a contornar os altos custos de análise foi o ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA) (JOHNSON, 1996; PARNELL, 1998). O ELISA utiliza anticorpos específicos que se ligam ao glifosato, permitindo a quantificação do composto tanto em água quanto no solo. Apesar de não ser tão exato quanto as técnicas de HPLC, o ELISA proporciona resultados confiáveis de forma mais rápida em comparação aos métodos cromatográficos tradicionais. (JOHNSON, 1996; HALL, 1990; RUBIO, 2003).

Considerando técnicas modernas, existe uma variação significativa em termos de sensibilidade, precisão, custo e complexidade. As principais técnicas incluem cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com detecção por espectrometria de massa de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS/MS), HPLC com detector de arranjo de diodos (DAD), e ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA).

Em termos de limite de detecção, a técnica menos eficiente é a HPLC-DAD. Este método requer uma etapa de derivatização dos compostos antes da análise, que envolve a modificação química das moléculas para torná-las mais detectáveis ou separáveis. Processo que aumenta o tempo de preparação das amostras e pode introduzir variações nos resultados. Além de ser menos sensível quando comparado a outras técnicas, a complexidade e o custo associados à derivatização tornam o HPLC-DAD menos atrativo para análises rápidas e econômicas (PIMENTA, 2020). O ELISA, por sua vez, apresenta vantagens significativas em termos de custo e simplicidade operacional. Esta técnica não requer equipamentos sofisticados e pode ser utilizada *in situ* para monitoramento de glifosato em águas superficiais e potáveis. No entanto, a sua exatidão pode ser afetada por interferentes presentes nas amostras, como íons inorgânicos e compostos orgânicos, o que pode limitar a sua aplicação em matrizes complexas (RUBIO, 2003).

Por outro lado, a HPLC-ICP-MS/MS é a técnica mais sensível e eficaz para a detecção de glifosato. Esta abordagem elimina a necessidade de derivatização, reduzindo significativamente o tempo de preparação das amostras e aumentando a precisão dos resultados. Além disso, a capacidade do ICP-MS/MS de detectar fósforo diretamente nos compostos de glifosato e AMPA confere sensibilidade e seletividade superiores, minimizando interferências da matriz e podendo, portanto, ser utilizado em matrizes complexas (PIMENTA, 2020). No

entanto, o método envolve equipamentos sofisticados e de alto custo, como o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, que não só possui um alto custo inicial de aquisição, mas também demanda manutenção e consumíveis especializados, elevando os custos operacionais (RUBIO, 2003; PIMENTA, 2020).

### 1.3.2. Sensoriamento ótico de glifosato

A procura por técnicas alternativas e mais acessíveis para o sensoriamento do glifosato levou ao desenvolvimento de uma ampla variedade de sensores óticos, especialmente adaptados para essa finalidade.

Recentemente foi relatado o uso de fibras óticas plásticas (POFs) recobertas com polímeros impressos molecularmente (MIPs), os quais atuam como receptores específicos para o herbicida. A interação do glifosato com os MIPs modifica o índice de refração na interface da fibra ótica, permitindo sua detecção com alta sensibilidade e seletividade. O limite de detecção relatado para estas configurações está na faixa de 1 nanomolar (nM), o que evidencia sua eficácia em aplicações ambientais para detecção de concentrações ultrabaixas (ALBERTI, 2023; RENZULLO, 2024).

Nanopartículas de ouro sintetizadas por ablação a laser em solução de citrato foram utilizadas como substrato ótico para detecção. Nessa configuração, a presença de glifosato induz a agregação das nanopartículas, resultando em alterações visíveis na cor da solução. A aplicação prática dessa técnica possui limitações, como a estabilidade da solução e a reprodutibilidade do processo (SORTINO, 2020; DE GÓES, 2017).

Os sensores baseados em anticorpos e óxido de grafeno utilizam aptâmeros com capacidade de mudar sua conformação estrutural ao interagir com glifosato, restaurando a fluorescência que havia sido suprimida pelo óxido de grafeno. Essa técnica possui limite de detecção na ordem de 0,07 ng/mL (LIU, 2024). Apesar da sensibilidade alta, as principais limitações estão relacionadas aos custos de síntese e à complexidade técnica.

A espectroscopia de onda evanescente em sensores baseados na tecnologia Optical Waveguide Light-Mode Spectroscopy (OWLS) permite a detecção do glifosato por um imunoenensaio competitivo utilizando anticorpos específicos contra o herbicida. O sistema oferece um limite de detecção de 0,01 ng/mL, porém, o custo elevado dos reagentes e a necessidade de equipamentos especializados ainda restringem seu uso em larga escala (MAJER-BARANYI, 2023).

A espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) são utilizadas na identificação de bandas características do glifosato. Essas técnicas permitem não apenas a detecção, mas também uma avaliação qualitativa de sua presença em diferentes matrizes (COSTA, 2022). Sensores plasmônicos baseados em fibras óticas plásticas configuradas em forma de U, recobertas com nanopartículas de ouro detectam glifosato tanto diretamente na amostra aquosa quanto após a remoção do sensor e sua secagem (BOMBARDI, 2024).

### 1.3.3. Filmes finos para sensoriamento de herbicidas

Filmes finos têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento de sensores químicos e moleculares, permitindo a detecção precisa e seletiva de diversos analitos. Seu uso se justifica pela alta sensibilidade, capacidade de funcionalização e compatibilidade com diversas plataformas de detecção. O trabalho de Panasyuk-Delaney (2001) descreve o uso de filmes finos de polímeros impressos molecularmente (MIPs) para a detecção do herbicida Desmetryn. A técnica de polimerização por enxertia foi utilizada para criar esses filmes em superfícies de membranas de polipropileno e eletrodos de ouro hidrofobizados. Os MIPs exibiram alta especificidade e estabilidade na detecção do Desmetryn, detectada pela diminuição na capacitância dos eletrodos revestidos. A resposta dos sensores foi rápida e reprodutível, demonstrando a eficácia dos filmes finos para detecções moleculares com alta seletividade e estabilidade temporal (PANASYUK-DELANEY, 2001).

A pesquisa de Khenifi (2009) avançou ao explorar a detecção de herbicidas como glifosato e glufosinato utilizando filmes finos de NiAl-LDH. Esses filmes foram preparados por eletrodeposição em eletrodos de platina. O trabalho demonstrou a eficiência dos filmes finos na melhoria da sensibilidade dos sensores eletroquímicos, com um limite de detecção de 1  $\mu\text{M}$  para a detecção de herbicidas em amostras ambientais (KHENIFI, 2009). Nos anos seguintes, Bhardwaj (2015) investigou o uso de filmes finos de Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) de cobre modificados com sílica para a detecção do herbicida Atrazina. A pesquisa destacou a alta sensibilidade e seletividade desses sensores, que foram capazes de detectar concentrações extremamente baixas do herbicida, com um limite de detecção de 0,01 nM (BHARDWAJ, 2015).

DO (2020) apresentam um método para detecção de glifosato utilizando um sensor de ressonância de plasmons de superfície (SPR) combinado com filmes de quitosana e

nanocompósitos de óxido de zinco (ZnO) e óxido de grafeno (GO). A técnica de SPR, reconhecida por sua sensibilidade, mede mudanças no índice de refração próximo à superfície de um filme de ouro para detectar moléculas. Os filmes de quitosana, modificados com ZnO ou GO, aumentam a sensibilidade e a seletividade do sensor. Os resultados mostram que o sensor com quitosana e ZnO é altamente sensível, com um limite de detecção de 8 nM, além de ser reprodutível e seletivo, sugerindo sua eficácia como uma alternativa prática e econômica para aplicações de monitoramento ambiental (DO, 2020).

Recentemente, Xu (2020) apresentou filmes finos de grafeno flexíveis para a detecção do pesticida Clorotalonil em maçãs utilizando espectroscopia de terahertz (THz). Os filmes finos mantinham sua funcionalidade mesmo após 1000 ciclos de flexão, oferecendo precisão na detecção de herbicidas, com um limite de detecção de 0,13 mg/L (XU, 2020).

#### 1.3.4. Produção de filmes finos

A deposição de filmes finos tem suas origens na antiguidade, sendo documentada há mais de 5.000 anos pelos egípcios, que aplicavam camadas de ouro em artefatos decorativos e ópticos usando técnicas avançadas para a época, como camadas de adesão à base de mercúrio (GREENE, 2014). Avanços tecnológicos nos séculos XVII e XVIII, como a invenção da bomba de pistão mecânico por Otto von Guericke em 1652 e da bomba de mercúrio por Herman Sprengel em 1865, possibilitaram ambientes de vácuo para a deposição de filmes finos (CONLON, 2011). O desenvolvimento de fontes de energia elétrica, como a jarra de Leyden em 1745 e a pilha voltaica de Alessandro Volta em 1800, permitiu descargas controladas essenciais para os processos de deposição física (GREENE, 2017). Em 1852, William Robert Grove combinou essas tecnologias para criar ambientes de alta pressão e observou a deposição de filmes de óxido de ferro em substratos de prata, estabelecendo bases para a deposição de filmes reativos (GROVE, 1852). Posteriormente, em 1877, Arthur Wright aplicou filmes de metais nobres em lentes e espelhos, desenvolvendo sistemas que garantiam uniformidade na espessura dos filmes (WRIGHT, 1877).

No século XX, o desenvolvimento de técnicas como o *Spin Coating* possibilitou a deposição líquida de filmes finos uniformes. Nesse método, uma solução líquida é aplicada sobre um substrato fixado em um mandril rotativo. A resultante centrípeta, gerada pela rotação, distribui o material de maneira homogênea sobre a superfície do substrato, permitindo o controle preciso da espessura do filme depositado. A descrição do comportamento de líquidos

em discos rotativos foi feita há quase setenta anos, Emislie (1958) realizou a análise pioneira do processo de *Spin Coating*, examinando a distribuição de uma película fina de fluido em um substrato plano que gira com velocidade angular constante (EMSLIE, 1958). Desde sua introdução, o método tem avançado significativamente, especialmente nos anos 1980 e 1990, quando aprimoramentos permitiram um controle mais preciso sobre a espessura e uniformidade dos filmes, bem como sobre as propriedades dos materiais produzidos. Frequentemente, o material de revestimento é um polímero diluído em solução, da qual o solvente evapora durante o processo.

A técnica de *Spin Coating* tem encontrado uma vasta gama de aplicações em diferentes campos da ciência e engenharia, incluindo a fabricação de dispositivos eletrônicos (TEIXEIRA, 2021), óticos (N. SRINATHA, 2017) e biomédicos (MOREIRA; VALE; ALVES, 2021). No entanto, desafios como a escalabilidade para produção em larga escala (SWARTWOUT; HOERANTNER; BULOVIĆ, 2019), a obtenção de filmes extremamente finos (HALL; UNDERHILL; TORKELOSON, 1998) e a uniformidade em substratos com geometrias complexas (BALZAROTTI; CRISTIANI; FRANCIS, 2017) continuam a ser áreas ativas de pesquisa e desenvolvimento. Estudos contínuos visam não apenas aprimorar o controle sobre as propriedades dos filmes depositados, mas também explorar novos materiais e combinações que possam atender às crescentes demandas da indústria e da pesquisa científica.

#### 1.4 Objetivos

O objetivo geral deste estudo é desenvolver um sistema sensor baseado em filmes finos de poliestireno funcionalizados com nanopartículas de ouro para detecção de glifosato via absorção ótica e avaliar sua eficácia.

Para alcançar o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos. Primeiramente, a construção de um *Spin Coater* para a produção de filmes finos, equipamento essencial para a criação de camadas finas e uniformes. Em seguida, a fabricação e caracterização de diferentes tipos de filmes utilizando diversas formulações, o que permitirá determinar as condições ideais de produção e funcionalização dos filmes com AuNPs. Outro objetivo específico é avaliar a resposta dos filmes de poliestireno a diferentes concentrações de glifosato. Esta avaliação será realizada através de testes de transmissão ótica, permitindo observar as mudanças no espectro de ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) em presença do herbicida. Além disso, será construída uma curva de calibração para o sensor e

o cálculo do limite de detecção de glifosato, proporcionando uma referência quantitativa para a interpretação dos resultados.

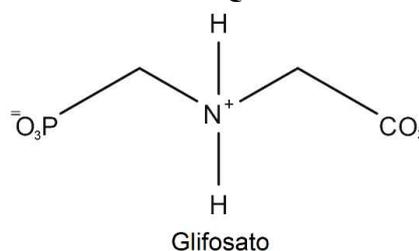
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Herbicida Glifosato

O glifosato foi descoberto como herbicida na década de 1970, quando pesquisadores da Monsanto identificaram sua eficácia no controle de ervas daninhas perenes. Em 1971, foi classificado como um herbicida pós-emergente de amplo espectro (BAIRD, 1971). Essa descoberta representou um avanço significativo, oferecendo uma ferramenta inovadora para o manejo de plantas daninhas que resistiam a outros métodos de controle. O desenvolvimento de formulações comerciais de glifosato incluiu a adição de surfactantes para melhorar sua eficácia. Os surfactantes desempenham um papel crucial ao facilitar a penetração do herbicida nas folhas das plantas (GIESY, 2000). A tecnologia de aplicação do glifosato evoluiu significativamente, incorporando técnicas como biomonitorização e dosimetria passiva, que são utilizadas para estimar a exposição de aplicadores profissionais ao glifosato (CHESTER; HART, 1986).

A molécula do glifosato (Figura 1) sintetizada em 1970 e testada em estufas no mesmo ano, demonstrou rapidamente seu potencial herbicida (DILL, 2010).

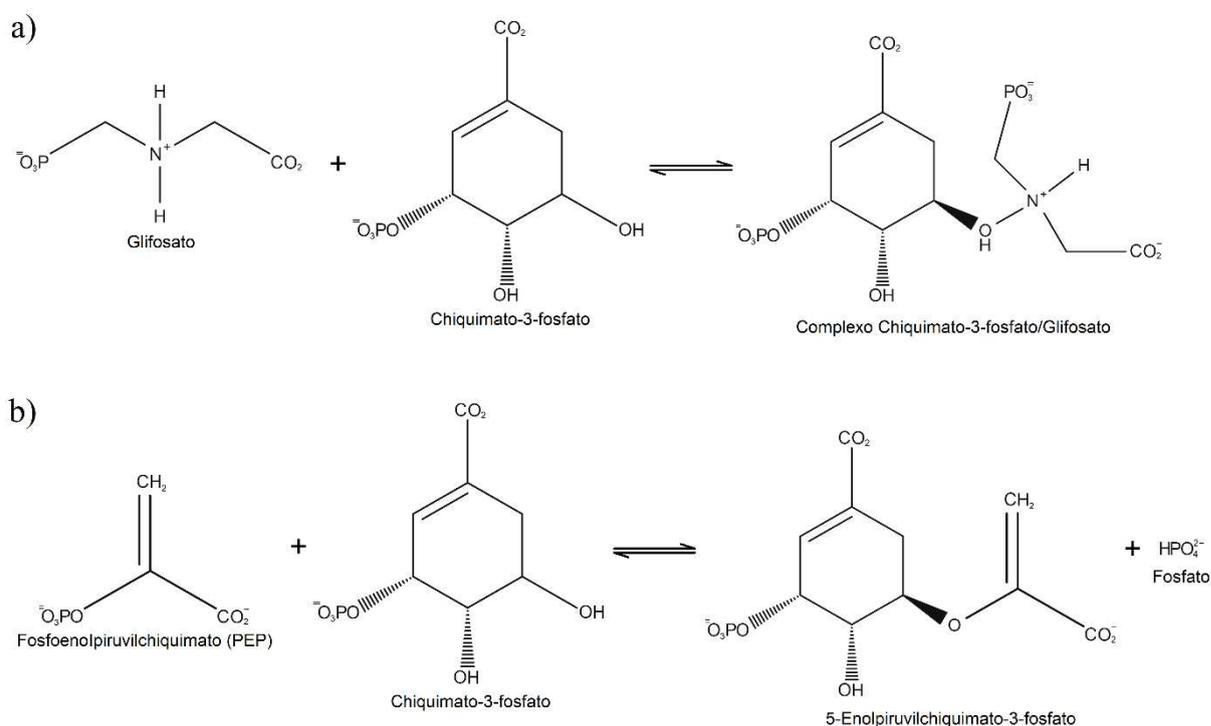
**Figura 1 – Estrutura Química do Glifosato.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

A figura 2a mostra a atuação do glifosato inibindo a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato (EPSP), essencial na via do chiquimato (Figura 2b), processo que sintetiza dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano, presente em plantas e alguns microrganismos (FRANZ, 1997).

**Figura 2 – A reação representada em a) é o mecanismo de ação do glifosato. A reação em b) é a formação do 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sem a inibição do glifosato, assim permitindo a via do chiquimato.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

O glifosato é comumente utilizado em culturas de soja e canola, especialmente as variantes geneticamente modificadas para serem resistentes a este herbicida (DILL, 2010). Mas também é possível ver o uso desse herbicida no manejo de áreas não agrícolas aplicado em florestas e pastagens para o controle de plantas invasoras (FRANZ, 1997). Apesar de inicialmente ser considerado de baixa toxicidade para espécies não-alvo, formulações comerciais de glifosato apresentam toxicidade aumentada para organismos aquáticos devido aos seus resíduos e aos surfactantes adicionados (FOLMAR, 1979).

A biodegradação do glifosato em solos é facilitada por microrganismos que decompõem o herbicida em ácido aminometilfosfônico (AMPA), um metabólito que também é eventualmente degradado, embora a uma taxa mais lenta. Este mecanismo de ação é específico para plantas, o que inicialmente sugeria um baixo risco para animais e humanos. No entanto, a aplicação intensiva de glifosato, especialmente em culturas geneticamente modificadas para resistir ao herbicida, aumentou significativamente a sua presença no ambiente.

As concentrações de glifosato no ambiente variam amplamente dependendo da região, das práticas agrícolas e das condições climáticas. Estudos têm encontrado resíduos de glifosato

em solos, águas superficiais e subterrâneas, bem como em produtos agrícolas e alimentos processados (RIVAS-GARCIA., 2022).

Os riscos ambientais do glifosato são amplamente documentados. Esse herbicida pode afetar organismos não-alvo, incluindo insetos benéficos, microrganismos do solo e plantas aquáticas. A toxicidade do glifosato e de seus produtos de degradação, como o AMPA, para a fauna aquática é uma preocupação particular, pois pode causar disfunções reprodutivas, danos ao sistema nervoso e morte em peixes e outros organismos aquáticos (SINGH, 2020). Além disso, a aplicação repetida de glifosato pode levar à resistência em populações de ervas daninhas, necessitando de doses ainda maiores ou combinações com outros herbicidas.

Os impactos na saúde humana associados ao glifosato também são motivo de debate. Estudos recentes sugerem possíveis efeitos adversos, incluindo riscos carcinogênicos, aborto, distúrbios endócrinos e efeitos teratogênicos. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou o glifosato como "provavelmente carcinogênico para humanos" em 2015, com base em evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos e evidências suficientes em animais experimentais (IARC, 2015). Estes achados sublinham a necessidade de métodos de detecção confiáveis e sensíveis para monitorar a presença de glifosato no ambiente e em produtos alimentícios.

Os métodos tradicionais de detecção de glifosato em diferentes matrizes ambientais e biológicas, como as derivações da HPLC, a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), são eficazes, mas custosos e demorados (DILL, 2010). Essas técnicas exigem equipamentos sofisticados e pessoal especializado, o que limita sua aplicabilidade para monitoramento em larga escala (MONQUERO, 2014).

## **2.2 Filmes finos de Poliestireno**

Os filmes finos de poliestireno (PS) têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades elétricas e morfológicas, que os tornam adequados para uma variedade de aplicações, incluindo eletrônica orgânica, dispositivos baseados em polímeros, dispositivos óticos e sensores (PRIME; PAUL, 2010). O PS destaca-se por sua transparência ótica, alta estabilidade térmica e robusta resistência química, características que aumentam sua durabilidade e confiabilidade em diversas condições operacionais (PRIME; PAUL, 2010). Adicionalmente, a técnica de teste assistida por água demonstra a viabilidade do uso de filmes de poliestireno em ambientes aquosos, o que é particularmente benéfico para aplicações em biotecnologia e sistemas

de filtragem (ZHANG, 2021). A morfologia dos filmes finos de PS pode ser controlada por meio de diferentes técnicas de deposição, como *spin-coating*, *bar coating* e *drop casting* (NORRMAN, 2005).

### 2.3 Técnicas para produção de filmes finos

Filmes finos, que podem ter espessuras variando de nanômetros a micrômetros, são usados para modificar propriedades de superfícies ou criar camadas ativas em dispositivos complexos. Entre as técnicas mais comuns para a fabricação desses filmes estão o *drop casting*, o *bar coating* e o *spin coating*, cada uma oferecendo diferentes níveis de controle sobre a espessura e a uniformidade dos filmes. A escolha da técnica mais adequada depende tanto das características do material a ser depositado quanto das necessidades específicas da aplicação final.

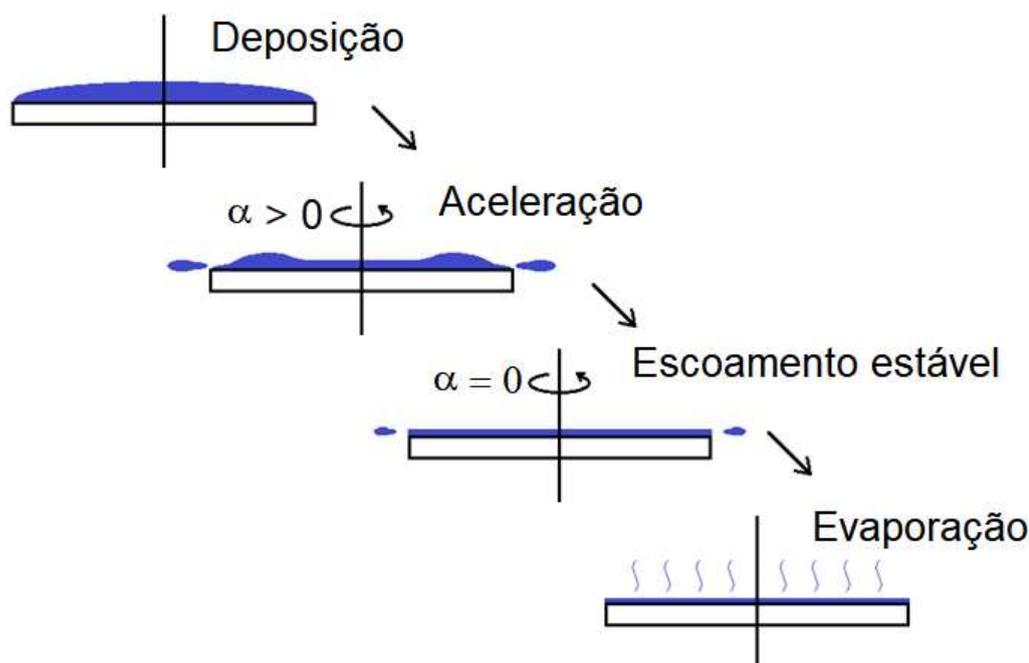
No *drop casting*, a solução contendo o material a ser depositado é aplicada diretamente sobre a superfície do substrato. Uma quantidade precisa da solução é adicionada sobre o substrato, e o solvente evapora, resultando em uma camada do material sólido. Apesar de sua simplicidade, essa técnica pode resultar em filmes com espessura desigual e, dependendo da taxa de evaporação, pode ocorrer a formação de aglomerados, o que pode afetar a uniformidade do filme.

O *bar coating* oferece um controle maior sobre a espessura e a uniformidade dos filmes. Neste método, a solução é espalhada uniformemente sobre o substrato utilizando um bastão, normalmente de vidro, que determina a espessura final do filme. Conforme o bastão é movido ao longo da superfície, a solução é distribuída de maneira mais uniforme, em comparação com a técnica de *drop casting*. A espessura do filme pode ser ajustada variando a distância entre o bastão e o substrato, assim como a viscosidade da solução utilizada.

O *spin coating* é outra técnica amplamente utilizada na deposição de filmes finos. Este método é frequentemente empregado para revestir *wafers* de silício no início do processo de litografia, como descrito por Madou (2002). Esta técnica pode ser aplicada a uma ampla gama de materiais orgânicos e inorgânicos, assim como seus materiais compostos. No processo de *Spin Coating*, a solução é inicialmente depositada sobre um substrato plano que é girado a uma velocidade predeterminada, seguido pela evaporação do solvente, resultando na formação de um filme fino. Os principais parâmetros que determinam as propriedades físicas, elétricas e térmicas do filme fino são: A viscosidade da solução, as energias superficiais da solução e do substrato, a velocidade de rotação e a duração da rotação (SAHU, 2009).

O processo do *Spin Coating*, apresentado na Figura 3, pode ser descrita em quatro estágios: deposição, aceleração, escoamento estável e evaporação dos solventes. Os dois últimos estágios têm o maior impacto na espessura final do revestimento. A solução é distribuída sobre substratos rotativos, que são acelerados até a velocidade desejada, processo que gera a expulsão do fluido da superfície do substrato. O substrato, então, gira a uma velocidade constante e o afinamento do filme ocorre devido às propriedades viscosas do fluido. Assim que o substrato para de rotacionar a secagem do filme através da evaporação do solvente ocasiona no aumento da contração do material dissolvido (SAHU, 2009).

**Figura 3 – Processo de *Spin Coating*.** A solução é aplicada sobre todo o substrato; o mandril inicia a rotação com aceleração angular  $> 0$ ; o mandril permanece na velocidade alvo constante, com aceleração angular  $= 0$ ; evaporação do solvente após a rotação.



Fonte: Adaptado de SAHU (2009).

No processo de *Spin Coating*, a espessura é inversamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de rotação. Em termos práticos, isso significa que, ao aumentar a velocidade de rotação, a espessura do filme diminui. A relação é descrita pela equação (1) (KISTLER, 1997).

$$h \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

onde  $h$  é a espessura do filme e  $\omega$  é a velocidade angular do *spin coater*.

A evaporação contribui significativamente para a redução da espessura do filme nas etapas finais do *Spin Coating*. Esta consideração é especialmente importante quando se trabalha

com solventes voláteis ou em ambientes controlados onde a evaporação pode ser manipulada para alcançar as características desejadas do filme (KISTLER, 1997). Além disso, o *Spin Coater* é conhecido por ser um sistema de baixo custo e rápido (SAHU, 2009). Por outro lado, cerca de 95 a 98% do material utilizado na produção do filme fino é perdida durante o processo. Este desperdício é particularmente problemático na produção de filmes feitos com solução de materiais de alto custo ou de difícil manufatura. Há ainda uma diminuição significativa da eficiência do *Spin Coater* quando utilizado com substratos de grandes dimensões, que não podem ser girados a altas velocidades necessárias para obter filmes finos (SAHU, 2009). Ao ajustar cuidadosamente a velocidade de rotação e outros parâmetros de processo, é possível produzir filmes com propriedades controladas, atendendo às necessidades específicas de cada aplicação.

## 2.4 Método de Swanepoel para Caracterização de Filmes Finos

O método de Swanepoel, desenvolvido por R. Swanepoel em 1983, é uma técnica utilizada para a determinação das propriedades óticas de filmes finos, como o índice de refração, espessura, coeficiente de absorção e a largura da banda proibida ótica a partir de dados de transmitância (SWANEPOEL, 1983).

A transmitância é a medida da quantidade de luz que consegue passar através de um material. Quando a luz incide sobre uma superfície, ela pode ser refletida, espalhada, absorvida ou transmitida. A transmitância, então, refere-se à proporção de luz que atravessa materiais transparentes ou semitransparentes. A transmitância ( $T$ ) é descrita pela relação entre a intensidade da luz que passa pelo material ( $I_t$ ) e a intensidade da luz incidente ( $I_0$ ). Essa relação pode ser expressa pela equação:

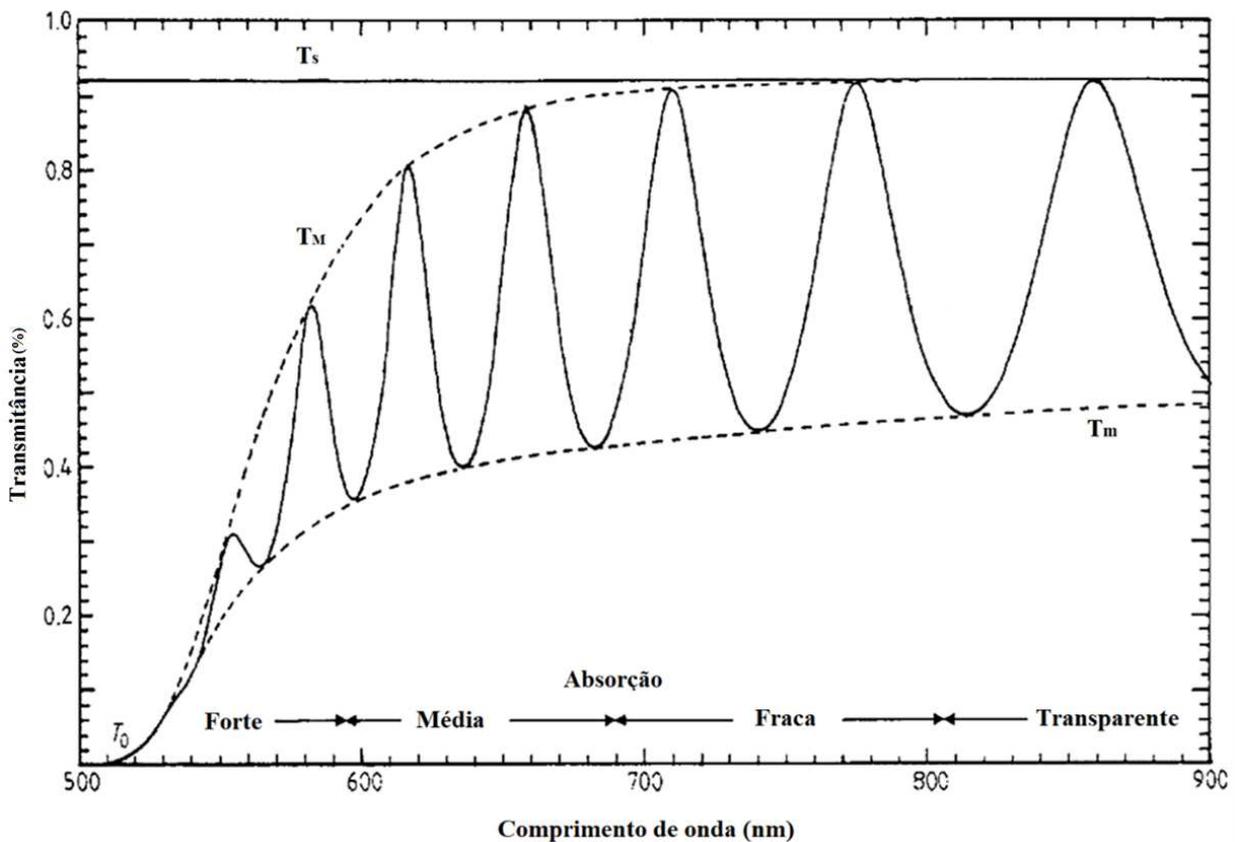
$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2)$$

Originalmente o método de Swanepoel foi proposto para a caracterização de filmes de materiais amorfos e semicondutores (SWANEPOEL, 1983). Essa abordagem possui condições específicas: o filme deve ser uniforme, depositado sobre um substrato transparente onde o filme deve ser significativamente mais fino do que o substrato. Caso as condições sejam satisfeitas, é possível realizar uma caracterização não destrutiva e precisa das propriedades óticas dos filmes.

Os cálculos envolvem o espectro de transmissão do substrato puro ( $T_s$ ), os envelopamentos inferior ( $T_m$ ) e superior ( $T_M$ ) do espectro de transmissão do filme sobre o substrato ( $T$ ) e as posições dos picos e vales das franjas de interferência que surgem devido à interferência múltipla da luz nas interfaces do filme (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2006).

O espectro de transmissão característico dos filmes finos (Figura 4), apresenta máximos e mínimos de transmissão que possuem dependência com a espessura do filme e do índice de refração do material. A partir deste padrão, é feito o envelopamento do gráfico: a curva superior ( $T_M$ ), correspondente aos máximos de transmissão, e a curva inferior ( $T_m$ ), correspondente aos mínimos.

**Figura 4 – Padrão de interferência presente no espectro de transmissão filmes finos.  $T_S$  é a transmissão do substrato puro,  $T_M$  a transmissão do envelopamento superior e o  $T_m$  a transmissão do envelopamento inferior do espectro de transmissão do filme sobre o substrato. Na parte inferior do gráfico estão as regiões de absorção forte, média, fraca e transparente.**



Fonte: adaptado de Swanepoel (1983).

O índice de refração do substrato ( $s$ ) é geralmente fornecido pelo fabricante ou pode ser medido diretamente utilizando técnicas padrão de espectrofotometria a partir da transmissão do substrato e da seguinte equação:

$$s = \frac{1}{T_S} + \sqrt{\frac{1}{T_S^2} - 1} \quad (3)$$

O parâmetro  $N$  é uma função intermediária utilizada para facilitar o cálculo do índice de refração do filme. Ele é definido pelas seguintes equações:

$$N = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2+1}{2} \quad (4)$$

$$N = \frac{2s(T_m - T_M)}{T_m \cdot T_M} - \frac{s^2+1}{2} \quad (5)$$

onde a equação (4) é indicada para as regiões de absorção fraca e transparentes, e a equação (5) é indicado para as regiões de absorção forte e média.

O índice de refração do filme ( $n$ ) é calculado pela seguinte equação:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (6)$$

A equação (6) permite calcular o índice de refração do filme fino a partir dos dados de transmitância e do índice de refração do substrato.

A espessura do filme ( $t$ ) é determinada utilizando as posições dos máximos e mínimos de interferência nos espectros de transmitância. Os índices de refração  $n_1$  e  $n_2$  e os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , correspondentes aos máximos ou mínimos adjacentes de transmissão:

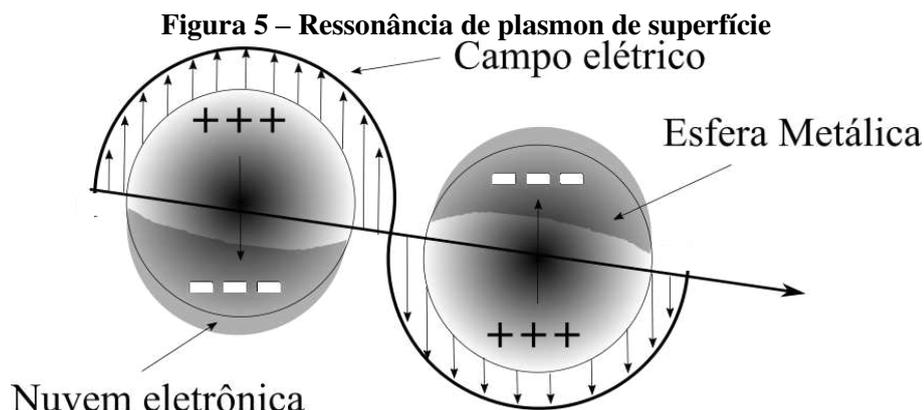
$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (7)$$

A aplicação do método de Swanepoel pode ser realizada com equipamentos de espectroscopia ótica comuns. Como não há contato direto com a superfície da amostra não ocorrem danos no filme analisado, permitindo calcular previamente as propriedades de um filme que posteriormente será utilizado para sensoriamento. No entanto, a precisão dos resultados depende da qualidade do espectro de transmissão obtido e da correta identificação das franjas de interferência.

## 2.5 Efeito LSPR

A ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) é um fenômeno ótico que ocorre quando nanopartículas metálicas, como as de ouro, prata e cobre, interagem com a luz. Essa interação provoca uma oscilação coletiva dos elétrons de condução na superfície das nanopartículas.

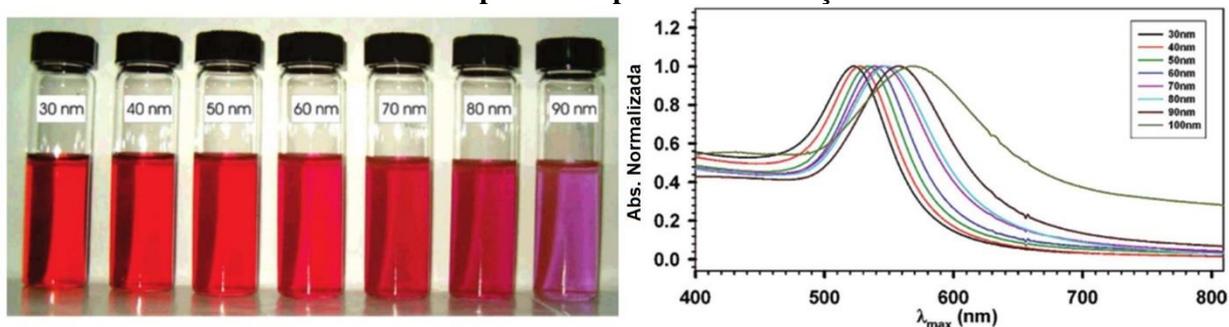
A LSPR é específica de materiais metálicos e ocorre quando as nanopartículas possuem tamanhos e formas que permitem a ressonância em uma determinada faixa do espectro eletromagnético (Figura 5). Quando a frequência da luz incidente coincide com a frequência natural de oscilação dos elétrons na superfície das nanopartículas, há uma amplificação significativa da amplitude do campo elétrico na superfície dessas partículas. Esse efeito resulta em propriedades óticas distintas, como intensa absorção e o espalhamento da luz.



Fonte: Adaptado de Langille, M.R (2013).

Essas propriedades podem ser ajustadas modificando o tamanho, a forma e o ambiente dielétrico das nanopartículas. Por exemplo, alterar o tamanho das nanopartículas pode deslocar a faixa de ressonância (Figura 6), permitindo a adequação das respostas óticas para aplicações específicas, como em sensores ou dispositivos de imagem. (EL-SAYED, 2001).

**Figura 6 – Diferença de cor de coloides com nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos e seus respectivos espectros de absorção ótica**



Fonte: Adaptado de Alex, S (2015).

No campo dos biossensores, a LSPR permite a detecção de biomoléculas em concentrações que variam de nanomolar a micromolar, utilizando a mudança no índice de refração próximo à superfície das nanopartículas como um sinal de detecção (MAYER; HAFNER, 2011). Um exemplo é o uso de nanopartículas de ouro para detectar proteínas e ácidos nucleicos, onde mudanças na ressonância de plasmon indicam a presença de uma biomolécula alvo (JENSEN, 2000).

Além disso, a LSPR tem sido explorada na fotocatalise, onde as nanopartículas metálicas servem como catalisadores que aumentam a eficiência das reações químicas sob iluminação. A interação entre a luz e as nanopartículas pode gerar elétrons e lacunas que

participam diretamente das reações catalíticas, como na degradação de poluentes orgânicos (ZHAO, 2015).

Na nanomedicina, a LSPR é utilizada para o desenvolvimento de terapias e diagnósticos avançados. Nanopartículas metálicas são desenvolvidas para a terapia fototérmica, onde a luz laser é usada para aquecer seletivamente as nanopartículas acopladas a células cancerígenas, resultando na destruição das células alvo sem danificar o tecido saudável circundante (HIRSCH, 2003).

## 2.6 Cálculo do Limite de detecção

O Limite de Detecção (LOD) é definido como a menor quantidade de uma substância que pode ser detectada, embora não seja necessariamente quantificada (LITTLE, 2015). A determinação do LOD auxilia na avaliação da eficácia de um sensor ou método analítico, especialmente em aplicações onde a detecção de baixas concentrações é crítica, como no monitoramento de contaminantes ambientais.

No método utilizado, primeiramente é determinado o resíduo ( $R$ ), que é a diferença entre os valores observados da resposta ótica do sensor ( $y$ ) e os seus valores estimados ( $y_{est}$ ), independentemente do modelo matemático específico escolhido para ajustar os dados:

$$R = y - y_{est} \quad (8)$$

Em seguida, calcula-se o desvio padrão dos resíduos ( $S_{res}$ ), que mede o grau de dispersão dos dados experimentais em relação à curva ajustada, calculado pela fórmula:

$$S_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{est})^2}{n-p}} \quad (9)$$

Na equação (9),  $n$  é o número de pontos experimentais (equivalente às diferentes concentrações do analito empregadas na calibração do sensor) e  $p$  representa o número de parâmetros de ajuste no modelo matemático, ou graus de liberdade perdidos ao ajustar a curva. O valor de  $p$  depende do modelo utilizado (linear, polinomial, exponencial, entre outros), mas a equação (9) se mantém aplicável a qualquer função.

Com o  $S_{res}$  calculado, podemos passar ao cálculo do LOD. A expressão utilizada é:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot S_{res}}{S_0} \quad (10)$$

Na equação (10),  $S_0$  é a inclinação local da curva na região de baixas concentrações. Em curvas de calibração não lineares, essa inclinação não é constante, variando conforme a concentração do analito. Para determinar  $S_0$  em qualquer ponto da curva, calcula-se a derivada da função de calibração ajustada em relação à concentração, conforme a equação:

$$S_0 = \frac{dy_{est}}{dx} \quad (11)$$

onde  $x$  é a variável independente (concentração do analito) que influencia a resposta ótica do sensor ( $y$ , variável dependente).

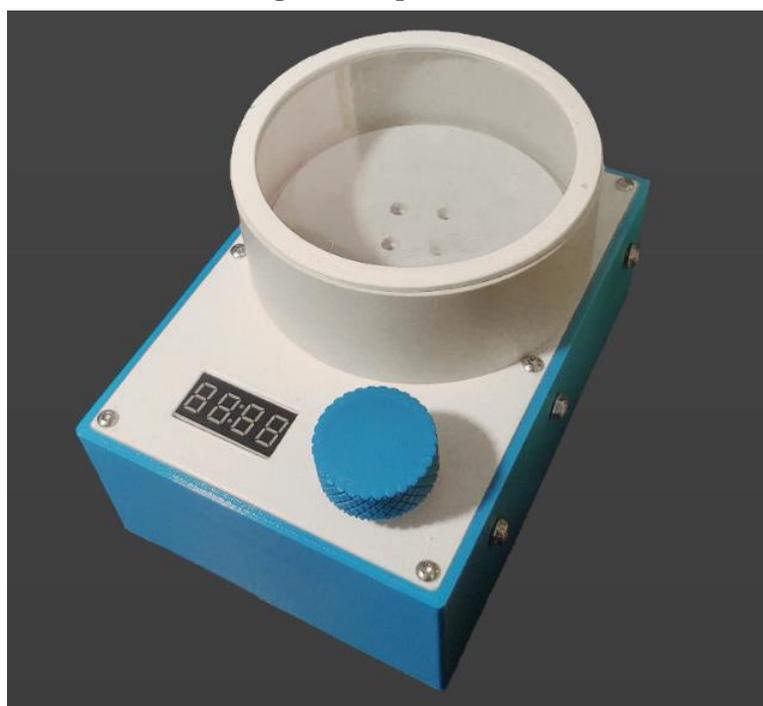
Esse método assegura que a inclinação usada no cálculo do LOD seja representativa da sensibilidade do método nas concentrações mais baixas, onde a precisão é mais importante. Conforme destacado por Sazakliogu (2022), esse procedimento pode ser aplicado em situações em que o comportamento linear não se aplica, resultando em uma estimativa precisa do LOD mesmo para curvas complexas.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Construção do *Spin Coater*

A construção do *Spin Coater* (Figura 7) foi motivada pela necessidade de desenvolver uma ferramenta acessível e confiável para a produção dos filmes finos. O projeto utiliza um motor sem escovas extraído de um disco rígido (HDD), capaz de atingir até 10.000 RPM. A estrutura do *Spin Coater* foi modelada utilizando o software Fusion360 e impressa em 3D com filamento de PLA. A montagem da estrutura consiste em cinco peças principais: as estruturas inferior e superior, o suporte do mostrador digital, o mandril e a tampa. Para a câmara do *Spin Coater*, foi utilizado um segmento de tubo PVC de 100 mm de diâmetro, facilitando futuras substituições sem a necessidade de novas impressões 3D.

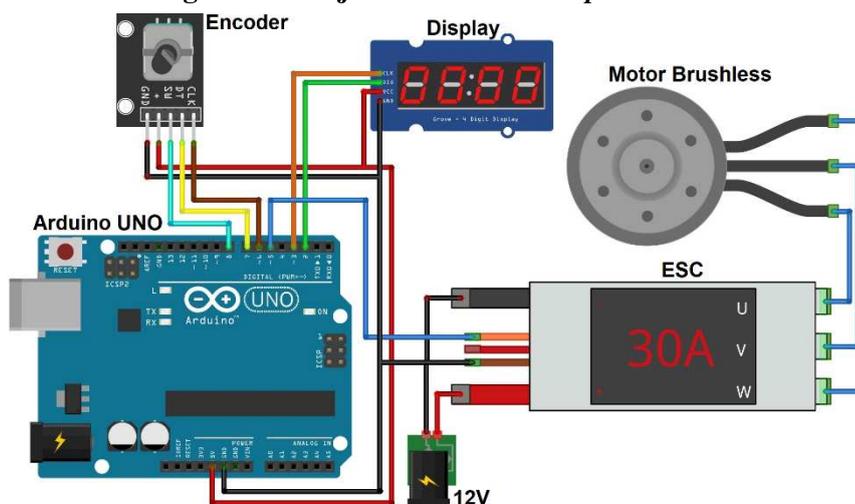
**Figura 7 – *Spin Coater*.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

A Figura 8 mostra o sistema de controle do *Spin Coater* composto por um Arduino UNO, um controlador de velocidade eletrônico (ESC), um encoder rotativo KY-040 e um mostrador digital de 7 segmentos TM1637. O encoder rotativo permite ajustes finos na velocidade de rotação, enquanto o display TM1637 proporciona feedback visual em tempo real. O código para controlar o sistema foi desenvolvido em C++ e utiliza as bibliotecas ClickEncoder e TM1637.

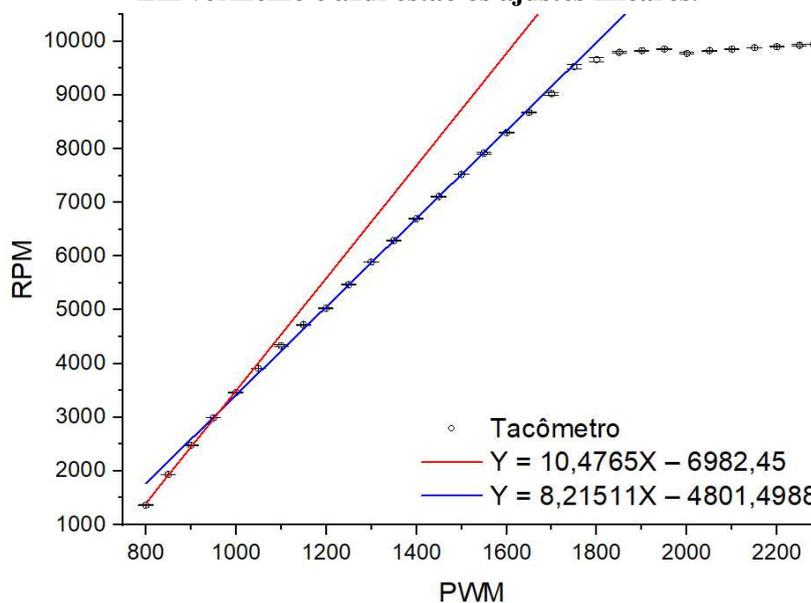
**Figura 8 – Projeto Eletrônico do Spin Coater.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

A calibração do *Spin Coater* foi realizada para garantir que o display fornecesse valores de RPM durante o uso. Utilizando um Tacômetro Laser Extech 461920, 4 medidas foram realizadas para cada um dos diferentes valores de modulação por largura de pulso (PWM), variando de 800 a 2.250 em incrementos de 50. Apesar da operação teoricamente linear do ESC e do motor, foram aplicados dois ajustes lineares para garantir maior exatidão até 10.000 RPM, velocidade máxima de rotação do Spin Coater (Figura 9): um para rotações de até 3.500 RPM (vermelho) e outro para rotações acima de 3.5000 RPM (azul). Este processo de calibração visa agregar reprodutibilidade ao processo de produção dos filmes.

**Figura 9 – RPM por variação de sinal PWM. Em preto estão as medidas feito com o tacômetro. Em vermelho e azul estão os ajustes lineares.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

Em caso de necessidade de substituição, componentes eletrônicos e mecânicos podem ser facilmente trocados por peças similares. Todos os dados envolvidos na produção do *Spin Coater*, bem como os modelos em 3D para serem impressão, estão disponíveis no manual do equipamento (Anexo A).

### 3.2 Produção dos Filmes Finos

Para encontrar o melhor processo de fabricação dos filmes finos diversas formulações foram testadas, variando os materiais, a concentração da solução e o método de produção. Os substratos de vidro foram limpos com detergente, álcool isopropílico e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e a secagem foi feita na Estufa de Esterilização e Secagem Digital (My Labor) a 110 °C por 30 minutos. Como o *Spin Coating* é indicado para soluções voláteis, as técnicas de *Drop Casting* e *Bar Coating* foram consideradas como métodos alternativos, principalmente para as soluções que não evaporam com facilidade. Para formulações envolvendo pesagem de reagentes químicos foi utilizada uma balança analítica Shimadzu AUW 220D, com resolução de 0,01 mg.

Para os processos que utilizaram o *Spin Coater*, os substratos limpos foram fixados no mandril com fita dupla face para garantir sua imobilidade durante a rotação. As soluções foram aplicadas uniformemente sobre o substrato, cobrindo toda a superfície. Diferentes velocidades de rotação foram testadas: 600, 900, 1.200, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000 e 4.500 RPM. Estas velocidades foram escolhidas pois a espessura do filme resultante é inversamente proporcional à velocidade de rotação e diretamente proporcional à concentração da solução. Assim, ao variar a velocidade e a concentração, é possível controlar a espessura dos filmes produzidos.

A técnica de *drop casting* envolveu a deposição de uma quantidade controlada de solução diretamente sobre o substrato previamente limpo. A solução foi então deixada secar naturalmente, isolada do ambiente externo em um dessecador de vidro com sílica para evitar contaminações. Já a técnica de *bar coating* envolveu a aplicação da solução sobre o substrato limpo utilizando o bastão de vidro. A solução é espalhada enquanto a barra é movida sobre a superfície do substrato. Os processos de fabricação estão sumarizados na Tabela 2 a seguir:

**Tabela 1 – Processos de fabricação de filmes finos. A coluna Material é o material alvo do filme. Em formulação estão os materiais e o solvente utilizado. A concentração em gramas por litro de cada material. E, por último, o método de fabricação do filme.**

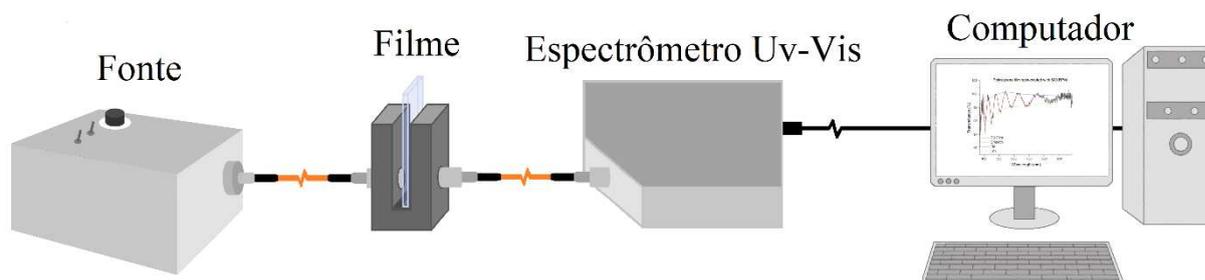
Material	Formulação	Concentração (g/L)	Método
PVA	PVA + Água Deionizada	100	Drop Casting
PVA	PVA + Água Deionizada	200	Drop Casting
PVA	PVA + Água Deionizada	300	Drop Casting
PMMA	PMMA + Acetona	10	<i>Spin Coating</i>
PMMA	PMMA + Acetona	30	<i>Spin Coating</i>
PMMA	PMMA + Acetona	50	<i>Spin Coating</i>
PMMA	PMMA + Acetona	25	Bar Coating
PMMA (POF)	PMMA (POF) + Acetona	30	<i>Spin Coating</i>
PS	Poliestireno + Tolueno	30	<i>Spin Coating</i>
PS	Poliestireno + Tolueno	60	<i>Spin Coating</i>
PS	Poliestireno + Tolueno	90	<i>Spin Coating</i>
PS	Poliestireno + Tolueno	120	<i>Spin Coating</i>
PS	Poliestireno + Tolueno	60	Bar Coating
PMMA + PS	PMMA + Acetona / Poliestireno + Tolueno	30 (PMMA) / 60 (PS)	<i>Spin Coating</i>
PMMA + PS	PMMA + Acetona / Poliestireno + Tolueno	50 (PMMA) / 60 (PS)	<i>Spin Coating</i>
PMMA + PS	PMMA + Acetona / Poliestireno + Tolueno	50 (PMMA) / 90 (PS)	<i>Spin Coating</i>
PMMA + PS	PMMA + Acetona / Poliestireno + Tolueno	50 (PMMA) / 120 (PS)	<i>Spin Coating</i>
PMMA + PS	PMMA + Acetona / Poliestireno + Tolueno	60 (PMMA) / 120 (PS)	<i>Spin Coating</i>
PVA + TiO <sub>2</sub> Rutilo	PVA + Água Deionizada + TiO <sub>2</sub> Rutilo	100 (PVA) / 25 (TiO <sub>2</sub> )	Drop Casting
PVA + TiO <sub>2</sub> Rutilo	PVA + Água Deionizada + TiO <sub>2</sub> Rutilo	100 (PVA) / 50 (TiO <sub>2</sub> )	Drop Casting
PVA + TiO <sub>2</sub> Rutilo	PVA + Água Deionizada + TiO <sub>2</sub> Rutilo	100 (PVA) / 100 (TiO <sub>2</sub> )	Drop Casting
PVA + TiO <sub>2</sub> Rutilo	PVA + Água Deionizada + TiO <sub>2</sub> Rutilo	100 (PVA) / 150 (TiO <sub>2</sub> )	Drop Casting
PVA + TiO <sub>2</sub> Rutilo	PVA + Água Deionizada + TiO <sub>2</sub> Rutilo	100 (PVA) / 200 (TiO <sub>2</sub> )	Drop Casting
PMMA + Corante	PMMA + Acetona + Corante	50	<i>Spin Coating</i>
PS + Corante	Poliestireno + Tolueno + Corante	90	<i>Spin Coating</i>

**Fonte: Autoria própria (2024).**

### 3.3 Caracterização ótica dos filmes

Para a caracterização dos filmes finos, foi utilizado o método de Swanepoel. Os espectros de transmissão dos filmes foram obtidos conforme a montagem ilustrada na Figura 10. A luz de uma fonte de banda larga (Apêndice B) foi guiada até o suporte para cubetas, modelo CUV-ALL-UV (Ocean Optics) por meio de uma fibra ótica com núcleo de 200 µm de diâmetro, modelo P200-2-UV-VIS da Ocean Optics. Uma segunda fibra ótica, também com núcleo de 200 µm de diâmetro, foi utilizada para capturar a luz transmitida pelos filmes e guiá-la até o espectrômetro UV/VIS Ocean Optics HR4000. As medidas foram feitas em temperatura ambiente de 19°C.

**Figura 10 – Visão geral da metodologia utilizada da medição dos espectros de transmissão e absorção.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

O suporte para cubetas foi adaptado de modo que os filmes fossem posicionados perpendicularmente ao feixe óptico incidente em todos os espectros coletados, mantendo constante a região do filme analisada.

A partir dos espectros de transmissão, determinou-se o índice de refração e a espessura dos filmes pelo método de Swanepoel. Esse cálculo utilizou os valores de transmitância nos mínimos e máximos adjacentes do espectro, permitindo a obtenção da espessura em nanômetros e do índice de refração em função do comprimento de onda, equivalente à curva de dispersão do filme.

### **3.4 Funcionalização dos Filmes com Nanopartículas de Ouro**

A funcionalização dos filmes finos de poliestireno com nanopartículas de ouro (AuNPs) foi proposta para aumentar a sensibilidade, seletividade ou especificidade na detecção de glifosato. As AuNPs são escolhidas devido às suas propriedades óticas únicas, particularmente a ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR), que pode ser explorada para detectar pequenas mudanças no ambiente químico ao redor das partículas.

A síntese das nanopartículas de ouro foi baseada na metodologia descrita por ZHENG (2013), utilizando o método *bottom-up* por via química. O procedimento envolveu a adição de 8,3  $\mu\text{L}$  da solução aquosa de ácido tetracloroáurico trihidratado, em uma concentração de 1,4 mM, em 25 mL de água deionizada. A mistura foi agitada a aproximadamente 600 rpm no agitador magnético Kasvi modelo K40-1810H por 5 minutos à temperatura ambiente (aproximadamente 19 °C). Em seguida, 250  $\mu\text{L}$  de uma solução de cloridrato de cisteamina a 0,213 M foram adicionadas, mantendo a agitação (600 rpm) por 20 minutos, enquanto a temperatura foi aumentada para cerca de 50 °C. Posteriormente, foram incorporados 12,5  $\mu\text{L}$  de

uma solução de borohidreto de sódio recém-preparada a 10 mM. A mistura continuou em agitação com a temperatura ajustada para 60 °C por mais 2 minutos, até que a solução adquirisse uma coloração avermelhada e homogênea, indicando a formação das nanopartículas de ouro. As massas dos reagentes sólidos foram obtidas pela balança analítica Shimadzu AUW 220D, com resolução de 0,01 mg.

A clorohidrato de cisteamina foi utilizada para funcionalizar as AuNPs devido às suas características químicas. Sua molécula possui um grupo tiol (-SH) que se liga fortemente à superfície do ouro, e um grupo amina (-NH<sub>2</sub>) capaz de interagir com as moléculas de glifosato (ZHENG, 2013). O borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) atua na redução química dos íons Au<sup>3+</sup> da solução aquosa. A oxirredução, ocorrendo sob agitação, converte os íons de ouro em Au<sup>0</sup> (metálico).

Os espectros de absorção por espectroscopia UV-Vis das AuNps foram coletados com o intuito de controlar a reprodutibilidade da síntese de nanopartículas.

Os filmes de poliestireno, previamente preparados, foram parcialmente submersos na solução contendo as nanopartículas de ouro por um período de 30 segundos. Este breve período de imersão foi suficiente para permitir a adsorção das nanopartículas na superfície dos filmes de poliestireno. Após a imersão, os filmes foram cuidadosamente retirados da solução e colocados horizontalmente na dessecadora de vidro com sílica, onde permaneceram por um dia. O processo de secagem garante a adesão das nanopartículas de ouro ao poliestireno.

### 3.5 Sensoriamento de Glifosato

Para testar a funcionalidade dos filmes, soluções de glifosato foram preparadas com concentrações de 0,4 µM, 4 µM, 40 µM, 400 µM e 4 mM. Esta variação permite avaliar a resposta do sensor a diferentes níveis de contaminação. As mudanças no espectro de absorção UV-Vis são monitoradas antes e depois da exposição do filme fino funcionalizado com AuNPs ao glifosato, permitindo a correlação das mudanças espectrais com a concentração do herbicida. Este procedimento ajuda a determinar a resposta do sensor e a desenvolver uma curva de calibração.

Os filmes finos de poliestireno funcionalizado com AuNps foram submersos nas soluções com herbicida por um tempo predeterminado para permitir a interação entre as AuNPs e as moléculas de glifosato. A interação eletrostática entre as AuNPs funcionalizadas e o glifosato resulta em mudanças na ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) das AuNPs,

que podem ser detectadas por meio de espectroscopia UV-Vis. Este método de detecção é baseado na observação de mudanças no espectro de absorção dos filmes.

Os espectros de extinção foram medidos antes e depois da exposição, utilizando o ar como referência, permitindo a identificação de alterações específicas causadas pela presença do glifosato. Essas mudanças são correlacionadas com a concentração de glifosato na solução, proporcionando uma medida quantitativa da contaminação. A análise dos dados espectroscópicos envolve a identificação de picos de absorção específicos e a comparação das intensidades desses picos.

### **3.6 Caracterização da Resposta do Sensor**

Neste estudo, a resposta do sensor para cada uma das concentrações que variaram de 0,4  $\mu\text{M}$  a 4 mM foi avaliada. Essas medições permitem construir uma curva de calibração, na qual as variações no espectro de extinção dos filmes foram registradas em função das diferentes concentrações do herbicida.

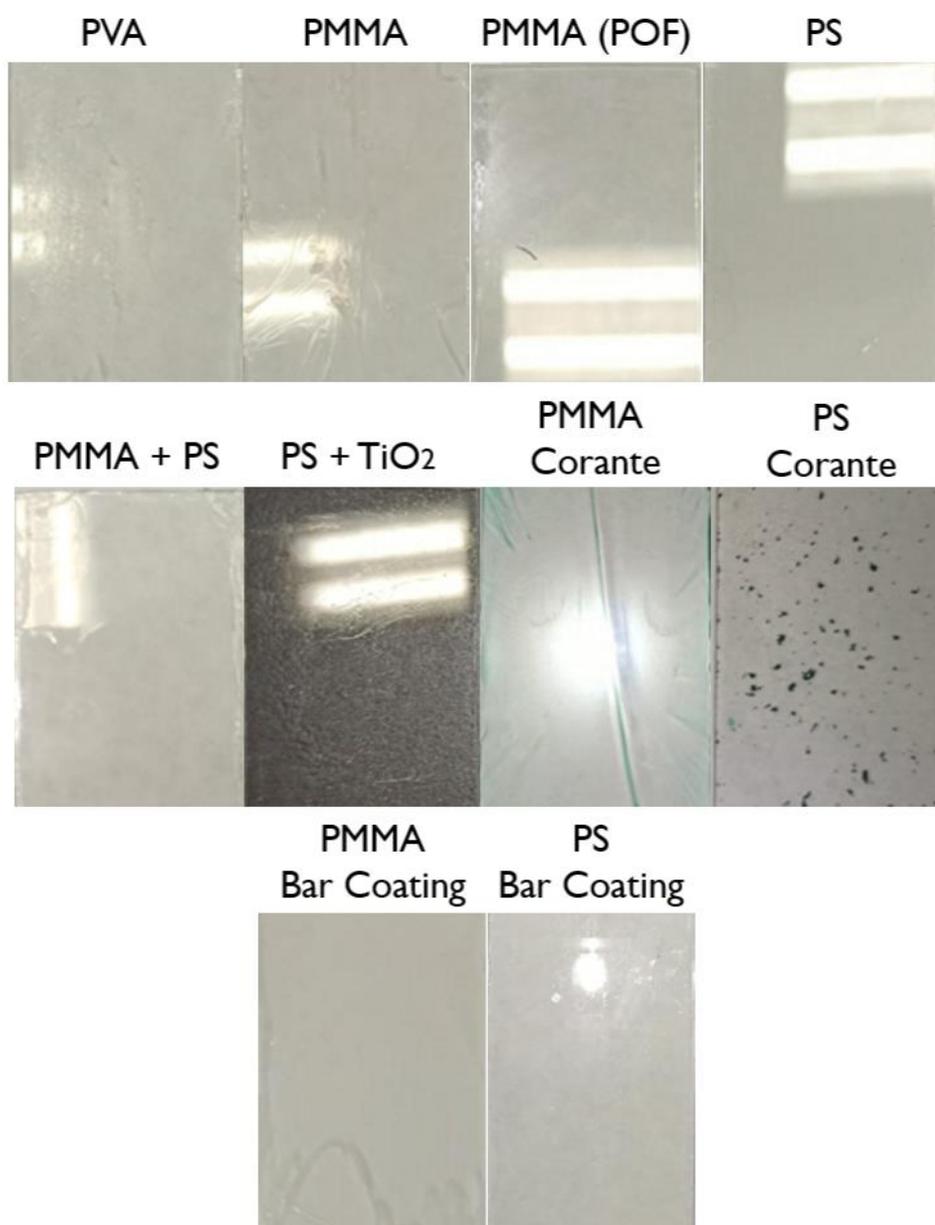
O parâmetro escolhido para a monitoração foi a variação da transmitância no comprimento de onda em 650 nm, um efeito esperado devido à interação entre as nanopartículas de ouro (AuNPs) e o glifosato (BOMBARDI, 2024). O aumento da absorção nessa região é uma indicação direta da presença do herbicida e oferece um método eficaz para avaliar o desempenho do sensor. A construção da curva de calibração mostra uma relação entre as concentrações de glifosato e as mudanças no espectro de extinção, indicando que o sistema é eficaz para sensoriar o herbicida em uma ampla faixa de concentrações. Utilizando a derivada da curva de calibração, que reflete a sensibilidade local do método ( $S_0$ ), juntamente com o desvio padrão dos resíduos ( $S_{res}$ ), é possível calcular o limite de detecção (LOD) com a equação (10) e, conseqüentemente, avaliar a eficácia do sensor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise da produção dos filmes finos

A Figura 11 apresenta uma série de filmes produzidos a partir de diferentes materiais e métodos de deposição descritos na Tabela 2, oferecendo uma base para uma análise comparativa das características superficiais de cada um. Para algumas imagens, o reflexo da iluminação ambiente é mostrado para evidenciar as características superficiais dos filmes.

Figura 11 – Filmes produzidos através das formulações e métodos descritos na Tabela 2



Fonte: Autoria própria (2024).

O filme de PVA (álcool polivinílico) apresenta uma superfície com algumas irregularidades visíveis, possivelmente decorrentes do processo de secagem de *drop casting*, que pode ter gerado rugosidades. Já o filme de PMMA (polimetilmetacrilato) exibe uma superfície com irregularidades geradas pela rotação do *spin coater*, sugerindo que a combinação da técnica de deposição com as propriedades do solvente resultou em uma secagem desigual, comprometendo a qualidade final do filme mesmo em concentrações mais baixas do soluto. Esse problema pode ser mitigado reduzindo ainda mais a concentração de PMMA em acetona; no entanto, essa alteração compromete o controle da espessura dos filmes. No caso do PMMA derivado de fibras óticas plásticas (POF), observa-se uma superfície com menos irregularidades; porém, a grande quantidade de fibra necessária para a produção do filme torna essa opção menos atraente. Por outro lado, o filme de PS (Poliestireno) destaca-se pela superfície visivelmente mais uniforme e homogênea, indicando que a combinação da técnica de *spin coater* e a concentração do material são adequadas para produzir um filme de boa qualidade. O filme com bicamada de PMMA e PS resultou em uma superfície relativamente uniforme, mas com algumas áreas de irregularidade, o que pode ser atribuído à combinação dos dois polímeros. No filme que combina poliestireno com dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), a superfície apresenta formações de aglomerados de TiO<sub>2</sub>, que contribuíram para a heterogeneidade do filme. O filme de PMMA com adição de corante, com intuito de controlar seu índice de refração, também apresenta irregularidades. O filme de PS com corante exibe áreas com acúmulo de corante, indicando uma má solubilidade de corante em tolueno resultando na distribuição desigual do corante no material base. Os filmes de PMMA produzidos por *bar coating* apresentam superfícies mais homogêneas em comparação aos obtidos por *spin coating*, embora ainda seja possível observar algumas irregularidades. Por fim, os filmes de PS produzidos por *bar coating* mostraram pouco ganho de qualidade superficial em relação aos produzidos por *spin coating*, indicando que a mudança no método de deposição não trouxe melhorias significativas para esse material.

Tanto a escolha do material quanto o método de deposição influenciam diretamente a qualidade superficial dos filmes. De acordo com Sahu (2009), a concentração da solução também influencia significativamente as propriedades finais dos filmes finos, afetando tanto a espessura quanto a uniformidade. Assim, a produção por *spin coating* com concentração de 60 g/L de PS mostrou-se mais adequada para produzir filmes. O resultado é uma superfície visivelmente de melhor qualidade que os demais filmes, caracterizada por sua uniformidade e ausência de irregularidades. Essa concentração de PS também apresentou maior variabilidade dos espectros de transmitância em diferentes rotações do *spin coater*, possibilitando maior controle na espessura do filme durante o processo de *spin coating*.

## 4.2 Produção de filmes finos de poliestireno

Para compreender melhor as propriedades óticas dos filmes de poliestireno produzidos pelo método de *Spin Coating*, foi realizada uma análise do espectro de transmissão desses filmes. A transmissão ótica fornece informações sobre a uniformidade e a qualidade do filme, bem como sobre a interação do material com a luz em diferentes comprimentos de onda. A análise e caracterização das propriedades dos filmes produzidos é fundamental para garantir a reprodutibilidade dos sensores desenvolvidos.

### 4.2.1 Análise dos espectros dos filmes finos de poliestireno

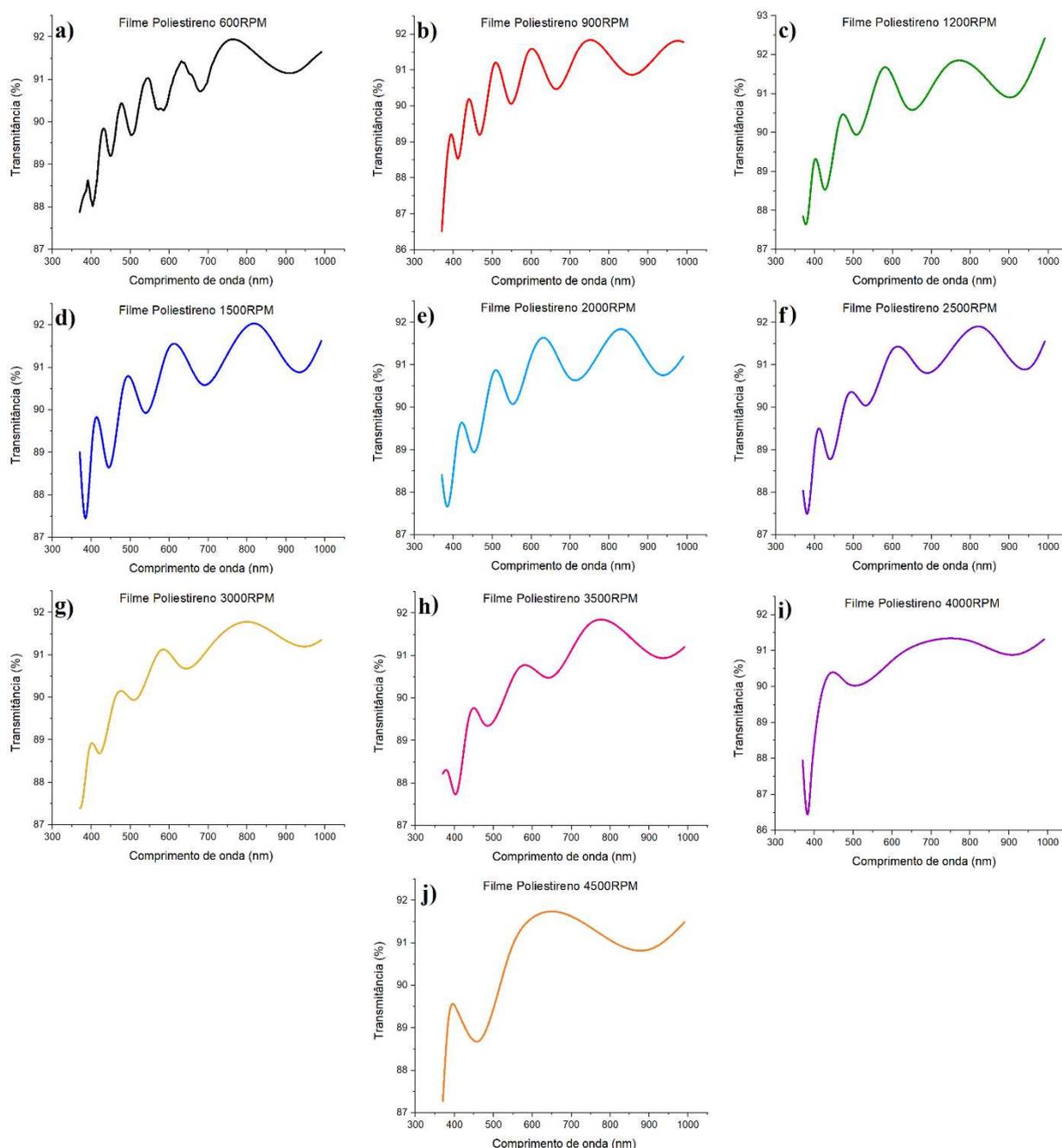
O intervalo espectral estudado na caracterização dos filmes foi de 370 a 990 nm. Para analisar a variação das propriedades dos filmes de acordo com a rotação do *spin coater*, foi fixada a concentração da solução de poliestireno em tolueno de 60 g/L, variando apenas a velocidade de rotação do *spin coater* de 600 a 4500 RPM. Essa abordagem permite investigar a relação entre a rotação e a espessura do filme, bem como outras propriedades óticas. Os espectros de transmissão da figura 12 foram analisados através do *software Origin 2024 Learning Edition*.

As características dos espectros da Figura 12 são diretamente influenciadas pelo aumento da rotação durante o processo de *spin coating*, refletindo a relação entre a velocidade de rotação e as propriedades finais dos filmes. Quando utilizadas rotações mais baixas, próximas de 600 RPM, como mostrado na Figura 12 (a), os espectros de transmissão mostraram uma modulação pronunciada, com maior número de franjas de interferência. Essas franjas indicam a presença de um filme no qual a interferência da luz refletida (ou transmitida) entre as superfícies do filme e do substrato é observada. Conforme a rotação aumenta as franjas de interferência ainda estão presentes, mas em menor número e com visibilidade reduzida, o que está associado com a diminuição da espessura dos filmes produzidos.

Ao alcançar rotações acima de 4000 RPM, ilustradas nas Figuras 12 (i) e (j), a modulação nos espectros de transmissão é bastante reduzida. Estudos, como os de Sahu (2009), confirmam que velocidades de rotação mais elevadas intensificam a força centrípeta resultante, promovendo uma maior distribuição da solução de poliestireno sobre a superfície, resultando em filmes mais finos. Esse comportamento indica que o filme é tão fino que as franjas de

interferência são pouco perceptíveis na faixa espectral observada. O resultado é um espectro dominado pelas propriedades óticas do substrato.

**Figura 12 – Espectros de transmissão dos filmes de poliestireno (60g/L). Os gráficos apresentam os filmes produzidos com as rotações: a) 600 RPM; b) 900 RPM; c) 1200 RPM; d) 1500 RPM; e) 2000 RPM; f) 2500 RPM; g) 3000 RPM; h) 3500 RPM; i) 4000 RPM; j) 4500 RPM.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

Todos os espectros presentes na Figura 12 foram renormalizados, esse processo foi realizado para adequar as transmitâncias ao método de Swanepoel. Essa adequação se deve à

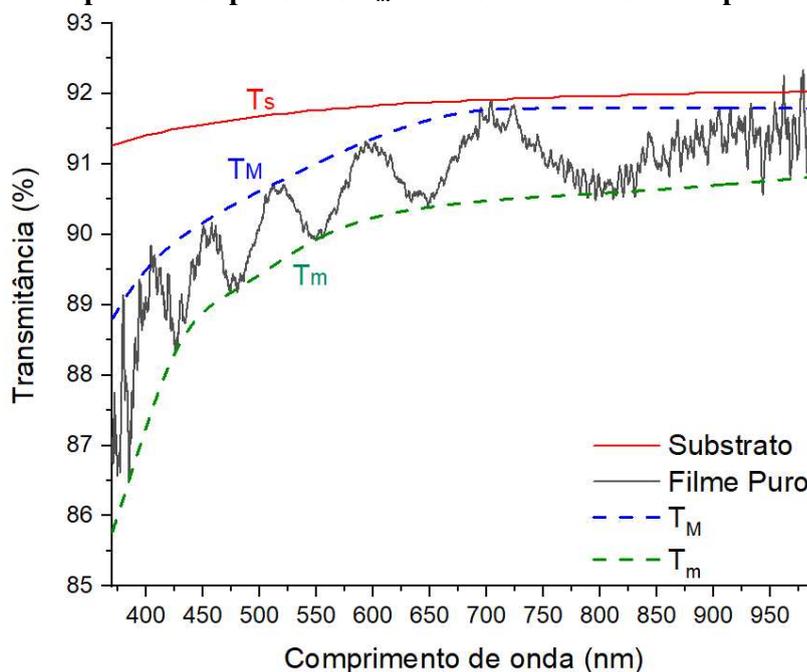
propriedade do substrato utilizado, que possui maior absorção em comprimentos de onda próximos ao infravermelho. Como o espectro do filme, tendo como referência para o espectrômetro o ar, é afetado pelo espectro do substrato, e o método de Swanepoel utiliza a transmitância do substrato ( $T_s$ ) como parâmetro para o cálculo das características do filme, não é possível fazer a caracterização dos filmes simplesmente utilizando o espectro do filme com o substrato como referencial. Nesse caso, a transmitância do substrato seria removida do espectro resultante para o filme, o que prejudicaria os cálculos e impediria uma análise precisa das propriedades óticas do filme. Sendo assim, o espectro de transmissão do filme foi obtido utilizando o ar como referencial. Em seguida, o espectro foi normalizado em relação ao espectro do substrato, eliminando possíveis interferências causadas pela presença do material de suporte. Finalmente, uma renormalização foi feita utilizando a transmitância do substrato ( $T_s$ ) obtido a partir do banco de dados (refractiveindex.info, 2015) com o vidro "*Soda lime glass*" na página "*Vogt et al. 2016: 10 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*". Após essas etapas, o filme apresentou um espectro de transmissão (Figura 12) adequado para aplicação do método de Swanepoel, permitindo a determinação dos parâmetros óticos com maior confiabilidade.

#### 4.2.2 Aplicação do Método de Swanepoel

Para a análise quantitativa das espessuras dos filmes, foi aplicado o método de Swanepoel se que baseia na interferência das ondas de luz transmitidas e refletidas pelo filme, nas interfaces ar-filme e filme-substrato. Considerando que os filmes produzidos se caracterizam como filmes de absorção fraca, a equação (4) do método de Swanepoel foi utilizada pois é a indicada para filmes com essa característica. Isso implica que iremos considerar somente os pontos de mínimo ( $T_m$ ) nos cálculos de espessura ( $t$ ) e índice de refração ( $n$ ). Nesta seção, os resultados apresentados serão detalhados para o filme produzido a 600 RPM, embora a análise tenha sido feita para todos os filmes, variando de 600 a 4500 RPM. Os valores de espessura e índice de refração foram realizados com auxílio de planilhas de cálculo.

Como o método de Swanepoel utiliza a transmitância do substrato para calcular as propriedades do filme, todas as análises realizadas com esse método utilizaram o ar como referência para o espectrômetro. A Figura 13 apresenta o espectro de transmissão em função do comprimento de onda, do substrato ( $T_s$ ) e dos envelopamentos superior ( $T_M$ ) e inferior ( $T_m$ ) do filme de poliestireno à 600 RPM realizados pelo *software Origin 2024 Learning Edition*.

**Figura 13 – Espectro de transmissão do filme puro de poliestireno produzido à 600 RPM utilizando o ar como referência. Sendo  $T_s$  a transmitância do substrato,  $T_M$  a transmitância do envelopamento superior e o  $T_m$  a transmitância do envelopamento inferior.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

Na figura 13 é possível ver que o espectro de transmissão do substrato apresenta influência na transmissão do sistema como um todo.

Utilizando as eq. (3), (4) e (6) do método de Swanepoel, podemos calcular o índice de refração dos filmes. Os pontos de transmitância mínima ( $T_m$ ) do espectro do filme de poliestireno a 600 RPM foram determinados. A Tabela 3 apresenta os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dos valores de mínimo, os valores de transmitância do filme ( $T$  %), transmitância mínima ( $T_m$  %), transmitância do substrato ( $T_s$  %), parâmetro  $N$  e os índices de refração ( $n$ ).

**Tabela 2 – Análise das características óticas do filme puro de poliestireno, produzido à 600 RPM, pelo método de Swanepoel.**

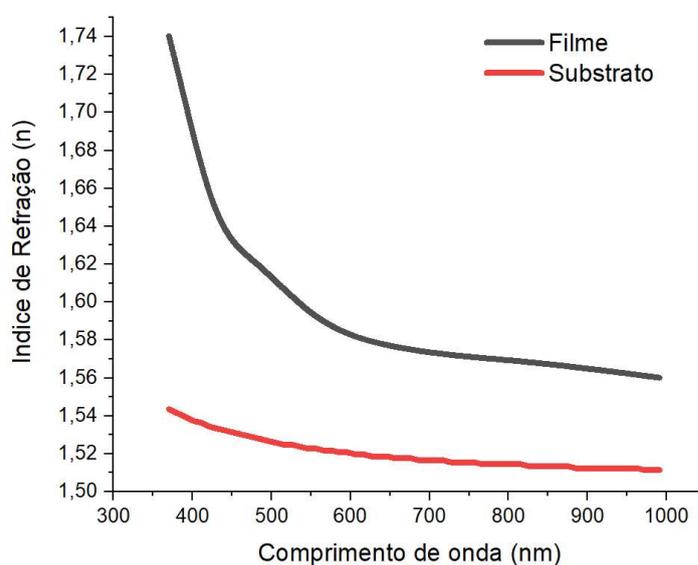
Transmissão Mínima ( $T_m$ )					
$\lambda$ (nm)	$T$ (%)	$T_m$ (%)	$T_s$ (%)	$N$	$n$
384,6	86,5	86,5	91,3	1,88	1,72
427,1	88,4	88,4	91,5	1,79	1,65
479,5	89,3	89,2	91,6	1,76	1,62
552,9	90,0	89,9	91,8	1,73	1,59
646,2	90,5	90,4	91,9	1,71	1,58
804,6	90,6	90,6	91,8	1,70	1,57

**Fonte: Autoria própria (2024).**

Esses dados mostram como a transmitância e o índice de refração variam com o comprimento de onda. Para o comprimento de onda de 385 nm, a transmitância mínima é de 86,5%, enquanto a transmissão do substrato é de 91,3%, resultando em um índice de refração de 1,72. Conforme são analisados pontos de mínimo sucessivos para comprimentos de onda maiores, observa-se uma tendência de diminuição nos valores de  $N$  e  $n$ . Ao traçar o gráfico (Figura 14) considerando todo o espectro de transmitância mínima ( $T_m \%$ ), é possível observar a curva de dispersão do filme em diferentes comprimentos de onda. Na mesma figura é mostrada a curva de dispersão do substrato, calculada a partir da eq. (3) e dos dados de transmitância  $T_S$  da figura 13.

O índice de refração do filme, calculado pelo método de Swanepoel, de 1,5846 em  $\lambda = 589$  nm pode ser comparado com o índice de refração de  $1,5800 \pm 0,0004$  obtido experimentalmente no Refratômetro ABBE ATAGO DR-A1 (resolução de 0,0001) no mesmo comprimento de onda. Essa proximidade entre os valores indica que a renormalização empregada é apropriada e o método utilizado possui uma boa exatidão.

**Figura 14 – Em preto, o índice de refração do filme puro de poliestireno, produzido à 600 RPM, calculado através do método de Swanepoel. Em vermelho, o índice de refração do substrato.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

A Tabela 4 apresenta o cálculo da espessura do filme. Para isso foi utilizado os comprimentos de onda dos pontos de transmissão mínima adjacentes ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) e aplicado a equação (7) do método de Swanepoel. Além disso, foram calculados os desvios padrão de todas

as medidas de espessura possíveis, proporcionando uma estimativa da precisão das medições realizadas.

**Tabela 3 – Cálculo da espessura (t) do filme puro de poliestireno, produzido à 600 RPM, pelo método de Swanepoel.**

$\lambda_2 - \lambda_1$ (nm)	Espessura, $t$ (nm)
427 - 385	<b>838,14</b>
479 - 427	1029,98
553 - 479	1003,78
646 - 553	1132,79
646 - 805	1018,89
<b>tmédia</b>	<b>1004,72 ± 106,06 nm</b>

**Fonte: Autoria própria (2024).**

A espessura média calculada do filme de poliestireno a 600 RPM é de  $1005 \pm 106$  nm. Este valor foi obtido a partir dos cálculos individuais de espessura para cada par de comprimentos de onda. Observe que a medida destacada em itálico e negrito de 838 nm para a espessura difere dos demais valores calculados, o que pode ser justificado pela imprecisão na definição do primeiro ponto de mínimo devido ao ruído do sinal nessa região. Assim, caso seja desconsiderada a espessura calculada utilizando o primeiro ponto de mínimo, a espessura média calculada é de  $1046 \pm 59$  nm.

#### 4.2.3 Relação de espessura do filme e rotação do *Spin Coater*

Todos os filmes finos foram produzidos utilizando solução de poliestireno em tolueno com concentração de 60g/L. Isso garantiu que as variações observadas na espessura dos filmes fossem exclusivamente devido à mudança na rotação do *spin coater*. Na Tabela 5, para cada rotação, foram realizadas as análises dos espectros de transmissão. Os espectros permitiram a identificação dos pontos de mínimo, necessários para os cálculos do método de Swanepoel. A incerteza foi calculada pela medida de espessura de 3 filmes diferentes produzidos pela mesma rotação.

À medida que a rotação do *spin coater* aumenta, a espessura dos filmes diminuiu, conforme discutido anteriormente. Para rotações baixas, próximas a 600 RPM, a espessura inicial dos filmes é de aproximadamente  $1177 \pm 79$  nm. À medida que a rotação aumenta, a espessura do filme diminui significativamente, alcançando cerca de  $434 \pm 59$  nm em rotações próximas a

4500 RPM. Os resultados demonstram a dependência da rotação do *spin coater* para controlar a espessura dos filmes de poliestireno.

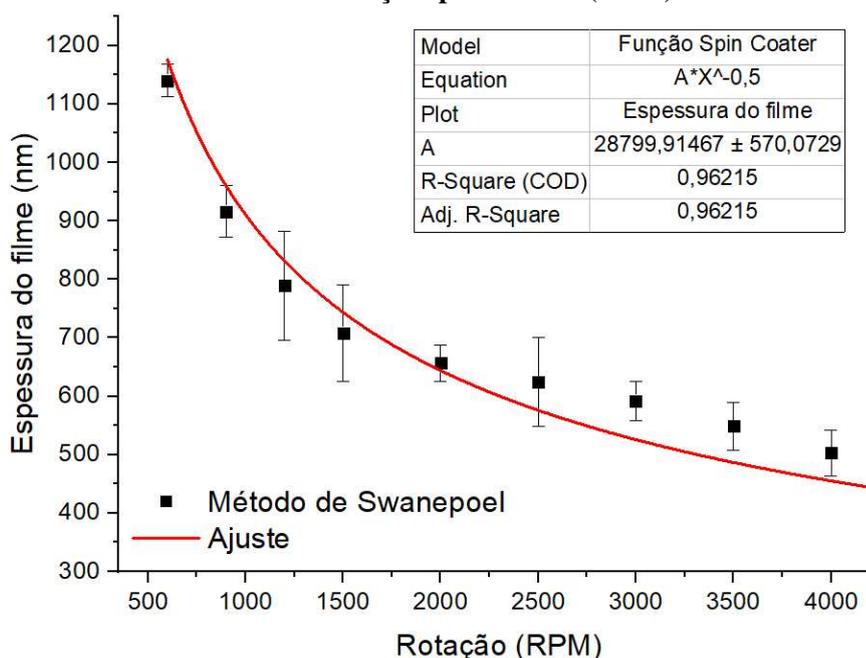
**Tabela 4 – Determinação da espessura, em nanômetros, do filme produzido por rotação do Spin Coater em rotações por minuto (RPM) pelo método de Swanepoel.**

RPM	Espessura t (nm)
4500	489 ± 67
4000	514 ± 39
3500	549 ± 41
3000	592 ± 33
2500	624 ± 76
2000	657 ± 31
1500	708 ± 82
1200	789 ± 93
900	916 ± 44
600	1140 ± 28

Fonte: Autoria própria (2024).

A figura 15 mostra o gráfico da espessura dos filmes de poliestireno em função da rotação do *Spin Coater*. Os pontos pretos representando os dados experimentais obtidos pelo método de Swanepoel. A linha vermelha representa o ajuste desses dados, proporcionando uma visualização clara da tendência observada.

**Figura 15 – Gráfico de espessura em nanômetro dos filmes produzidos por rotação do *Spin Coater* em rotações por minuto (RPM).**



Fonte: Autoria própria (2024).

A Figura 15 apresenta uma função de ajuste coerente com a equação (1) do spin coater, descrito pela equação  $y=A \cdot X^{-0,5}$ , onde  $y$  representa a espessura do filme em nanômetros e  $X$  é a velocidade angular do *Spin Coater*, relacionada pelas rotações por minuto (RPM). O ajuste foi realizado considerando os dados experimentais obtidos pelo método de Swanepoel.

Na Figura 15, é possível perceber um desvio mais pronunciado nas rotações acima de 3000 RPM nas medidas de espessura calculadas em relação ao ajuste obtido pela relação do *Spin Coater* descrita pela Equação (1). Um comportamento parecido é observado na Figura 9, onde a reta vermelha, que representa a curva programada no *Spin Coater*, começa a se afastar das medições reais feitas pelo tacômetro nessa mesma faixa de rotações. Isso sugere que, embora os cálculos de espessura do filme estejam coerentes, a curva programada para descrever o comportamento do *Spin Coater* pode ter interferido na produção dos filmes em rotações acima de 3000 RPM.

O coeficiente da equação ajustada foi determinado como  $a = 28800 \pm 570$ . O coeficiente de determinação ajustado ( $\text{Adj. } R^2$ ) foi calculado em 0,962, o que indica que o modelo de ajuste é altamente eficaz em descrever a relação entre a espessura do filme e a rotação do *Spin Coater*, explicando aproximadamente 96,2% da variabilidade dos dados. De forma similar, o coeficiente de determinação  $R^2$  (R-square COD) também apresentou um valor elevado de 0,962, o que reflete que uma proporção significativa da variabilidade na variável resposta  $y$  é explicada pelas variáveis independentes  $x$  no modelo. Em termos práticos, quanto maior o valor de  $R^2$ , maior é a capacidade do modelo de descrever a variabilidade dos dados experimentais, o que reforça a confiabilidade e precisão do ajuste realizado.

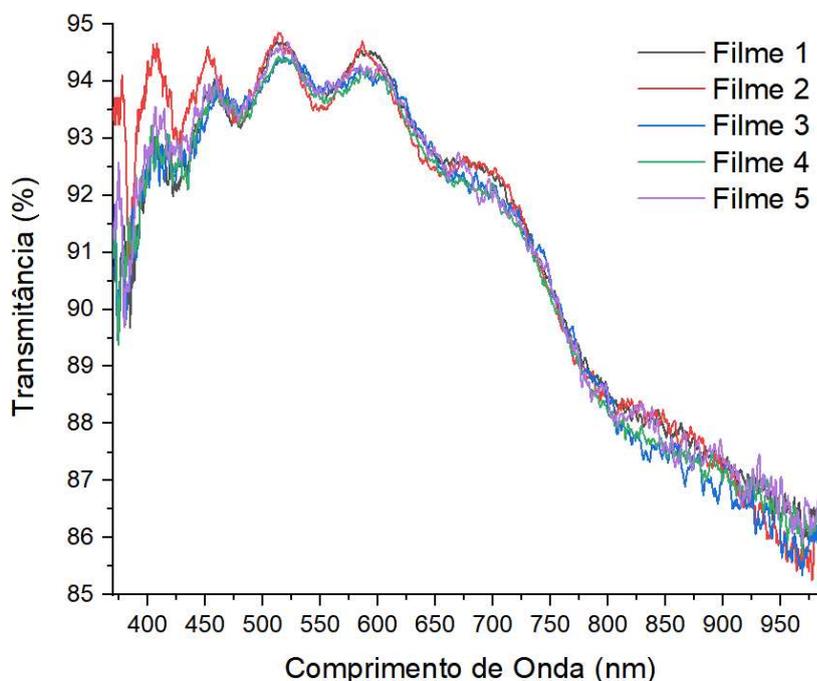
#### 4.2.4 Reprodutibilidade dos filmes de poliestireno

O estudo da reprodutibilidade é essencial para garantir a consistência e confiabilidade dos filmes produzidos pelo *spin coater*. Uma vez definidos e controlados os parâmetros de produção, como a concentração da solução, a velocidade de rotação no processo de *spin coating* e as condições de secagem, os espectros dos filmes produzidos em condições de reprodutibilidade são comparados. Essa análise tem como objetivo a produção de filmes com características óticas e estruturais semelhantes, fundamentais para comparações do desempenho do sensor em diferentes condições experimentais.

A Figura 16 demonstra que, ao estabelecer um protocolo de fabricação padronizado e mantendo constantes os parâmetros de deposição, a variabilidade entre os cinco filmes de poliestireno produzidos é minimizada, resultando em espectros de transmitância UV-Vis

similares. Essa semelhança entre os espectros indica boa reprodutibilidade no processo de produção dos filmes.

**Figura 16 – Reprodutibilidade dos filmes de poliestireno produzidos com solução de concentração 60g/L e rotação do spin coater de 600 RPM.**



**Fonte: A autoria própria (2024).**

A Tabela 6 apresenta as espessuras de cada filme, calculadas utilizando o método de Swanepoel, para validar a reprodutibilidade. O cálculo do desvio padrão de 27 nm, representando 2,5% da média 1078 nm, indica uma boa reprodutibilidade na produção dos filmes.

**Tabela 5 – Espessuras dos filmes produzidos a 600 RPM.**

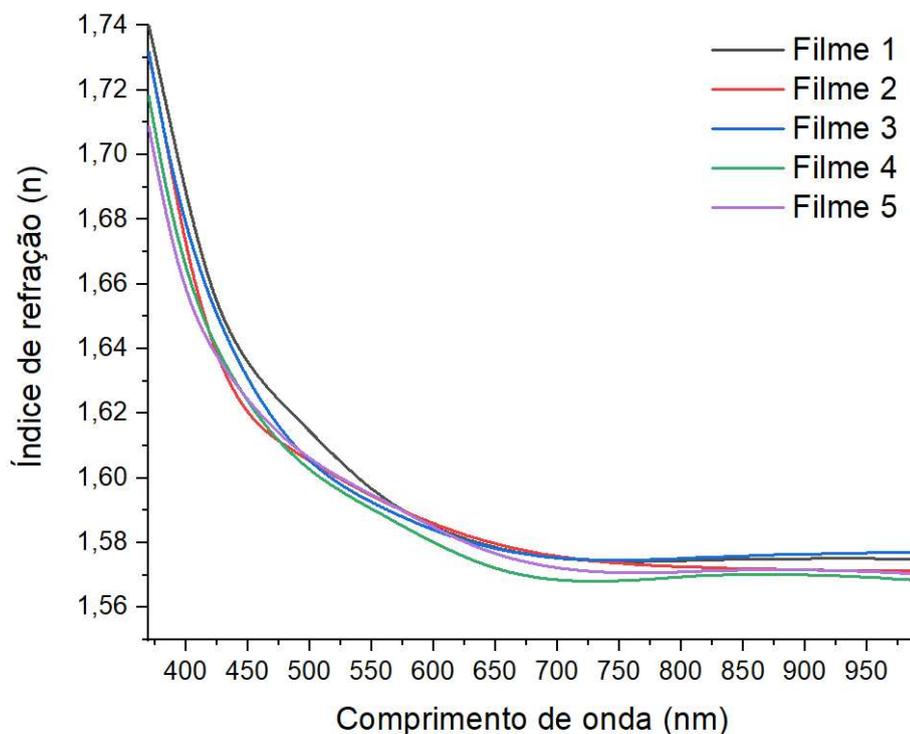
Filme	Espessura t (nm)
1	1092 ± 32
2	1112 ± 18
3	1046 ± 66
4	1057 ± 50
5	1085 ± 16

**Fonte: A autoria própria (2024).**

Para cada um dos cinco filmes, o índice de refração foi calculado, também através do método de Swanepoel, ao longo de uma faixa que vai de 370 nm a 990 nm, abrangendo desde a

região visível até o início do infravermelho próximo. A figura 17 apresenta que, apesar de pequenas diferenças entre os filmes, todos apresentam uma curva de dispersão semelhante.

**Figura 17 – Índice de refração de cada um dos cinco filmes produzidos em relação ao comprimento de onda.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

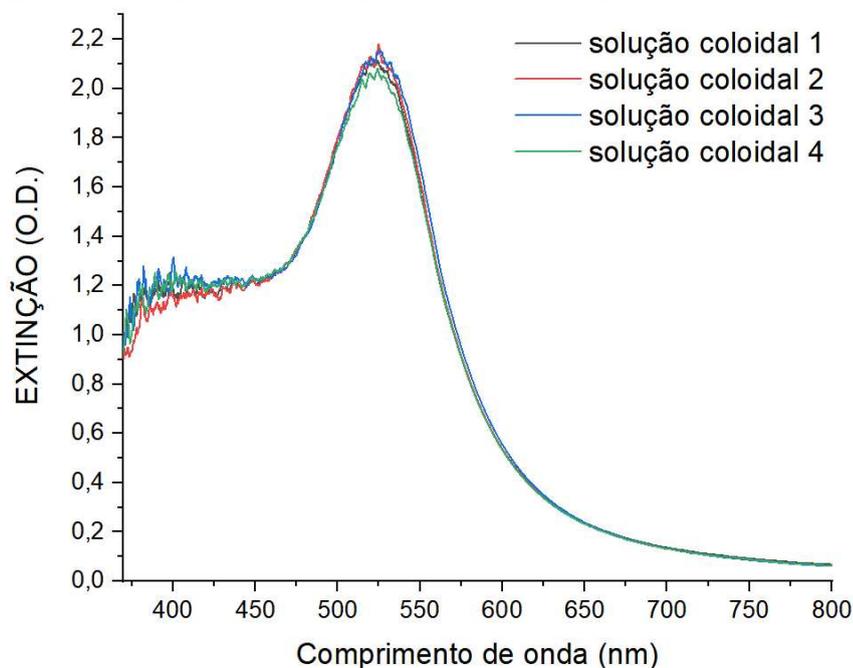
Esse tipo de comparação só é possível devido à reprodutibilidade dos filmes, que garante que as variações observadas nos resultados sejam atribuídas às condições experimentais e não a diferenças inerentes aos filmes. Além disso, a previsibilidade das propriedades dos filmes facilita a escalabilidade do processo, o que possibilita a produção em larga escala. A reprodutibilidade assegura que cada unidade produzida funcione de maneira consistente, atendendo à possíveis padrões de qualidade exigidos.

### **4.3 Síntese e caracterização das nanopartículas de ouro**

A síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) funcionalizadas com cisteamina foi realizada utilizando uma abordagem *bottom-up*, onde o borohidreto de sódio atuou como agente redutor. Para avaliar a consistência na produção dessas nanopartículas, foram preparadas quatro

soluções coloidais separadamente. A Figura 18 ilustra os espectros de absorção UV-Vis dessas soluções.

**Figura 18 – Espectro de extinção UV-Vis da solução coloidal de AuNPs**



**Fonte: A autoria própria (2024).**

Os resultados apresentam um pico de extinção em torno de 523 nm, que é típico das nanopartículas de ouro. A semelhança entre os espectros sugere que a síntese das nanopartículas foi reprodutiva, resultando em soluções coloidais com propriedades óticas semelhantes. Essa consistência não é apenas um indicador de que o processo de síntese foi bem-sucedido, mas também desempenha um papel importante na confiabilidade da funcionalização dos filmes de poliestireno. Além disso, a semelhança dos espectros das nanopartículas garante que o sensoriamento de glifosato em água seja reprodutível.

Ainda na Figura 18, o valor máximo do espectro de extinção das soluções coloidais de nanopartículas de ouro é de  $2,11 \pm 0,04$  no comprimento de onda de  $523,9 \pm 0,8$  nm está de acordo com a banda plasmon de nanoesferas de ouro (BHUSHAN, 2012). A cisteamina funciona também como surfactante para garantir a formação de uma camada em volta das nanopartículas de ouro que previne a agregação e favorece a interação com moléculas de glifosato.

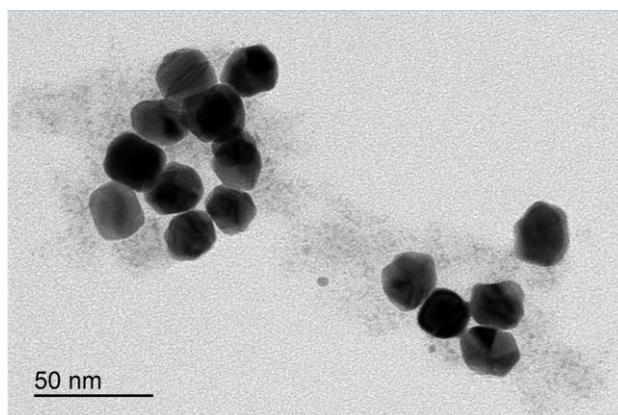
A equação (12) descrita por Haiss (2007) apresenta uma relação entre o espectro de absorção UV-Vis e o tamanho das nanoesferas de ouro em solução coloidal:

$$d = e \left( B_1 \frac{A_{spr}}{A_{450}} - B_2 \right) \quad (12)$$

De acordo com Haiss (2007), a absorvância no pico de ressonância do plasmon de superfície ( $A_{spr}$ ) e a absorvância a 450 nm ( $A_{450}$ ) possuem dependência com o logaritmo do diâmetro da nanopartícula com tamanho de 5 a 80 nm. Porém, a razão  $A_{spr}/A_{450}$  deve possuir as constantes teóricas  $B_1 = 3,55$  e  $B_2 = 3,11$  para adequar o cálculo do diâmetro da nanopartícula, em nanômetros. Assim, através da equação (12), utilizando os parâmetros teóricos  $B_1$  e  $B_2$  e os valores de  $A_{spr} = 2,11 \pm 0,04$  e  $A_{450} = 1,21 \pm 0,01$  presentes no espectro colhido, podemos calcular que a estimativa do diâmetro das nanopartículas produzidas é  $21,5 \pm 3,3$  nm.

A imagem 19, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando o equipamento JEOL JEM 1200 operando a 120 kV, confirma a forma esférica e o tamanho aproximado das nanopartículas de ouro. A análise quantitativa realizada com o software ImageJ revelou que o diâmetro médio das nanopartículas na imagem é de  $23,7 \pm 1,8$  nm, valor que está em concordância com as estimativas previamente calculadas a partir da Figura 18 e da equação (12).

**Figura 19 – Foto feita por microscopia eletrônica de transmissão da solução coloidal de nanopartículas de ouro com magnificação de 100kx.**



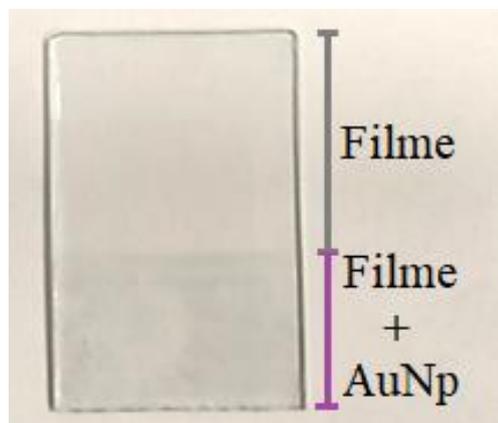
**Fonte: Autoria própria (2024).**

#### **4.4 Funcionalização dos filmes finos de poliestireno com AuNps**

Após a produção dos filmes, a funcionalização com AuNPs (Figura 20) foi realizada utilizando o método de imersão, onde as lâminas com filmes finos de PS foram submersas em uma solução coloidal de AuNPs por 30 segundos. Após a imersão, a superfície do substrato sem o filme de poliestireno foi limpa com álcool isopropílico, removendo o ouro depositado nessa área. Dessa forma, as nanopartículas de ouro permaneceram exclusivamente na superfície com o filme de poliestireno. Isso garante que as interações entre o analito e as AuNPs registradas pelo sistema sensor sejam referentes apenas à região com o filme de poliestireno. Então, os filmes

permaneceram posicionados horizontalmente na dessecadora de vidro por 4 horas para a secagem.

**Figura 20 – Foto do filme funcionalizado com AuNp**



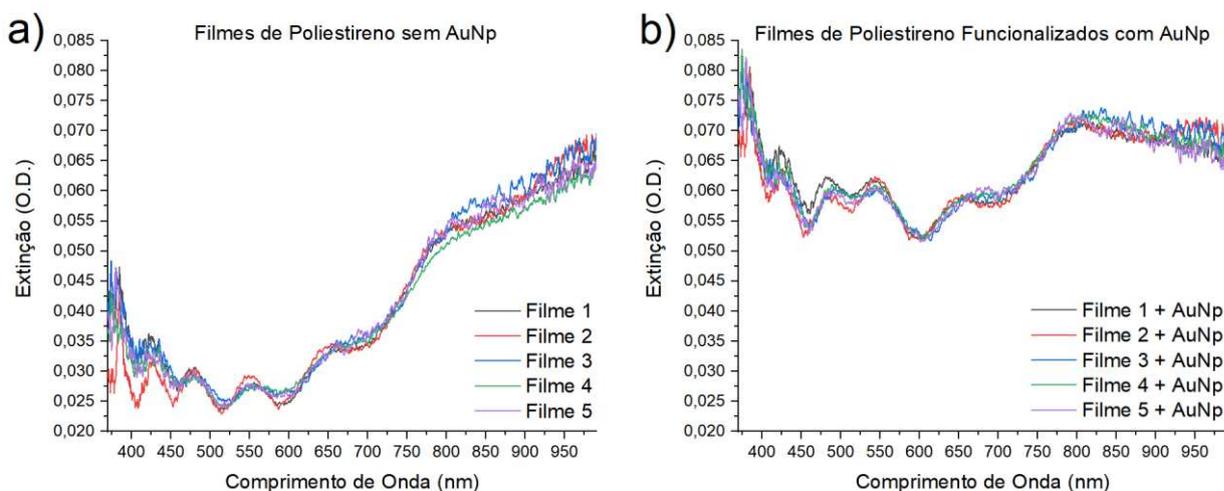
**Fonte: Autoria própria (2024).**

A interação entre o poliestireno e as nanopartículas de ouro (AuNPs) foi analisada por meio de espectroscopia UV-Vis. A Figura 21 mostra os espectros de extinção dos mesmos filmes de poliestireno antes (Figura 21a) e após (Figura 21b) a funcionalização com AuNPs, mantendo a escala em ambos os gráficos para facilitar a comparação.

Ao comparar as duas condições, observa-se um aumento geral na absorção de luz em praticamente todo o espectro. Destaca-se, em particular, um incremento específico na região correspondente ao comprimento de onda da banda de plasmon das nanopartículas esféricas de ouro, em torno de 523 nm. Esse aumento indica a incorporação das AuNPs ao filme. Na Figura 21a, são apresentados os espectros de extinção dos filmes de poliestireno sem a presença de nanopartículas de ouro (AuNPs), utilizando o ar como referência. Esses espectros correspondem aos filmes puros depositados sobre o substrato. Já na Figura 21b, os espectros foram deslocados verticalmente devido à incorporação das AuNPs ao filme de poliestireno.

É possível também avaliar a reprodutibilidade da funcionalização dos filmes com nanopartículas de ouro. Os cinco filmes de poliestireno previamente utilizados no teste de reprodutibilidade da produção dos filmes (Figura 16), foram submetidos ao processo de funcionalização com AuNp. A metodologia consistiu na aplicação do mesmo procedimento de funcionalização em cada um dos cinco filmes, com o intuito de verificar a reprodutibilidade do processo.

**Figura 21 – Em a) temos o espectro de extinção do filme pré funcionalização com AuNp. Em b) temos o espectro de extinção do filme pós funcionalização com AuNp.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

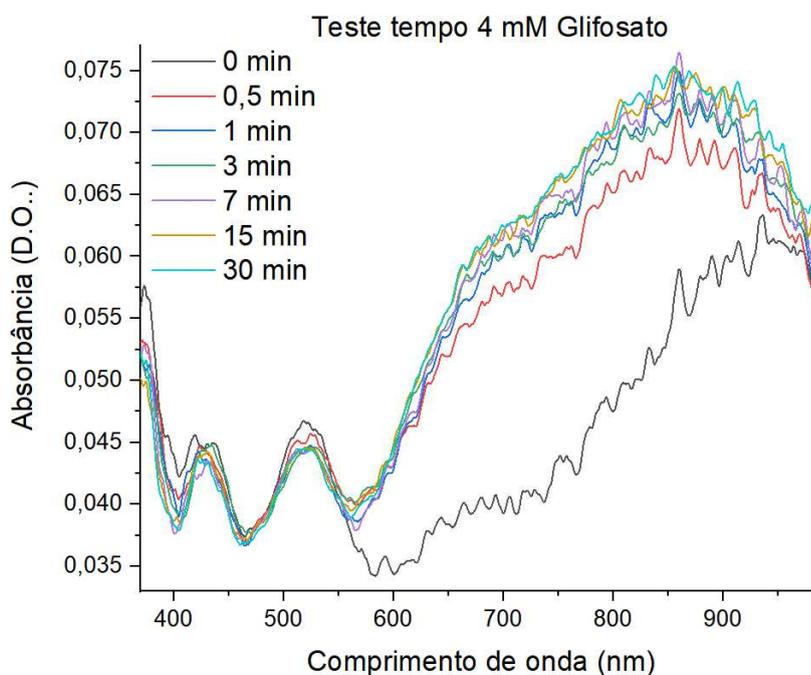
Na Figura 21 (a), como já apresentado anteriormente, os espectros dos filmes de poliestireno sem as nanopartículas mostram pouca variação entre os cinco filmes, o que confirma que o processo de produção foi consistente. Padrão que se repete após a funcionalização com AuNp, como mostrado na Figura 21 (b). A semelhança entre os espectros pós funcionalização sugere que o processo tem boa reprodutibilidade. Esses resultados reforçam a consistência tanto na fabricação dos filmes quanto na sua funcionalização com AuNp.

#### 4.5 Sensoriamento de glifosato

Para o sensoriamento de glifosato a partir dos filmes funcionalizados com AuNPs, foi realizada uma verificação prévia do tempo de interação adequado entre os filmes e as soluções aquosas de glifosato. Para isso, um teste cumulativo foi conduzido (figura 22), imergindo um filme numa solução com concentração de 4 mM de glifosato em água, durante intervalos de tempo consecutivos de 0,5 min, 1 min, 3 min, 7 min, 15 min e 30 min. Após cada submersão, o filme foi deixado secar, posicionando-o horizontalmente por um período de 4 horas na dessecadora de vidro com sílica. Após o período de secagem, o espectro de absorção foi coletado tendo o ar como referência para o espectrômetro. Esse ciclo de submersão, secagem e análise espectral foi repetido até completar os 30 minutos de submersão do filme. A adsorção das moléculas de glifosato ao filme e sua consequente interação com as AuNPs leva a mudanças espectrais na região em torno de 523 nm, que corresponde ao comprimento de onda central da LSPR das AuNps. A análise da cinética da interação via mudanças espectrais permitiu o

estabelecimento de um tempo de 3 minutos para interação: após este tempo, as mudanças espectrais são menos significativas, sugerindo a proximidade de um estado de equilíbrio.

**Figura 22 - Espectro de absorção do filme fino de poliestireno funcionalizado com nanopartícula de ouro em diferentes tempos acumulativos.**



**Fonte: Aatoria própria (2024).**

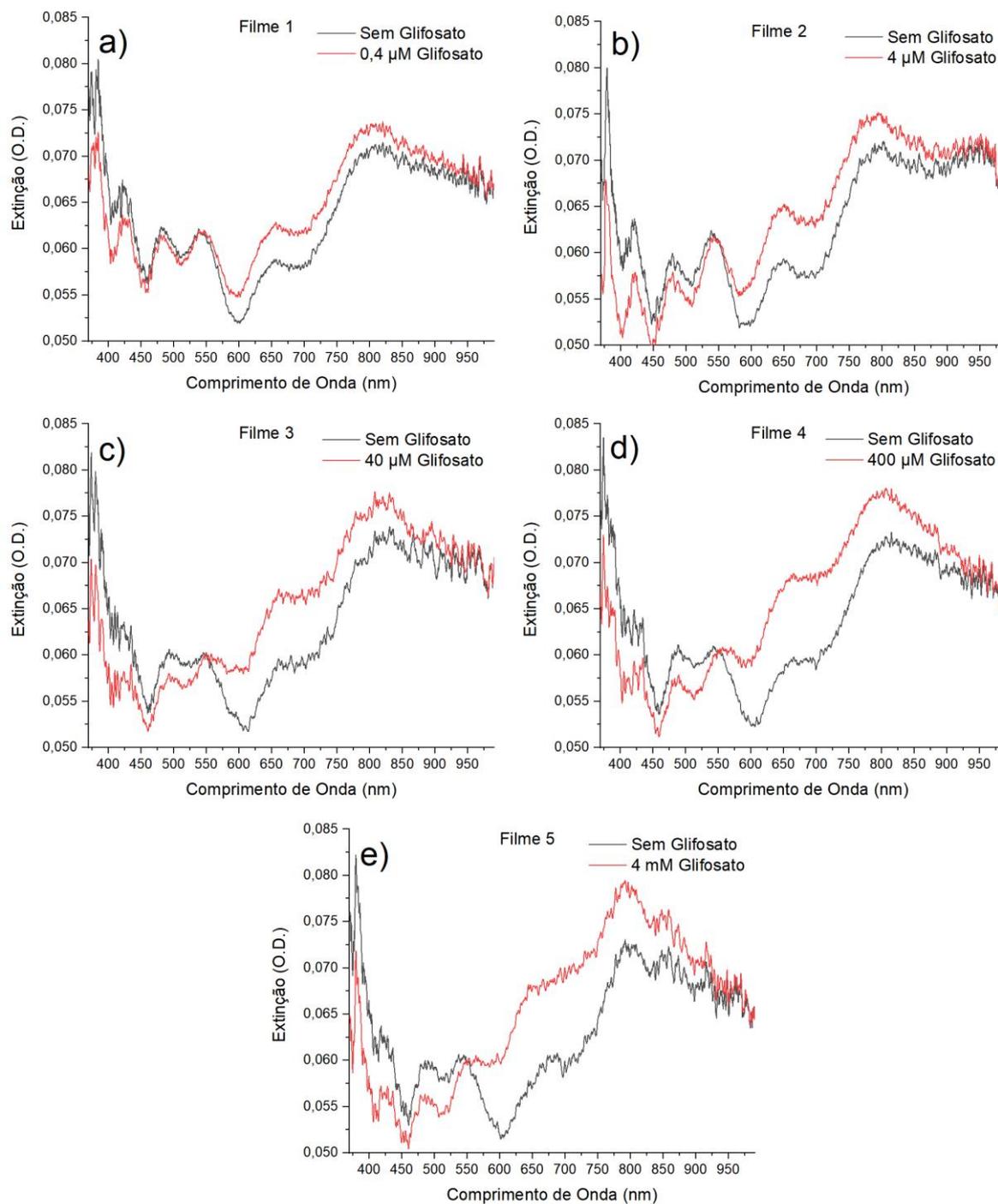
Para levantamento da resposta do sensor, cada um dos cinco filmes anteriormente produzidos e caracterizados foi exposto, por 3 minutos, a uma das diferentes concentrações de soluções de glifosato em água: 0,4  $\mu\text{M}$ , 4  $\mu\text{M}$ , 40  $\mu\text{M}$ , 400  $\mu\text{M}$  e 4mM. Após o tempo de imersão, os filmes foram levados ao dessecador por um período de 4 horas. A Figura 23 apresenta os resultados da monitoração de glifosato em diferentes concentrações utilizando filmes funcionalizados com ouro (Figura 21b). Cada gráfico compara o espectro de extinção dos filmes na ausência de glifosato com os espectros após o contato com as soluções de glifosato nas concentrações especificadas.

Na Figura 23, o gráfico (a), referente ao Filme 1 antes e após contato com a solução de 0,4  $\mu\text{M}$  de glifosato, é possível observar a mudança no espectro de extinção, principalmente nas regiões próximas a banda de plasmon do ouro e entre 600 e 900 nm, padrão já identificado (BOMBARDI, 2024), indicando a interação entre o glifosato e o filme. Aumentando a concentração de glifosato para 4  $\mu\text{M}$ , no gráfico (b), as diferenças no espectro são mais pronunciadas, sugerindo que concentrações maiores de glifosato intensificam as mudanças no

espectro de extinção do filme. Essa tendência se verifica nos gráficos (c), (d) e (e) conforme a concentração de glifosato aumenta ainda mais.

Quando o sensor é exposto a uma solução de glifosato com concentração de 4 mM, como mostrado na Figura 23e, ocorrem os maiores deslocamentos espectrais, tanto nas regiões próximas à banda de plasmon do ouro quanto na faixa entre 600 e 900 nm. No entanto, ao comparar as mudanças entre as concentrações de 400  $\mu\text{M}$  e 4 mM, percebe-se visualmente uma tendência de saturação do sistema sensor. Embora as alterações sejam significativas, as mudanças espectrais são menos pronunciadas em concentrações mais altas, como entre 400  $\mu\text{M}$  e 4 mM, em comparação às variações observadas em concentrações mais baixas, como entre 0,4  $\mu\text{M}$  e 4  $\mu\text{M}$ . Isso indica que, apesar de o sensor conseguir distinguir diferentes concentrações de glifosato, sua sensibilidade diminui à medida que as concentrações aumentam, aproximando-se de um ponto de saturação.

**Figura 23 – Espectro de absorção dos filmes finos de poliestireno pré e pós contato com solução aquosa de glifosato nas concentrações: 0,4  $\mu$ M (a), 4  $\mu$ M (b), 40  $\mu$ M (c), 400  $\mu$ M (d) e 4mM (e).**



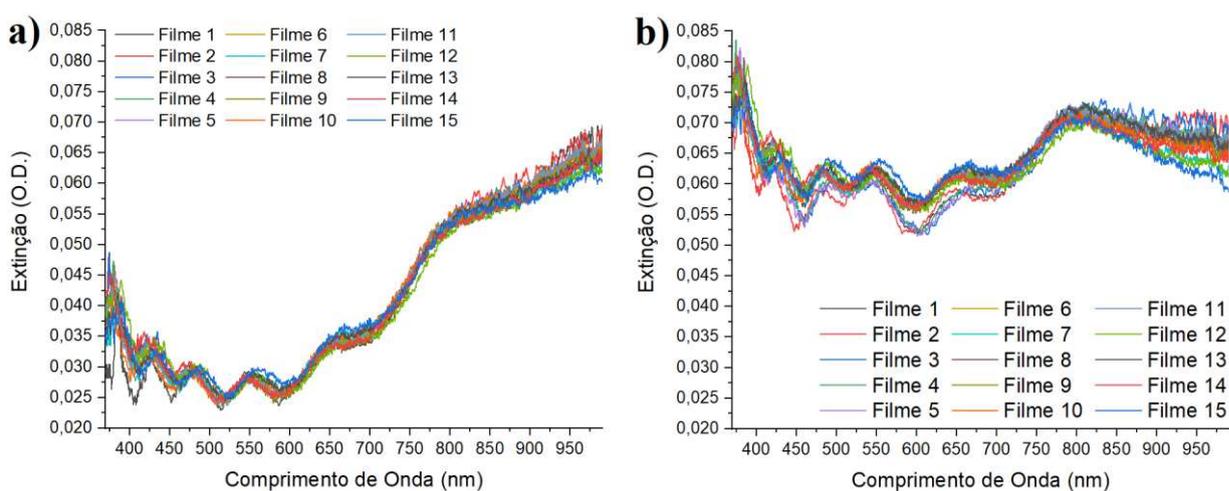
**Fonte: A autoria própria (2024).**

#### 4.5.1 Curva de calibração considerando a razão dos picos em 650 nm

Para avaliar quantitativamente a interação do sistema sensor com diferentes concentrações de glifosato, foi realizada a análise espectral através da razão entre as densidades óticas dos picos de extinção em 650 nm, antes e após o contato entre o filme de poliestireno funcionalizado com nanopartículas de ouro e as soluções de glifosato. Essa abordagem permite determinar a curva de calibração ao comparar diretamente a intensidade do sinal em uma posição espectral específica. Esta razão oferece uma medida direta das mudanças espectrais induzidas pelo glifosato, correlacionando-as com a concentração da substância em solução.

Para avaliar a consistência e a confiabilidade do sistema sensor, a análise foi feita em triplicata, resultando em um total de 15 filmes (Figura 24). Em cada repetição, um filme foi exposto a cada uma das cinco concentrações de glifosato, garantindo que cada concentração fosse testada em três amostras diferentes. Esse procedimento foi adotado com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos resultados. Tal procedimento garante que o sensor apresente respostas consistentes e semelhantes sob as mesmas condições experimentais, o que é fundamental para validar a eficácia e a estabilidade do sistema sensor em aplicações futuras.

**Figura 24 – Em a) temos os espectros de extinção de todos os filmes utilizados na determinação da calibração do sensor pré funcionalização com AuNp. Em b) temos o espectro de extinção dos mesmos filmes pós funcionalização com AuNp.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

Especificamente, os filmes 1, 6 e 11 foram expostos à concentração de 0,4  $\mu\text{M}$ ; os filmes 2, 7 e 12 foram submetidos à concentração de 4  $\mu\text{M}$ ; os filmes 3, 8 e 13 foram expostos à concentração de 40  $\mu\text{M}$ ; os filmes 4, 9 e 14 foram imersos na solução de 400  $\mu\text{M}$ ; e, por fim, os

filmes 5, 10 e 15 foram expostos à concentração de 4 mM. Essa distribuição garante que cada concentração foi testada em três filmes distintos. A Tabela 7 apresenta os resultados das análises para os filmes expostos a cada uma das cinco concentrações de glifosato.

**Tabela 6 – Resultado do cálculo das razões das densidades óticas no comprimento de onda de 650 nm antes e após o contato dos filmes com o glifosato**

Filme	Concentração de Glifosato ( $\mu\text{M}$ )	$A_{\text{com glifosato}}$	$A_{\text{sem glifosato}}$	$\frac{A_{\text{com glifosato}}}{A_{\text{sem glifosato}}}$	Taxa de Aumento da razão
1, 6 e 11	0,4	$0,0645 \pm 0,0020$	$0,0607 \pm 0,0019$	$1,0618 \pm 0,0065$	–
2, 7 e 12	4	$0,0665 \pm 0,0014$	$0,0608 \pm 0,0015$	$1,0987 \pm 0,0043$	0,0369
3, 8 e 13	40	$0,0676 \pm 0,0023$	$0,0601 \pm 0,0023$	$1,1303 \pm 0,0054$	0,0316
4, 9 e 14	400	$0,0697 \pm 0,0023$	$0,0602 \pm 0,0019$	$1,1584 \pm 0,0019$	0,0281
5, 10 e 15	4000	$0,0716 \pm 0,0033$	$0,0608 \pm 0,0030$	$1,1833 \pm 0,0047$	0,0249

**Fonte: Autoria própria (2024).**

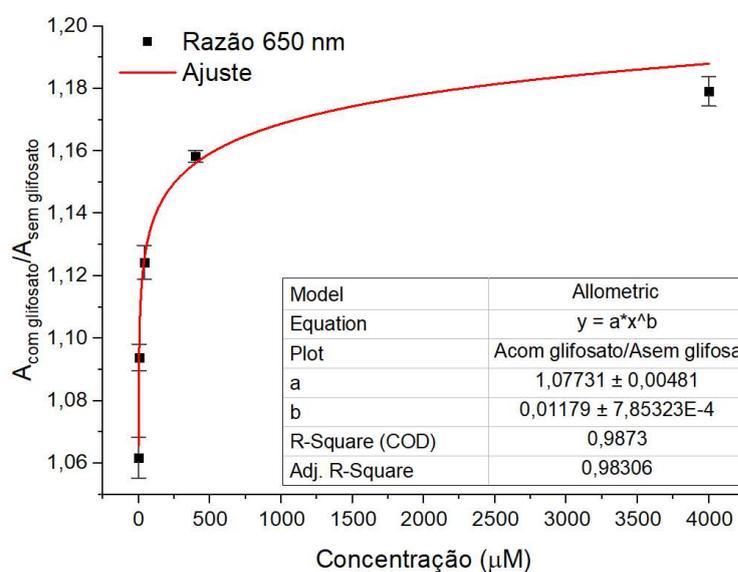
O resultado, apresentado na Tabela 7, mostra que o sensor é capaz de diferenciar as concentrações de glifosato. No entanto, à medida que as concentrações se tornam mais altas, como entre 400  $\mu\text{M}$  e 4 mM, a taxa de aumento da razão começa a diminuir, confirmando uma tendência à saturação na medida que a concentração do herbicida aumenta.

Em concentrações mais baixas, há uma resposta mais acentuada do filme ao glifosato, como evidenciado pelos valores crescentes na razão das densidades óticas. Porém, conforme a concentração de glifosato aumenta, a diferença entre as razões, quando comparado à concentração menores, torna-se menor. Essa saturação indica que, em altas concentrações, o filme pode já estar suficientemente saturado com o herbicida, limitando a capacidade do sensor de distinguir mudanças incrementais para concentrações altas. Isso deve ser levado em conta ao interpretar os resultados e ao utilizar o sensor em situações onde é necessário monitorar concentrações elevadas de glifosato, uma vez que a capacidade de discriminação do sensor pode se estabilizar, comprometendo as medições.

Para definir uma curva de calibração a partir dos resultados da Figura 25, foi aplicado um ajuste alométrico, que demonstrou uma forte correlação entre a concentração de glifosato e as mudanças espectrais, com um  $R^2$  ajustado superior a 0,98. Esse valor elevado de  $R^2$  indica que, mesmo com um número limitado de amostras, o modelo é eficaz em descrever o comportamento do sensor, permitindo a determinação do limite de detecção.

O ajuste alométrico foi escolhido devido à sua capacidade de modelar adequadamente a relação não linear entre a concentração de glifosato e a razão de absorção nos picos em 650 nm. Essa função é eficaz para dados que exibem uma relação logarítmica, caracterizada por um crescimento rápido inicial seguido de estabilização subsequente, conforme discutido por Packard (2009).

**Figura 25 – Análise da razão entre as medidas do espectro de extinção em 650 nm após e antes do contato entre o filme de poliestireno funcionalizado com nanopartículas de ouro e as soluções de glifosato.**



**Fonte: Autoria própria (2024).**

Para o cálculo do limite de detecção (LOD), foram priorizadas as baixas concentrações do analito. O cálculo foi realizado utilizando a derivada numérica da curva de calibração nos pontos de baixa concentração, fornecendo uma sensibilidade local ( $S_0$ ) de  $0,00763 \mu\text{M}$ . Com a equação (10) e o desvio padrão dos resíduos ( $S_{res}$ ) de  $0,00583$ , obteve-se um LOD de  $2,52 \mu\text{M}$ , o que corresponde a aproximadamente  $424 \mu\text{g/L}$  do analito.

Esse valor de LOD é inferior ao limite estabelecido pela legislação brasileira, que é de  $500 \mu\text{g/L}$ . No entanto, ele ainda está acima do limite definido pela Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA), que é de  $0,1 \mu\text{g/L}$ .

A curva de calibração, portanto, estabelece um método confiável para quantificar concentrações do analito em amostras desconhecidas, sendo um protocolo promissor para futuras aplicações no monitoramento ambiental.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A pesquisa mostrou que os filmes de poliestireno, quando funcionalizados com AuNPs, são capazes de sensoriar diferentes concentrações de glifosato. Esses resultados indicam o potencial dos filmes de poliestireno como sensores eficazes e econômicos para monitoramento ambiental. A identificação do herbicida foi possível devido ao fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR). Esse fenômeno foi essencial para a identificação de mudanças no espectro de absorção em resposta à presença de glifosato.

Os testes de detecção mostraram que o método desenvolvido é capaz de identificar concentrações de glifosato variando de 0,4  $\mu\text{M}$  a 4 mM com limite de detecção de 424  $\mu\text{g/L}$ . Esta análise mostra que, embora o método seja sensível e adequado para detecção de glifosato em conformidade com os padrões brasileiros, ele ainda precisa ser aprimorado para atender normas mais rigorosas. Adequações na metodologia e no processamento dos dados podem ajudar a alcançar um LOD mais baixo, tornando o método viável para aplicações mais exigentes em termos de segurança e saúde pública.

A renormalização do espectro de transmissão mostrou-se uma correção eficaz para a aplicação do método de Swanepoel em substratos de *soda-lime glass*. O substrato, devido à sua maior absorção em comprimentos de onda próximos ao infravermelho, pode comprometer a precisão na determinação de parâmetros óticos como a espessura e o índice de refração do filme depositado. Ao realizar a renormalização, foi possível eliminar a influência do substrato, resultando em uma análise mais precisa das propriedades óticas do filme.

Embora o substrato de vidro utilizado neste estudo não seja adequado para aplicações que requerem alta resistência mecânica devido à sua fragilidade, a metodologia desenvolvida para a detecção de glifosato pode ser adaptada para substratos mais robustos. A detecção baseia-se na interação do herbicida com o filme fino de poliestireno funcionalizado com nanopartículas de ouro. Portanto, ao transferir essa configuração para substratos com maior resistência mecânica, é possível criar sistemas sensores mais duráveis e adequados para uso em campo, facilitando o manuseio, transporte e operação do dispositivo.

Os materiais e equipamentos base do sensor, como o substrato de vidro, o poliestireno e o próprio *Spin Coater*, tornam o custo extremamente baixo quando comparado com outras técnicas tradicionais utilizadas para a detecção de glifosato, tornando a metodologia desenvolvida financeiramente vantajosa. A detecção consistente do herbicida valida também o funcionamento do *Spin Coater* de baixo custo. Um equipamento produzido com eletrônica relativamente simples, utilizando motores de disco rígido.

Além disso, o sensor oferece grande praticidade na detecção do glifosato, uma vez que somente o transdutor (a lâmina de vidro com o filme) precisa estar em contato com a amostra analisada. Isso facilita a análise, pois não exige uma grande estrutura a ser levada ao campo para coleta de dados. Em um cenário prático, seria possível transportar apenas o transdutor, colocá-lo em contato com a amostra, e guardá-lo cuidadosamente, isolando-o de ambientes externos, preferencialmente na presença de agentes secantes como a sílica.

## 5.1 Trabalhos futuros

Os trabalhos futuros baseados no desenvolvimento deste estudo oferecem várias possibilidades de avanço na área de sensores óticos e detecção de contaminantes. Uma direção promissora é a otimização do processo para transformar os filmes finos de poliestireno em guias de onda planares. Monitoração ótica em guias de onda planares via campo evanescente pode melhorar significativamente a eficiência do sensor, permitindo a detecção de concentrações ainda menores de glifosato e outros contaminantes.

Outra linha de pesquisa envolve a investigação de diferentes tipos de substratos ou polímeros para a produção dos filmes finos. A utilização de substratos com resistência mecânica, por exemplo, abriria novas possibilidades para o desenvolvimento de transdutores portáteis, resistentes e de fácil manipulação em campo. Polímeros alternativos poderiam proporcionar melhores propriedades óticas ou maior durabilidade, contribuindo para a criação de sensores mais robustos e versáteis.

Além da detecção de glifosato, a metodologia desenvolvida pode ser adaptada para identificar outras substâncias, incluindo outros herbicidas, fungicidas e até biomarcadores. A funcionalização dos filmes finos com nanopartículas de ouro pode ser ajustada para interagir com diferentes tipos de moléculas alvo, permitindo a ampliação do escopo de aplicação dos sensores. Estudos futuros poderiam explorar também a detecção de outros herbicidas como o atrazina, ou fungicidas como o mancozebe, frequentemente encontrado em práticas agrícolas intensivas.

A bio-deteção via anticorpos representa outra área de grande potencial. Ao funcionalizar os filmes finos com anticorpos específicos, é possível criar sensores capazes de detectar biomoléculas. Essa abordagem pode ser utilizada para monitorar a presença de patógenos em água ou alimentos, contribuindo para a segurança alimentar e a saúde pública.

Estas linhas de pesquisa não só expandem as aplicações da tecnologia desenvolvida, mas também podem conduzir a inovações significativas no campo dos sensores óticos. A combinação de diferentes substratos, polímeros e técnicas de funcionalização pode resultar em

sensores altamente específicos, sensíveis e adaptáveis a diversas necessidades ambientais e de saúde.

## **5.2 Publicações associadas ao trabalho**

MARTINS, V. H.; BOMBARDI F. M. L.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Polystyrene Film with Gold Nanoparticles for Glyphosate Detection. **2024 Latin American Workshop on Optical Fiber Sensors (LAWOFS)**. 20 maio 2024.

## REFERÊNCIAS

- ADÃO, M. H.; FERNANDES, A. C.; SARAMAGO, B.; CAZABAT, A. M. Influence of preparation method on the surface topography and wetting properties of polystyrene films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 132, n. 1-2, p. 181-192, 1998.
- ALEX, S.; TIWARI, A. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, properties and applications a review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 15, no. 3, p. 1869–1894, 2015.
- ANDRIGHETTI, M. S.; *et al.* Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 38, n. 5, p. 1643–1653, 1 out. 2014.
- ANDRIOLI, A. A. O Roundup, o câncer e o crime do “colarinho verde”. **Revista Espaço Acadêmico**, Maringá – PR, n. 15, ago. 2005. INSS 1519.6186.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ANVISA. **Índice Monográfico-Glifosato**. Brasília, 2019.
- BALZAROTTI, R.; CRISTIANI, C.; FRANCIS, L. F. *Spin Coating* deposition on complex geometry substrates: Influence of operative parameters. **Surface and Coatings Technology**, v. 330, p. 1–9, dez. 2017.
- BENACHOUR, N.; SÉRALINI, G-E. Glyphosate formulations induce apoptosis and necrosis in human umbilical, embryonic, and placental cells. **Chemical Research in Toxicology**, 2009.
- BHARDWAJ, S. K. *et al.* Immunosensing of Atrazine with Antibody-Functionalized Cu-MOF Conducting Thin Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 47, p. 26124–26130, 20 nov. 2015.
- BHUSHAN, Bharat. **Encyclopedia of nanotechnology**. [S.l.]: Springer Dordrecht, The Netherlands, 2012.
- BOECKL, R. *SPIN COATING PROCESS FOR PREVENTION OD EDGE BUILDUP.*, 10 jan. 1978. Disponível em: <<http://coatings.rutgers.edu/us004068019.pdf>>. Acesso em: 3 mai. 2024
- BOMBARDI, F. M. L.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. U-Shaped Fiber Sensor Based on Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles for Measuring Glyphosate in Water. **Journal of lightwave technology**, p. 1–10, 1 jan. 2024.
- BRASIL. Ministério da Saúde, Departamento de Saúde Ambiental, do Trabalhador e Vigilância das Emergências em Saúde Pública. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília, DF: Ministério da Saúde; 2018. (Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde).

CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. (orgs.). Dossiê Abrasco: Um Alerta Sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde. Rio de Janeiro: EPSJV, 2015. 624 p. ISBN: 978-85-9876-880-9.

CARRASCO, AE. *et al.* Glyphosate-based herbicides produce teratogenic effects on vertebrates by impairing retinoic acid signaling. **Chemical Research in Toxicology**, vol. 23, n. 10, p. 1586-95, 2010.

CHEN, B. T. Investigation of the solvent-evaporation effect on *Spin Coating* of thin films. **Polymer Engineering and Science**, v. 23, n. 7, p. 399-403, 1983.

CHOWDHURY, M. T. *et al.* Optical and structural characterization of ZnSe thin film fabricated by thermal vapour deposition technique. **AIMS Materials Science**, v. 4, n. 5, p. 1095–1121, 2017.

COSTA, L. C. S.; SCHIEFER, E. M.; FABRIS, J. L.; MULLER, M. Detection of Glyphosate in Water with Photonic-Tailored Silver Nanoparticles. **SBFoton International Optics and Photonics Conference**, 13 out. 2022

CONLON, T. **Thinking about nothing: Otto von Guericke and the Magdeburg experiments on the vacuum**. London: The Saint Austin Press, 2011.

COWELL, J. E.; KUNSTMAN, J. L.; NORD, P. J.; STEINMETZ, J. R.; WILSON, G. R. Validation of an analytical residue method for analysis of glyphosate and metabolite: An interlaboratory Study. **J. Agric. Food Chem.** v. 34, 955-960, 1986.

DILL, G. M. *et al.* Glyphosate: Discovery, Development, Applications, and Properties. **Glyphosate Resistance in Crops and Weeds**, p. 1–33, 21 jul. 2010.

DO, M. H. *et al.* Chitosan-Based Nanocomposites for Glyphosate Detection Using Surface Plasmon Resonance Sensor. **Sensors**, v. 20, n. 20, p. 5942, 21 out. 2020.

EL-SAYED, M. A. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 257-264, 2001.

ELLIS, J. L.; COSTER, H. G. L.; CHILCOTT, T. C.; TOMASKO, D. L.; DEHGHANI, F. Structure and Characterization of Polystyrene Thin Films. **Proceedings of 9th International Symposium on Supercritical Fluids**, Arcachon, France, 2009.

EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 5, p. 858–862, maio 1958.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. EFSA. EU legislation on MRLs. 2020

FAO. Pesticides use and trade 1990–2021. [openknowledge.fao.org](https://openknowledge.fao.org), 2023.

FRANK, C. W. (Ed.). *Organic Thin Films: Structure and Applications*. Washington, DC: **American Chemical Society**, 1998.

FUNDAÇÃO HEINRICH BÖLL. **Atlas dos Agrotóxicos**: Fatos e dados do uso dessas substâncias na agricultura. 2. ed. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll, 2024.

GREENE, J. E. Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD. **Applied Physics Reviews**, v. 1, n. 4, p. 041302, dez. 2014.

GREENE, J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 5, p. 05C204, set. 2017.

GROVE, W. R. VII. On the electro-chemical polarity of gases. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 87–101, 31 dez. 1852.

GUINAVAN, R. A.; THOMPSON, N. P.; WHEELER, W. B. Derivatization and cleanup improvements in determination of residues of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in blueberries. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* v. 65, 35-39, 1982.

HAISS, Wolfgang; THANH, Nguyen TK; AVEYARD, Jenny; FERNIG, David G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from uv- vis spectra. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 79, n. 11, p. 4215–4221, 2007.

HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELESON, J. M. *Spin Coating* of thin and ultrathin polymer films. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 12, p. 2039–2045, dez. 1998.

HALL, J. C.; DESCHAMPS, R. J. A.; MCDERMOTT, M. R. Immunoassays to detect and quantitate herbicides in the environment. **Weed Technol.** v. 4, 226-234, 1990.

HIRSCH, L. R.; STAFFORD, R. J.; BANKSON, J. A.; SERSHEN, S. R.; RIVERA, B.; PRICE, R. E.; HAZLE, J. D.; HALAS, N. J.; WEST, J. L. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 23, p. 13549-13554, 2003.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Glyphosate. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, v. 112, 2015.

INGARAMO, P. I.; *et al.* Neonatal exposure to a glyphosate-based herbicide alters the development of the rat uterus. **Toxicology**, 2016.

ISLAM, M.; MATOUK, Z.; OULDHAMADOUCHE, N.; PIREAUX, J. J.; ACHOUR, A. Plasma Treatment of Polystyrene Films—Effect on Wettability and Surface Interactions with Au Nanoparticles. *Plasma*, v. 6, n. 2, p. 322-333, 2023.

JAIN, P. K., LEE, K. S., EL-SAYED, I. H., EL-SAYED, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition:

**Applications in Biological Imaging and Biomedicine. The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7238-7248, 2006.

JENSEN, T. R.; MALINSKY, M. D.; JIANG, L.; VAN DUYNE, R. P. Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 45, p. 10549-10556, 2000.

JOHNSON, B. D.; HALL, J. C. Fluroxypyr and triclopyr-specific immunosorbent assays: development and quantitation in soil and water. **J. Agric. Food Chem.** v. 44, 488-496, 1996.

KHENIFI, A. *et al.* Glyphosate and glufosinate detection at electrogenerated NiAl-LDH thin films. **Analytica chimica acta**, v. 654, n. 2, p. 97–102, 1 nov. 2009.

KISTLER, S. F.; PETER M. SCHWEIZER (EDS.). **Liquid film coating**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.

KOWALSKI, B. A., COLES, M. M., & DEVAUX, P. J. Fabrication and characterization of polystyrene waveguides for integrated optical circuits. **Journal of Lightwave Technology**, 31(7), 1032-1038. 2013.

LANGILLE, M. R., PERSONICK, M. L., MIRKIN, C. A. “Plasmon-Mediated Syntheses of metallic nanostructures”. **Angew. Chem.** v.52, p. 13910-13940. 2013.

LITTLE, T. A. Method validation essentials, limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. **BioPharm International**, 2015.

LORENZ, V.; *et al.* Perinatal exposure to a glyphosate-based herbicide impairs female reproductive outcomes and induces second-generation adverse effects in Wistar rats. **Archives of Toxicology**, 2019.

LUNDGREN, L. N. A new method for the determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid residues in soils. **J. Agric. Food Chem.** V. 34, 535-538, 1986.

MADOU, M. J. **Fundamentals of microfabrication : the science of miniaturization**. Boca Raton: Crc Press, 2002.

MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3828-3857, 2011.

MOREIRA, J.; VALE, A. C.; ALVES, N. M. Spin-coated freestanding films for biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 18, p. 3778–3799, 12 maio 2021.

NANDULA, V. K. **Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2010.

NORRMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. **Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)**, v. 101, n. 0, p. 174–201, 12 out. 2005.

ONU. Organização das Nações Unidas. **Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. 2015.

PACKARD, G. C. On the use of logarithmic transformations in allometric analyses. **Journal of Theoretical Biology**, v. 257, n. 3, p. 515–518, 1 abr. 2009.

PANASYUK-DELANEY, T. *et al.* Impedometric herbicide chemosensors based on molecularly imprinted polymers. **Analytica chimica acta**, v. 435, n. 1, p. 157–162, 1 maio 2001.

PIMENTA, E. M., *et al.* Quantification of Glyphosate and AMPA by HPLC-ICP-MS/MS and HPLC-DAD: A Comparative Study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020.

PRIME, D.; PAUL, S. Electrical and morphological properties of polystyrene thin films for organic electronic applications. **Vacuum**, v. 84, p. 1240-1243, 2010.

**RefractiveIndex.INFO - Refractive index database.** Disponível em: <<https://refractiveindex.info/>>.

RIVAS-GARCIA, T. *et al.* **Overview of Environmental and Health Effects Related to Glyphosate Usage. Sustainability**, v. 14, n. 11, p. 6868, 4 jun. 2022.

RUBIO, F. *et al.* Comparison of a Direct ELISA and an HPLC Method for Glyphosate Determinations in Water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 691–696, jan. 2003.

SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of *Spin Coating* process: A review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493–502, abr. 2009.

SAZAKLIOGLU, A. S.; *et al.* Calibration Curve Approaches for Nonlinear Data Points Obtained in Colo 320 Exosomes Determination. **Analytical and Bioanalytical Electrochemistry**, v. 14, n. 11, p. 1027–1043, 30 nov. 2022.

SEIBER, J. N.; MCCHESENEY, M. M.; KON, R.; LEAVITT, R. A. Analysis of glyphosate residues in kiwi fruit and asparagus using high-performance liquid chromatography of derivatized glyphosate as a cleanup step. **J. Agric. Food Chem.** v. 32, 678-681, 1984.

SINGH, S; *et al.* Glyphosate uptake, translocation, resistance evolution in weeds: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 713-739, 2020.

SÉRALINI, G. E; *et al.* Republished study: long-term toxicity of a Roundup herbicide and a Roundup-tolerant genetically modified maize. **Environmental Sciences Europe**, 2014.

SPRANKLE, P.; SANDBERG, C. L.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. Separation of glyphosate and possible metabolites by thinlayer chromatography. **Weed Sci.** v. 26, 673-674, 1978.

SRINATHA, N.; *et al.* Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 888–895, 1 out. 2017.

SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214–1222, dez. 1983.

SWARTWOUT, R.; HOERANTNER, M. T.; BULOVIĆ, V. Scalable Deposition Methods for Large-area Production of Perovskite Thin Films. **ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS**, v. 2, n. 2, p. 119–145, jun. 2019.

STARTIN, J. R.; HIRD, S. J. Analysis of glyphosate residues by LC-MS. **Royal Society of Chemistry and International Union of Pure and Applied Chemistry**, 1998.

TANG, F. H. M. *et al.* International demand for food and services drives environmental footprints of pesticide use. **Communications Earth & Environment**, v. 3, n. 1, 7 nov. 2022.

TEIXEIRA, E. S. *et al.* Building and Testing a *Spin Coater* for the Deposition of Thin Films on DSSCs. **Materials Research**, v. 23, p. e20200214, 13 jan. 2021.

WRIGHT, A. F. On the production of transparent metallic film by the electrical discharge in exhausted tubes. **American Journal of Science**, v. s3-13, n. 73, p. 49–55, 1 jan. 1877.

XU, W. *et al.* Metamaterial-Free Flexible Graphene-Enabled Terahertz Sensors for Pesticide Detection at Bio-Interface. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 39, p. 44281–44287, 7 set. 2020.

ZHANG, S.; GALUSKA, L. A.; GU, X. Water-assisted mechanical testing of polymeric thin-films. **Journal of Polymer Science**, v. 60, n. 7, p. 1108–1129, 12 jul. 2021.

ZHAO, X. *et al.* Biochemical Synthesis of Ag/AgCl Nanoparticles for Visible-Light-Driven Photocatalytic Removal of Colored Dyes. **Materials**, v. 8, n. 5, p. 2043–2053, 23 abr. 2015.

ZHENG, J.; ZHANG, H.; ZHU, Q.; CHEN, X. Visual detection of glyphosate in environmental water samples using cysteamine-stabilized gold nanoparticles as colorimetric probe. **Analytical Methods**, v. 5, n. 4, p. 917–924, dez. 2013.

APÊNDICE A – MANUAL *SPIN COATER*

# Manual de Instruções do *Spin Coater* do Laboratório de Laser

Victor Martins

## Introdução

Este manual de instruções foi elaborado para auxiliar na montagem, operação e manutenção do *Spin Coater* do Laboratório de Laser da UTFPR (LabLaser). A criação deste equipamento foi motivada pela necessidade de desenvolver uma ferramenta acessível e precisa para a produção de filmes finos, essenciais na fabricação de guias de onda planos. Desenvolvido por Victor Hugo Martins em 2022, o *Spin Coater* utiliza componentes de baixo custo, como um motor *brushless* de disco rígido (HDD) e um controlador Arduino UNO, permitindo alcançar velocidades de até 10.000 RPM. Este projeto visa fornecer uma solução econômica e eficiente para pesquisadores e estudantes que necessitam de um equipamento confiável para a criação de filmes finos em diversos substratos.



## Especificações Técnicas

- **Velocidade Máxima:** 10.000 RPM
- **Controlador:** Arduíno UNO
- **Display:** TM1637 de 7 segmentos
- **Encoder:** KY-040
- **Fonte de Alimentação:** 12V DC
- **Materiais:** Estrutura e mandril impressos em 3D (PLA)

## Conteúdo do Manual

- Montagem
- Calibração
- Operação
- Manutenção

## Montagem

### Componentes

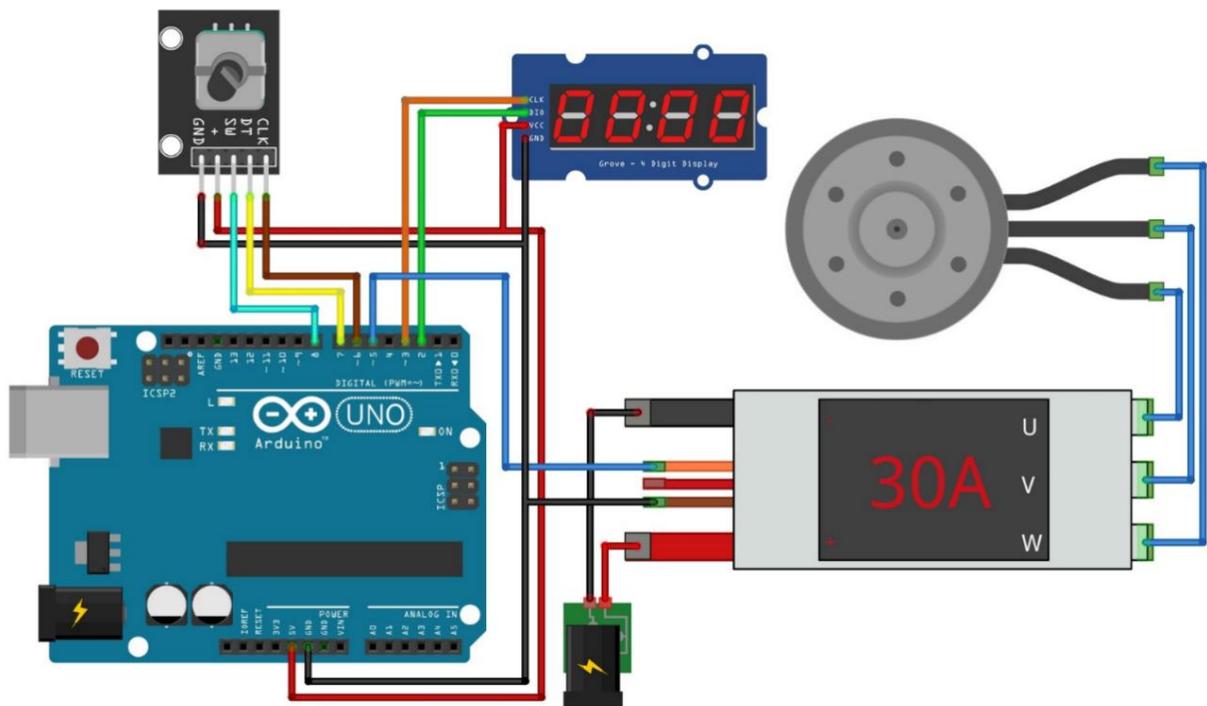
- Motor *brushless* de HDD.
- Controlador de Velocidade (ESC).
- Encoder Rotativo KY-040.
- Display de 7 segmentos TM1637.
- Estrutura e mandril impressos em 3D.
- *Switch on/off*.
- Arduíno UNO.

## Montagem da Estrutura

A estrutura foi modelada no software Fusion360 e impressa em 3D com filamento de PLA. Os arquivos STL estão disponíveis através do QR Code presente no final do documento. A montagem consiste em cinco peças: estruturas inferior e superior, suporte do display, mandril e tampa. A câmara foi feita com um pedaço de tubo PVC de 100mm de diâmetro, facilitando futuras substituições sem depender de novas impressões 3D.

## Código e Circuito Eletrônico

O código foi desenvolvido em C++. Para alterá-lo ou recompilá-lo, são necessárias as bibliotecas ClickEncoder e TM1637. O código está disponível no QR Code presente no final do documento.



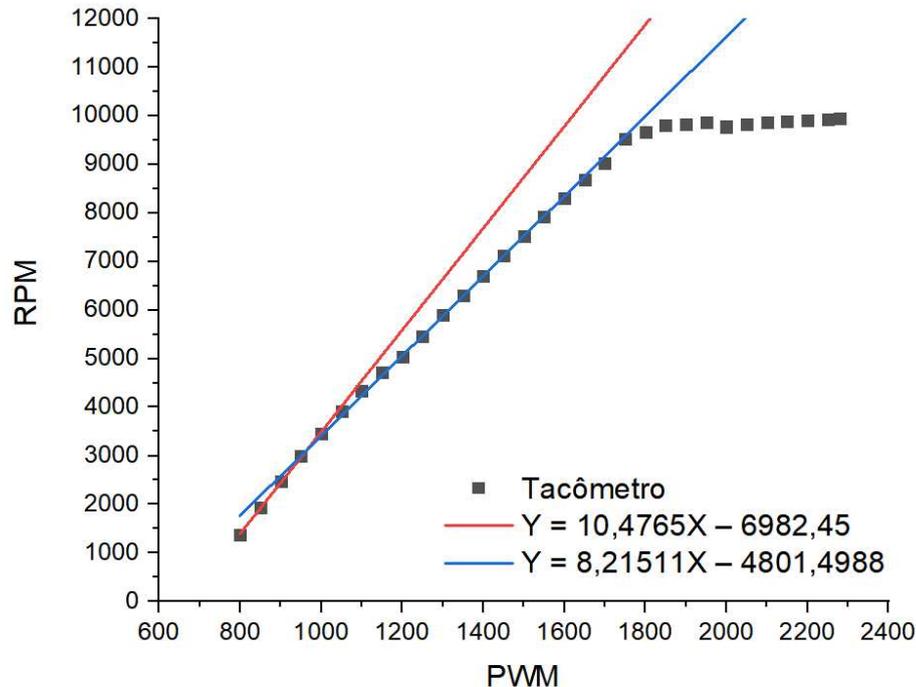
## Calibração

A calibração foi realizada para que o display do *Spin Coater* forneça valores de rotações por minuto (RPM) durante o uso. O processo envolveu a medição do RPM utilizando um tacômetro, com medições realizadas quatro vezes para cada valor de Modulação por Largura de Pulso (PWM), variando de 800 a 2.250 em incrementos de 50. Apesar de a operação do ESC e do motor serem lineares, dois ajustes lineares foram aplicados para garantir maior precisão:

- Para rotações de até 3.500 RPM:  $y = 10,4765x - 6.982,45$

- Para rotações acima de 3.5000 RPM:  $y = 8,21511x - 4.801,4988$

O *Spin Coater* está programado para garantir maior precisão as rotações de até 3.500 RPM. Dados de calibração disponíveis via QR Code no final do arquivo.



## Operação

### Ligar o Sistema

Conecte a fonte de alimentação de 12V ao sistema. Posicione o *switch* na posição ON.

### Aplicação de Material

Coloque fita dupla face no mandril de modo que o substrato fique inteiramente colado no centro do mandril. Aplique de maneira uniforme, preenchendo totalmente a superfície superior do substrato.

### Ajuste de Velocidade

Utilize o encoder rotativo para ajustar a velocidade desejada. O display atualizará em tempo real a velocidade em RPM. Para zerar o RPM, pressione o botão do encoder para baixo. Para rotações menores que 1.100 RPM, é necessário iniciar o movimento do mandril com a mão para vencer a resistência dos ímãs do motor.

### Uso Sem a Câmara

Em alguns casos, pode ser necessário utilizar o *Spin Coater* sem a câmara, especialmente para auxiliar o início manual em baixas rotações. Neste caso, tome os seguintes cuidados: Envolver a estrutura do *Spin Coater* com plástico filme para evitar que o material aplicado impregne no equipamento. Crie uma barreira externa ao redor do *Spin Coater* para evitar que o material se espalhe no ambiente do laboratório. Isso ajudará a manter a área de trabalho limpa e segura.

## Manutenção

### Limpeza

Após cada uso, limpe o mandril e a estrutura para remover resíduos do material aplicado. Se necessário, raspe os resíduos secos com uma lâmina.

### Verificação de Componentes

Regularmente, verifique se os componentes eletrônicos e mecânicos estão firmemente fixados. Substitua a fita dupla face do mandril conforme necessário.

### Substituição de Componentes

Em caso de desgaste ou necessidade de substituição, componentes como o motor *brushless*, o encoder rotativo, o display de 7 segmentos e a fonte de alimentação podem ser facilmente trocados por peças similares. As estruturas impressas em 3D podem ser reimpressas utilizando os arquivos STL fornecidos. Todos os arquivos necessários, incluindo os arquivos STL, código e dados de calibração, estão disponíveis através do QR Code presente no final deste documento.

---

Siga estas instruções para garantir o correto funcionamento e a segurança do equipamento. Para quaisquer dúvidas ou problemas, envie um email para [victor.hugo.martin95@gmail.com](mailto:victor.hugo.martin95@gmail.com).



Para acessar os arquivos relacionados ao *Spin Coater*, como os arquivos STL, Código e dados de calibração, basta acessar o QR Code.

## Referências

BIANCHI, R. F. *et al.* *Spin Coater* based on brushless dc motor of hard disk drivers. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, n. 1, p. 33–36, set. 2006.

**Spincoater from old HDD | Details | Hackaday.io.** Disponível em:  
<<https://hackaday.io/project/25260-makerfoundry/log/60808-spincoater-from-old-hdd>>.  
Acesso em: 1 mar. 2024.

**Professor Robert B. Laughlin, Department of Physics, Stanford University.** Disponível em:  
<<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1>>. Acesso em: 2 mar. 2023.

## APÊNDICE B – MANUAL FONTE DO ESPECTRÔMETRO UV-VIS

# Manual de Instruções da Fonte de luz do Espectrômetro UV-Vis

**Victor Martins**

Este manual fornece instruções detalhadas para a montagem e operação da fonte de espectrômetro desenvolvida pelo estudante de mestrado Victor Martins no laboratório de laser em 2023. A base da montagem consiste em uma fonte de computador e um circuito de Modulação por Largura de Pulso (PWM). O controlador PWM foi escolhido por sua capacidade de fornecer um sinal de saída estável, e o modelo de 20A foi selecionado para suportar o pico de corrente que ocorre ao ligar a lâmpada até que ela atinja a temperatura ideal. A fonte de computador é projetada para suportar este pico de corrente sem desarmar, garantindo um funcionamento contínuo e eficiente.



## Especificações Técnicas

- **Fonte de Alimentação:** Fonte de computador fornecendo 12V.
- **Circuito PWM:** 10-60V 20A 1200w
- **Lâmpada:** Philips 12345 12V 20W.

## Conteúdo do Manual

1. Montagem
2. Operação
3. Manutenção

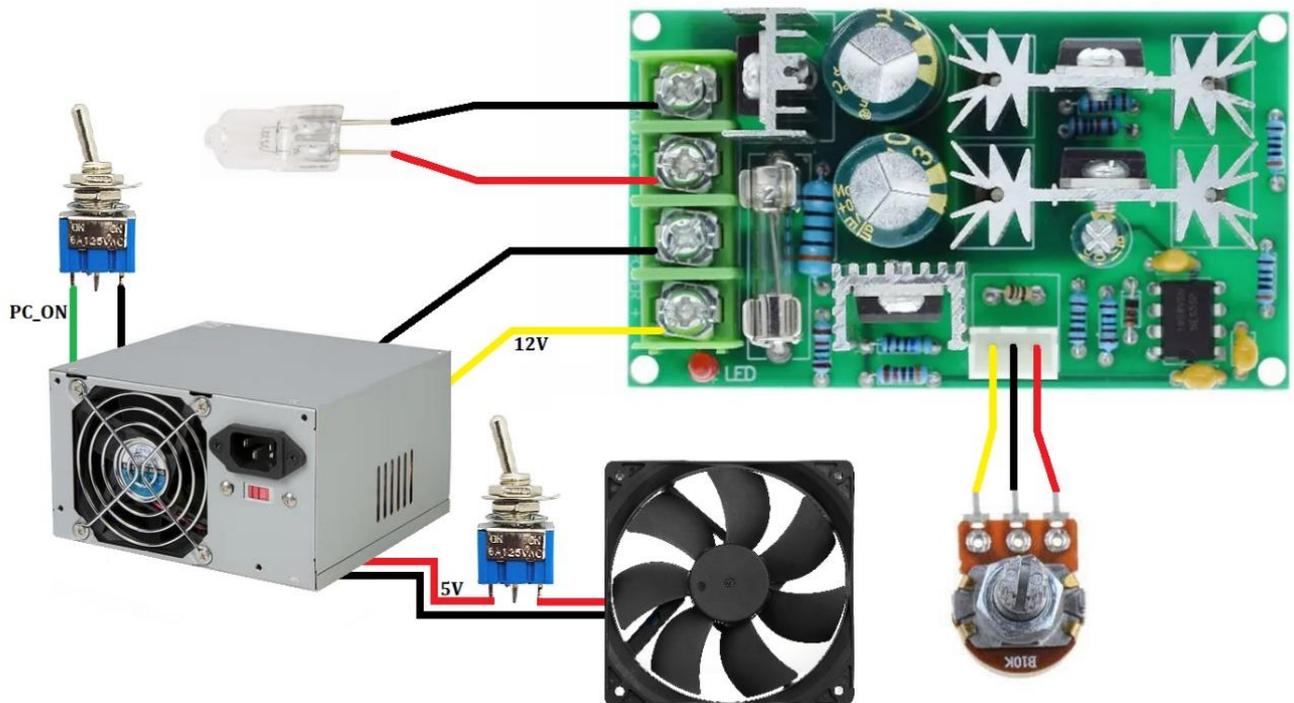
## Montagem

### Componentes

- Fonte de Computador.
- Controlador PWM 10-60V 20A 1200w.
- Lâmpada Philips 12345 12V 20W.
- 2 *Switches*.
- Potenciômetro.
- Ventilador (da própria fonte).

### Construção

Para conectar a lâmpada, ligue-a nas saídas positiva e negativa do circuito PWM. Conecte a entrada positiva (12V) do circuito PWM ao fio amarelo (+12V) da fonte de computador e a entrada negativa ao fio preto (GND) da fonte. Utilize um *switch* para ligar a fonte, conectando-o ao pino PC\_ON (fio verde) da fonte de computador e ao fio preto (GND). Outro *switch* deve ser conectado ao fio de alimentação (5V) do ventilador (FAN) para controlá-lo. Normalmente, o circuito PWM vem com um potenciômetro incluso conectado diretamente na placa. Se for necessária a substituição do potenciômetro, siga as conexões do potenciômetro antigo para garantir o correto funcionamento do sistema.



A lâmpada está envolta em um cilindro de alumínio fixado na carcaça da fonte. Esta construção permite uma dissipação do calor gerado pela lâmpada sem depender somente do FAN, garantindo a estabilidade térmica.

### Operação

**Ligando a Fonte:** Utilize o *switch* ON/OFF conectado ao pino PC\_ON para ligar a fonte de computador.

**Controlando o Ventilador:** Utilize o *switch* do ventilador para ligá-lo ou desligá-lo conforme necessário. Desligue o ventilador com cuidado para evitar superaquecimento dos componentes eletrônicos.

**Ajuste do PWM:** Utilize o potenciômetro para controlar o PWM. Para manter o ciclo do gás halógeno, é recomendado manter o potenciômetro sempre no máximo, mantendo a lâmpada o mais acesa possível.

**Ajuste de Voltagem (se necessário):** Caso a fonte seja utilizada em 220V, ajuste a voltagem pela chave próxima ao conector do cabo de alimentação.

## Instruções Especiais de Uso

**Estabilização da Lâmpada:** A lâmpada estabiliza em cerca de 10 a 15 minutos. É possível desligar o FAN para acelerar esse processo, porém lembre-se sempre de ligá-lo para garantir o resfriamento dos componentes eletrônicos.

**Espectrômetro Saturado:** Se o espectrômetro saturar, priorize diminuir o tempo de integração, deslocar a ponta da fibra conectada à fonte ou até trocar a fibra ótica por outro mais fina. Somente em último caso, diminua a intensidade da lâmpada pelo potenciômetro, pois isso diminui a vida útil da lâmpada.

## Considerações Finais

A fonte de espectrômetro está configurada para fornecer uma excelente intensidade luminosa e estabilidade. O uso correto dos componentes garantirá a eficiência e a durabilidade do sistema.

---

Siga estas instruções cuidadosamente para garantir o correto funcionamento e a segurança do equipamento. Para quaisquer dúvidas ou problemas, envie um email para [victor.hugo.martins95@gmail.com](mailto:victor.hugo.martins95@gmail.com).