

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

FRANCIELE MENDES DE LIMA BOMBARDI

**SENSOR PLASMÔNICO DE FIBRA ÓTICA PLÁSTICA EM U PARA
GLIFOSATO EM ÁGUA**

CURITIBA

2025

FRANCIELE MENDES DE LIMA BOMBARDI

**SENSOR PLASMÔNICO DE FIBRA ÓTICA PLÁSTICA EM U PARA
GLIFOSATO EM ÁGUA**

Plasmonic U-Shaped Plastic Optical Fiber Sensor for Glyphosate in Water

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Coorientador: Profa. Dra. Marcia Muller

CURITIBA

2025



[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.



FRANCIELE MENDES DE LIMA BOMBARDI

SENSOR PLASMÔNICO DE FIBRA ÓTICA PLÁSTICA EM U PARA GLIFOSATO EM ÁGUA

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

Data de aprovação: 25 de Março de 2025

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

Gustavo Vinicius Bassi Lukasiewicz, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Jean Carlos Cardozo Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho, Doutorado - Universidade Federal de Pernambuco (Ufpe)

Dra. Lucimara Stolz Roman, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/03/2025.

Ao meu esposo, André Bombardi, parceiro fiel em todos os momentos e cúmplice nesta jornada acadêmica. Seu apoio constante e incentivo foram essenciais para superar os desafios e alcançar este marco. Obrigado por ser meu amor, força e inspiração.

AGRADECIMENTOS

O encerramento desta tese marca o fim de um extenso e exigente caminho, cheio de lições, desafios e vitórias. Durante essa trajetória, tive o privilégio de contar com o apoio e a colaboração de várias pessoas, cada uma oferecendo contribuições únicas para o meu êxito. Expresso a elas meus mais sinceros agradecimentos.

Aos meus orientadores, agradeço a confiança depositada em meu potencial e a constante disposição para me guiar e auxiliar na construção deste trabalho.

Aos meus pais, Ana e Odival, eternos apoiadores do meu caminho acadêmico, dedico esta tese de doutorado com profunda gratidão. Sou grato por sua fé inabalável em mim, por seus ensinamentos sobre a importância da educação e por me incentivarem a seguir meus sonhos com firmeza e dedicação. À minha sobrinha Gabriella, que me inspira a sonhar com um futuro melhor. À minha querida e inesquecível avó Maria Anunciada, que sempre "movimentou as coisas" na minha vida. Seu árduo trabalho me permite sonhar mais alto hoje.

Agradeço aos meus colegas do LabLaser pelo suporte e pelas proveitosas trocas de ideias durante o programa. As discussões, colaborações e momentos de descontração enriqueceram a experiência do doutorado. Um agradecimento especial ao amigo Robsson Dias e às amigas cientistas: Kamila da Silva Andrade, Deborah Deah Assis Carneiro, Gabrielle Ferri e Ana Paula Brugnago.

Às minhas amigas, musas e irmãs: Lays de Carvalho Seixas Costa, Drielen Guarise e Natália Soares Girão. Sem vocês, este trabalho não existiria. A vida me presenteou com amigas incríveis que iluminam meus dias e adicionam alegria, cumplicidade e amor.

Aos amigos Wesley Olivatto, Gabriela Pinheiro e Ivan Kano, por todos os incentivos e companheirismo durante quase duas décadas de amizade.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação e para o meu sucesso nesta etapa da vida, minha mais profunda gratidão.

The caged bird sings
with a fearful trill
of things unknown
but longed for still
and his tune is heard
on the distant hill
for the caged bird
sings of freedom.
(ANGELOU, 1994)

RESUMO

O presente trabalho relata o desenvolvimento de um sensor de fibra ótica plasmônico em forma de U para detecção, em água, de glifosato, possivelmente cancerígeno para humanos. O sensor utiliza o efeito de ressonância de plásmons de superfície localizados (LSPR) para detectar a presença do herbicida. Nanopartículas de ouro encapsuladas com cisteamina (cis-AuNP) foram sintetizadas e depositadas na superfície de uma fibra ótica polimérica por meio da técnica de deposição-por-imersão. A interação entre o glifosato e o filme nanoestruturado foi analisada com técnicas óticas. Os resultados mostraram que o sensor apresentou uma resposta significativa à presença de glifosato em água, com um limite de detecção (LOD) de 17 nM (ou 2,9 µg/L). Este LOD é comparável aos obtidos por outras técnicas, como a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), e está em conformidade com a maioria dos padrões internacionais de potabilidade da água. O sensor também se mostrou reprodutível e específico para glifosato, não sendo afetado pela presença de outros compostos presentes na água, como o ácido amino metil fosfônico (AMPA) e glufosinato de amônio. Além disso, a técnica imersão-e-secagem permitiu a detecção do herbicida visando a aplicação em campo, com posterior análise em laboratório, sem perda de sensibilidade por até três semanas. O estudo da interação do glifosato para diferentes tempos de deposição do filme de cis-AuNPs em lâminas de polimetilmetacrilato (PMMA) demonstrou que filmes com uma cobertura de 37% da superfície, obtidos com tempo de deposição de 30 segundos, favorecem a interação com o analito e aumentam a sensibilidade do sensor. A caracterização por espectroscopia Raman amplificada de superfície (SERS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou essa observação, indicando uma maior interação entre as cis-AuNPs e o glifosato. O sensor desenvolvido apresenta grande potencial para aplicação na detecção de glifosato em baixas concentrações. A técnica apresenta vantagens como detecção rápida, baixo custo, portabilidade e especificidade, tornando-a promissora para o desenvolvimento de sistemas de detecção em tempo real e *in situ*.

Palavras-chave: detecção de glifosato; nanopartículas de ouro; lspr; fibra ótica plástica; sensor em u.

ABSTRACT

This work reports the development of a U-shaped plasmonic fiber optic sensor for detecting glyphosate, a possible human carcinogen, in water. The sensor uses the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect to detect the presence of the herbicide. Cysteamine-encapsulated gold nanoparticles (cys-AuNPs) were synthesized and deposited on the surface of the polymeric optical fiber using the dip-coating technique. The interaction between glyphosate and the nanostructured film was analyzed with optical techniques. The results showed that the sensor presented a significant response to the presence of glyphosate in water, with a limit of detection (LOD) of 17 nM (or 2.9 $\mu\text{g/L}$). This LOD is comparable to those obtained by other techniques, such as high-performance liquid chromatography (HPLC), and complies with most international standards for water potability. The sensor also proved to be reproducible and specific for glyphosate and not being affected by other compounds present in the water, such as aminomethylphosphonic acid (AMPA) and glufosinate-ammonium. In addition, the dip-and-dry technique allowed the detection of the herbicide for field application, with subsequent analysis in the laboratory, without loss of sensitivity for up to three weeks. The study of the glyphosate interaction for different deposition times of the cys-AuNPs film on polymethyl methacrylate (PMMA) sheets demonstrated that films with 37% surface coverage, obtained with a 30 s deposition time, favor the interaction with the analyte and increase the sensor sensitivity. Characterization by surface enhanced raman spectroscopy (SERS) and scanning electron microscopy (SEM) confirmed this observation, indicating an enhanced interaction between the cys-AuNPs and glyphosate. The developed sensor has great potential for application in water quality monitoring, especially in detecting glyphosate at low concentrations. The technique has advantages such as fast detection, low cost, portability, and specificity, making it promising for developing real-time and *in situ* detection systems.

Keywords: glyphosate detection; gold nanoparticles; LSPR; plastic optical fiber; U-shaped sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Uso de agrotóxicos em toneladas por continente em 2020 e mudanças desde 1999.	16
Figura 2 – Contaminação do solo por glifosato: processo de transporte e fluxo até fontes e depósitos de água.	17
Figura 3 – Fórmula estrutural do herbicida glifosato e seu ciclo na planta: 1 - após a aplicação, o produto é absorvido pelas folhas, ocorrendo a translocação até as raízes; 2 - se acumula em áreas de crescimento ativo, onde inibe a enzima EPSPS; 3 - a planta não consegue realizar a síntese de proteínas e morre.	21
Figura 4 – Comportamento da molécula de glifosato nas seguintes constantes de dissociação ácida (pKa): <2,0, 2,6, 5,6 e 10,6.	22
Figura 5 – Configuração esquemática de fibra ótica com índice degrau.	25
Figura 6 – Fibra ótica plástica: (a) representação transversal de uma fibras multimodo; (b) fotografia de um POF com um nó de 3 mm.	26
Figura 7 – Forma molecular do acrílico PMMA.	27
Figura 8 – Configuração esquemática transmissão de campo eletromagnético através da ótica geométrica.	28
Figura 9 – Esquema de reflexão total da interface fibra ótica/ar, onde ocorre o campo evanescente.	28
Figura 10 – Representação de uma seção transversal de fibra ótica empregada na simulação para calcular a perda por curvatura. Na subimagem (a), observa-se a propagação de luz na fibra sem curvatura, enquanto em (b) é mostrada a propagação na fibra curvada com um diâmetro de 10 mm.	29
Figura 11 – Impactos da alteração geométrica na propagação das ondas eletromagnéticas do sensor em U. Na parte (a) é mostrado o deslocamento do modo de transmissão na seção curva da fibra e, na parte (b), o perfil do índice na região dobrada (linha preta).	30
Figura 12 – Sínteses de nano fabricação <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	31
Figura 13 – Partícula coloidal com revestimento de espessura δ	33

Figura 14 – Solução coloidal de ouro produzida por Michael Faraday.	33
Figura 15 – Diagrama esquemático de LaMer.	34
Figura 16 – Representação esquemática do crescimento de filme de nanopartículas (amarelo) em um substrato (azul), através das fases: nucleação, crescimento lateral, espessamento e crescimento vertical.	35
Figura 17 – Representação da oscilação coletiva dos elétrons de nanopartículas de ouro quando sofrem incidência de um campo elétrico.	35
Figura 18 – Apresentação de um espectro de UV-Vis de uma solução contendo nanopartículas, destacando-se os pontos de interesse, incluindo o pico máximo de absorbância e a largura total à meia altura (FWHM).	36
Figura 19 – Modificações nos espectros de absorção de nanopartículas de ouro em dispersão devido à variação de tamanho.	37
Figura 20 – Fórmula estrutural do cloridrato de cisteamina.	37
Figura 21 – Nanopartícula de ouro passivada com cisteamina.	38
Figura 22 – Transmissão de luz através da U-POF com uma camada de cis-AuNPs. Em (a) é apresentado o diagrama esquemático da transmissão de luz pela U-POF com uma camada de cis-AuNPs, enquanto em (b) está a ilustração gráfica do sensoriamento de analitos presentes no ambiente ao redor do sensor.	38
Figura 23 – Representação gráfica de um sensorgrama LSPR a partir de um de ligação direta com o analito, composto pelas fases: linha de base (rosa), associação (amarelo), estado estacionário (azul) e desassociação (cinza).	40
Figura 24 – Espalhamento de luz: (A) espalhamento inelástico (Stokes); espalhamento elástico (Rayleigh); espalhamento inelástico (anti-Stokes).	40
Figura 25 – O processo de preparação das lâminas de PMMA: em (a) é mostrada a lixagem da cubeta, e em (b), as lâminas finalizadas.	43
Figura 26 – Disposição dos equipamentos para análise de extinção, espectrofotômetro UV/VIS, fonte de luz de banda larga e fibra ótica.	45
Figura 27 – Montagem experimental para obtenção dos espectros Raman.	45
Figura 28 – Diagrama esquemático da síntese de AuNPs.	47

Figura 29 – Sensor de fibra ótica mono modo em U fabricado por aquecimento a chama: (a) o processo de moldagem induzido por calor de chama; (b) sensor pronto.	48
Figura 30 – Produção de sensor em U em um segmento de fibra ótica plástica. . . .	48
Figura 31 – Diagrama das etapas presentes na técnica de deposição de nanopartículas dip-coating.	49
Figura 32 – Diagrama da configuração usada para monitorar o processo contínuo de deposição de cis-AuNP em sensor U-POF.	50
Figura 33 – Esquema de leitura de um sensor U-POF.	50
Figura 34 – Criação de linha de base usando o método ASL: em cima o espectro antes do tratamento; linha de base a ser subtraída do espectro em azul; embaixo o espectro resultante após o tratamento.	53
Figura 35 – Exemplo de identificação dos picos no espectro SERS para o cálculo da intensidade relativa.	53
Figura 36 – Espectro UV-Vis da solução coloidal de cis-AuNPs.	56
Figura 37 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão da solução de nanopartículas de ouro encapsuladas com cisteamina. Região isolada com magnificação de 100kx.	57
Figura 38 – Histograma da distribuição de tamanhos das cis-AuNPs.	57
Figura 39 – Espectro de absorção UV-Vis do filme de cis-AuNP em lâmina de PMMA	58
Figura 40 – Imagem de MEV do filme de cis-AuNP em substrato de PMMA com ampliação de 50kx.	58
Figura 41 – Imagem de microscópio eletrônico de transmissão do filme de cis-AuNP em substrato de PMMA com ampliação de 250 kx.	59
Figura 42 – Detecção visual do glifosato: (a) amostras de água e glifosato; mudança de cor da solução coloidal para diferentes concentrações (0,1 mM, 1 mM e 4 mM).	60
Figura 43 – Espectros UV-Vis de solução de cis-AuNPs na presença de glifosato nas concentrações de 0,1 mM, 1 mM e 4 mM.	60
Figura 44 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão da solução de cis-AuNPs na presença de glifosato (4 mM). Região isolada com magnificação de 100kx.	61

Figura 45 – Espectro LSPR devido à ligação de AuNPs encapsuladas por cisteína em diferentes tempos de deposição em lâminas de PMMA. (Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor observação dos resultados.)	62
Figura 46 – Ponto laser para medidas SERS, empregando lente 4x.	62
Figura 47 – Espectros SERS de lâminas de PMMA com diferentes tempos de deposição de cis-AuNPs na detecção de glifosato (20 μM).	63
Figura 48 – Intensidades relativas dos picos dos espectros SERS de lâminas de PMMA com diferentes tempos de deposição de cis-AuNPs na detecção de glifosato (20 μM). (a) Intensidade relativa do pico em 830 cm^{-1} (b) Intensidade relativa do pico em 1550 cm^{-1}. (As linhas pontilhadas são apenas para melhor entendimento dos dados presentes no gráfico.)	64
Figura 49 – Imagens de microscopia campo escuro de lâminas de PMMA após os tempos de deposição de cis-AuNPs de: (a) 30 segundos e (b) 5 minutos	65
Figura 50 – Imagens de microscopia campo escuro de lâminas de PMMA com glifosato (20 μM) após os tempos de deposição de cis-AuNPs de:	66
Figura 51 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura de lâminas contendo filme de cis-AuNPs com 5 minutos de tempo de deposição. (a) Filme de cis-AuNPs (b) Filme de cis-AuNPs com glifosato (concentração de 4 mM). Região isolada com magnificação de 10kx.	66
Figura 52 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura contendo filme de cis AuNPs com 30 segundos de tempo de deposição. (a) Filme de cis AuNPs (b) Filme de cis AuNPs com glifosato (concentração de 4 mM). Região isolada com magnificação de 10kx.	67
Figura 53 – Espectros SERS de lâminas de PMMA contendo cis-AuNPs, depositadas por 30 segundos, na presença de diferentes concentrações de glifosato.	68
Figura 54 – Intensidade relativa dos espectros SERS para as bandas de glifosato em 830 cm^{-1}, 1550 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} obtidas com lâminas de PMMA cobertas com cis-AuNPs. (Linhas ligando os pontos são para auxílio visual)	68

Figura 55 – Espectros UV-Vis de deposição de cis-AuNPs no sensor em U-POF em relação ao tempo (até 3600 s).	69
Figura 56 – Intensidades máximas dos espectros de absorção em função do tempo (até 3600, ou seja, 60 minutos).	70
Figura 57 – Espectro LSPR devido à ligação de AuNPs encapsuladas por cisteamina em diferentes tempos de deposição em sensor U-POF.	70
Figura 58 – Intensidades máximas dos espectros de absorção função do tempo (até 300 s, ou seja, 5 minutos).	71
Figura 59 – Imagens de microscópio óptico (4x), com iluminação lateral, de uma U-POF (a) antes e (b) após o processo de deposição de cis-AuNps.	71
Figura 60 – Sensoriamento de glifosato com um único sensor U-POF. O sensor foi consecutivamente imerso em amostras de água com diferentes concentração de glifosato. Os Espectros de transmissão UV-Vis foram deslocados para melhor visualização.	72
Figura 61 – Área sob a curva em função da concentração de glifosato na amostra e curva de calibração ajustada por uma regressão logística. (O tamanho das barras de erro é aproximadamente o tamanho dos símbolos)	73
Figura 62 – Espectros de absorção do sensor no decorrer do tempo para o sensor U-POF cis-AuNP imerso em água com 50 μM de glifosato.	74
Figura 63 – Sensorgrama do sensor U-POF com cis-AuNP: dados da área sob a curva em função do tempo.	75
Figura 64 – Detecção de glifosato usando 12 sensores U-POF semelhantes em forma de U na abordagem imersão-e-secagem. (Cada curva é uma média de resposta de 3 sensores)	76
Figura 65 – Dados da área sob a curva, de 400 nm a 700 nm, em função do tempo de medida pela técnica imersão-e-secagem.	77
Figura 66 – Espectros de absorção de três sensores similares submetidos a uma amostra de glifosato (50 μM) nas mesmas condições. Para uma melhor visualização as curvas foram deslocadas verticalmente.	77
Figura 67 – Espectros de absorção UV-Vis do sensor U-POF para glifosato (4mM), AMPA (4 mM) e glufosinato (4 mM).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites permitidos de glifosato em água potável segundo a legislação de cada país	17
Tabela 2 – Métodos para a detecção do glifosato em água	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Siglas

AMPA	Ácido aminometilfosfônico, do inglês <i>Aminomethylphosphonic acid</i>
AuNPs	Nanopartículas de Ouro, do inglês <i>Gold Nanoparticles</i>
FWHM	Largura à Meia Altura, do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High performance liquid chromatography</i>
LOD	Limite de Detecção, do inglês <i>Limit of Detection</i>
LOQ	Limite de Quantificação, do inglês <i>Limit of Quantitation</i>
LSPR	Ressonância de Plásmons de Superfície Localizado, do inglês <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Micoscopia Eletrônica de Varredura
NA	Abertura Numérica, do inglês <i>Numerical Aperture</i>
PMMA	Polimetilmetacrilato
POF	Fibra Ótica Plástica, do inglês <i>Plastic Optical Fiber</i>
SERS	Espectroscopia Raman Aprimorado por Superfície, do inglês <i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Motivação	16
1.2	Objetivos	19
1.2.1	Objetivo geral	19
1.2.2	Objetivos específicos	20
1.3	Estrutura do trabalho	20
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	Propriedades do herbicida glifosato	21
2.2	Fibra ótica	22
2.2.1	Princípio de funcionamento da fibra ótica	23
2.2.2	Guias de ondas dielétricos e a fibra ótica	24
2.2.3	Fibra ótica plástica	26
2.2.4	Campo Evanescente na Fibra ótica	27
2.3	Sensor de fibra ótica em U	28
2.4	Nanotecnologia	30
2.4.1	Nanofabricação	31
2.4.2	Síntese de nanopartículas	32
2.4.3	Nucleação e crescimento das nanopartículas	33
2.5	Funcionamento físico e químico do sensor de fibra ótica em forma de U baseado em LSPR para a detecção de glifosato	35
2.6	Sensorgrama LSPR	39
2.7	Espectroscopia Raman	39
2.7.1	Espalhamento Raman Aprimorado por Superfície	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Reagentes e materiais	43
3.2	Equipamentos e instrumentação	44
3.3	Limpeza dos substratos e materiais	45
3.4	Síntese das nanopartículas de ouro (cis-AuNPs)	46
3.5	Preparação das amostras de glifosato em água	46
3.6	Produção do Sensor em U	47

3.7	Deposição de cis-AuNPs	48
3.8	Detecção do Glifosato	50
3.8.1	Influência do tempo de deposição na interação entre glifosato e cis-AuNPs	50
3.8.2	Sensorgrama	51
3.8.3	Espectros SERS de lâminas de PMMA na interação com diferentes concentrações de glifosato	51
3.8.4	Técnica imersão-e-secagem	51
3.8.5	Tratamentos Matemáticos para Avaliação de Espectros SERS	52
3.8.5.1	Retirada da linha de base	52
3.8.5.2	Amplitude Relativa	52
3.8.5.3	Cálculo do limite de detecção (LOD)	53
3.8.5.4	Análise das incertezas	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	Síntese e caracterização das nanopartículas de ouro e sua interação com o glifosato	56
4.1.1	Caracterização da solução coloidal e filme de cis-AuNPs	56
4.1.2	Espectros SERS de lâminas de PMMA na interação com o glifosato, após 30 segundos de deposição de cis-AuNPs	67
4.2	Deposição de cis-AuNPs em U-POF	68
4.3	Aplicação do sensor U-POF com cis-AuNP	72
4.4	Reprodutibilidade e seletividade do sensor	75
5	CONCLUSÃO	80
5.1	Continuação do trabalho	81
6	TRABALHOS PUBLICADOS	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

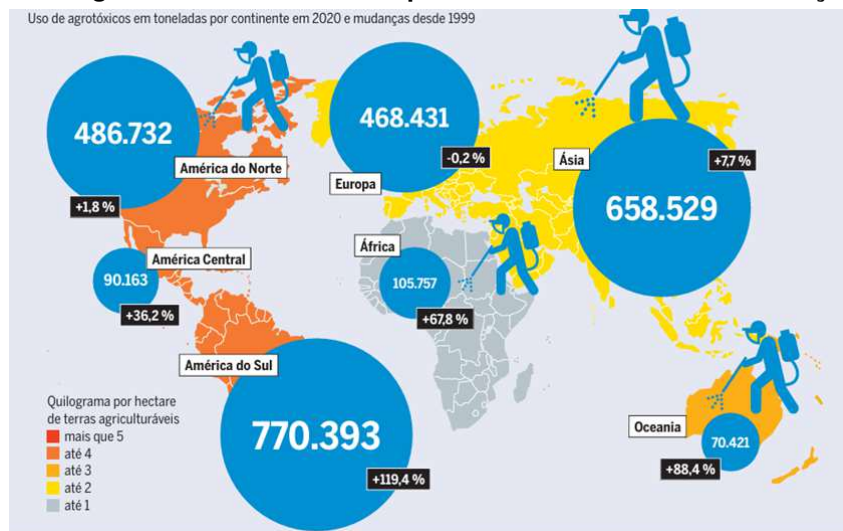
1.1 Motivação

O Brasil é responsável pelo consumo de 19% do total de agrotóxicos produzidos globalmente. Devido à aplicação ineficaz, estima-se que 99% dessas substâncias acabem se depositando no solo e na água. Conseqüentemente, os agrotóxicos representam a segunda maior fonte de contaminação fluvial no país (IBGE, 2021). Essa elevada demanda por pesticidas e fertilizantes químicos é atribuída ao crescente aumento na demanda mundial por produção de alimentos, resultando em diversas colheitas ao longo do ano na mesma região.

Comercializado desde 1974 pela empresa Monsanto, o herbicida de largo espectro, glifosato (N-(phosphonomethyl)glycine) é o ingrediente ativo de agrotóxico mais vendido no país, somando em 2022 (última atualização de dados), 266.088,12 toneladas de ingrediente ativo comercializados (IBAMA, 2022). Ele é aplicado na agricultura para eliminar ervas daninhas concorrentes e, principalmente, em cultivos geneticamente modificados, que são resistentes ao glifosato, como soja, milho e algodão.

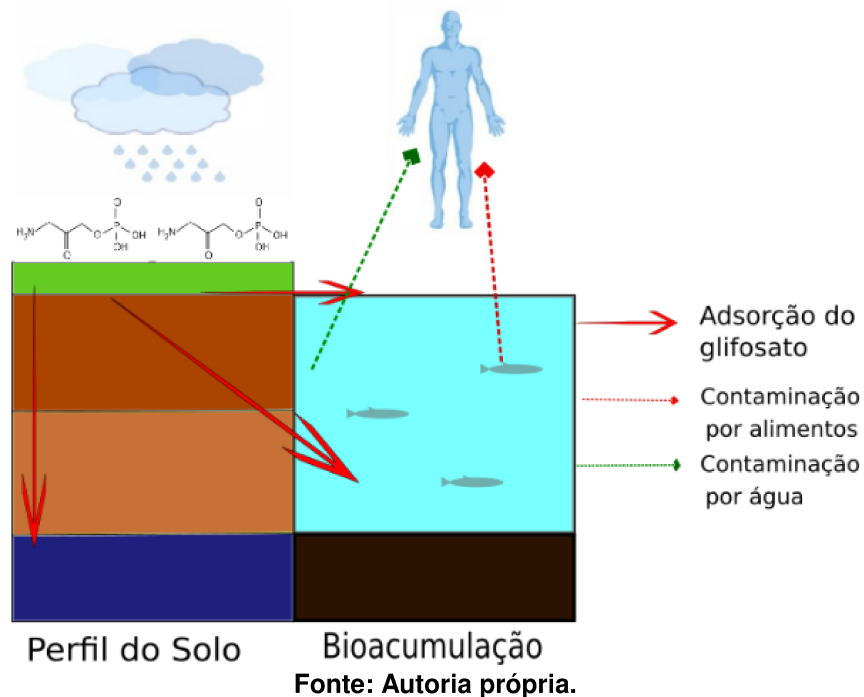
Através de dados recolhidos de agências oficiais, em todos os continentes, o Atlas de Agrotóxicos mostra que a quantidade de agrotóxicos usados em todo o mundo aumentou 80% desde 1990, Figura 1.

Figura 1 – Uso de agrotóxicos em toneladas por continente em 2020 e mudanças desde 1999.



O uso intensivo desse herbicida gera acúmulo de resíduos no ambiente e em organismos não-alvos, e, além disso, as partículas adsorvidas no solo podem se mover, alcançando fontes de água próximas (FERNANDES *et al.*, 2019). Essas substâncias chegam aos centros de distribuição de água potável, contaminam alimentos e podem gerar consequências a curto (efeito agudo), médio (subcrônico) e longo prazo (crônico) nos ecossistemas aquáticos (SILVA *et al.*, 2020), como mostrado no esquema da Figura 2.

Figura 2 – Contaminação do solo por glifosato: processo de transporte e fluxo até fontes e depósitos de água.



Desde 2015, o glifosato é classificado como possivelmente cancerígeno para humanos (grupo 2A) (IARC, 2015). Diante desse risco, a Organização Mundial da Saúde e a Organização Pan-Americana da Saúde destacaram a importância de evitar a exposição das pessoas a agrotóxicos através de alimentos ou ambientes contaminados, enfatizando a importância da cooperação entre os Ministérios da Saúde, Agricultura e Meio Ambiente (OPAS/OMS, 2018). O risco para a saúde humana levou ao estabelecimento de níveis de segurança do glifosato na água potável por diversos países, como visto na Tabela 1. Por isso, há uma preocupação em buscar técnicas de sensoriamento em água que transmitam respostas rápidas e confiáveis sobre a presença de glifosato.

Tabela 1 – Limites permitidos de glifosato em água potável segundo a legislação de cada país

País	Concentração limite
Brasil	3,0 μM (500 $\mu\text{g/L}$)
Canadá	1,7 μM (280 $\mu\text{g/L}$)
EUA	4,1 μM (700 $\mu\text{g/L}$)
Japão	11,8 μM (2000 $\mu\text{g/L}$)
UE	0,6 nM (0,1 $\mu\text{g/L}$)

Fonte: (OLIVEIRA; AGOSTINETTO; SIEGLOCH, 2023).

Segundo o Inmetro, são acreditadas para determinação do glifosato em água as técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High performance liquid chromatography* (HPLC) com detector Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Cálculo Limite de Quantificação, do inglês *Limit of Quantitation* (LOQ) e método da Espectrometria de Massa acoplado à Cromatografia Gasosa. De acordo com o Método 547 da EPA (do inglês, *Environmental Protection Agency*),

que descreve o procedimento para a determinação de glifosato em água potável por HPLC de injeção direta de água, derivatização pós-coluna e detecção de fluorescência, o Limite de Detecção, do inglês *Limit of Detection* (LOD) para glifosato em água reagente é 6 $\mu\text{g/L}$ (35,5 nM) (EPA/600/4-90-020,). Em geral, esses processos precisam de mão de obra especializada, além de insumos de alto custo para a coleta e preparação das amostras para realização de medições que não podem ser desenvolvidas em campo (RIGOBELLO-MASINI *et al.*, 2019).

A procura por alternativas portáteis, rápidas e acessíveis estimula o avanço da pesquisa por novos métodos. A investigação de novas técnicas para a detecção do glifosato é motivada pela necessidade urgente de métodos mais ágeis, precisos, portáteis, econômicos e apropriados para o monitoramento ambiental e a garantia da segurança da água potável.

Recentemente, diferentes metodologias de detecção de glifosato empregando nanopartículas metálicas foram relatadas na literatura. Por análise do espectro de extinção UV-Vis e espectroscopia Raman, foi detectada a presença de glifosato em solução aquosa com a presença de nanopartículas de prata obtidas por ablação a laser (GÓES; MULLER; FABRIS, 2017). Um sistema para detecção rápida de glifosato foi desenvolvido usando Nanopartículas de Ouro, do inglês *Gold Nanoparticles* (AuNPs) estabilizadas com cisteamina, o que resultou em uma mudança na banda plasmônica de superfície e uma consequente mudança de cor da solução. Portanto, o glifosato pode ser determinado por monitoramento a olho nu ou por um espectrofotômetro UV-Vis (ZHENG *et al.*, 2013). Ácido cítrico foi usado como agente capeador na síntese de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2), para degradação fotocatalítica eficiente de glifosato e, assim, remover o herbicida sob irradiação UV-Vis (WU *et al.*, 2021). Nanopartículas de prata combinadas com *quantum dots* de carbono foram aplicadas em sensor de fluorescência com seletividade para o glifosato (JIMÉNEZ-LÓPEZ *et al.*, 2020).

Sensores de fibra ótica oferecem as vantagens de tamanho e peso reduzidos, alta compatibilidade com fontes e detectores optoeletrônicos comerciais, detecção em tempo real e monitoramento remoto (LEUNG; SHANKAR; MUTHARASAN, 2007). Sensores produzidos por meio do recobrimento da fibra ótica com diferentes materiais têm sido propostos para a detecção seletiva de elementos químicos e biológicos; para isso, o sensor deve possuir alta sensibilidade à interação bioquímica entre a camada de recobrimento e a amostra, convertendo a interação em uma mudança de sinal ótico (CHIAVAIOLI *et al.*, 2017).

Em um sensor de fibra ótica com gravação de rede de período longo, depositou-se uma camada de filme fino de AuNPs que foram funcionalizadas com cisteamina. Com isso, foi possível detectar a presença de glifosato em água (HEIDEMANN *et al.*, 2018). Com o emprego de nanopartículas metálicas, a Ressonância de Plásmons de Superfície Localizado, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR), em fibra ótica é um método que atualmente se mostra eficiente na análise de compostos com ligação biomolecular (JOE *et al.*, 2018). Por esse motivo, nos últimos anos, houve um grande aumento de aplicações para sensoriamento de diferentes sistemas químicos (ZHANG *et al.*, 2020) e biológicos (CAUCHETEUR; GUO; ALBERT,

2015). Essas técnicas óticas podem contribuir para melhorar a dinâmica das análises e diminuir a quantidade de análises realizadas nos laboratórios químicos (MIN *et al.*, 2021).

As fibras óticas plásticas (POF), quando aplicadas a sensores, oferecem alta flexibilidade mecânica e fácil manipulação (KADHIM; ABDUL; YUAN, 2022). Tais características facilitam a fabricação de dispositivos com modificação geométrica, em forma de U, com pequeno raio de curvatura em POF quando comparados com fibras de sílica de telecomunicações padrão. O sensor em forma de U baseado em LSPR consiste em uma região curvada da fibra ótica com a deposição de uma camada nano metálica. Essa mudança geométrica é feita de modo simples e aumenta a sensibilidade do sensor (SCHERMER, 2007), além de facilitar o sensoriamento de materiais biológicos em meios específicos (GOWRI; SAI, 2016). Em 2015, foi reportado um sensor em U revestido com nanopartículas de ouro na monitoração de níveis de glicose (URRUTIA; GOICOECHEA; ARREGUI, 2015). Um sensor com fibra ótica afunilada (*tapered*) e curvada em U recoberto com nanopartículas de ouro obteve sensibilidade de 1534,53 nm/RIU para a medição de índices de refração na faixa de 1,335 até 1,410 (TENG *et al.*, 2022). Um sensor em U, recoberto com dissulfeto de molibdênio (MoS_2), mostrou-se eficiente no monitoramento de umidade (LI *et al.*, 2021). Em água, foram aplicados sensores em U na detecção de bactérias (LOPES *et al.*, 2024), fosfato (ASHRAF *et al.*, 2023), etanol (GAO *et al.*, 2016), entre outros.

Neste trabalho, é estudada a possibilidade da utilização de um sensor de fibra ótica em U baseado na ressonância de plásmons de superfície localizados de nanopartículas de ouro para a detecção de glifosato em água. Para tanto, foram sintetizadas nanopartículas de ouro pelo método *bottom-up*, reduzidas com borohidreto de sódio e funcionalizadas com cisteamina. Com o objetivo de desenvolver um método de deposição de filme de cis-AuNPs, foram feitos ensaios com lâminas de Polimetilmetacrilato (PMMA) e diferentes tempos de deposição, além da avaliação da interação com o glifosato através de espectros SERS. Foi desenvolvido um sensor em U com fibra ótica polimérica. Na superfície do sensor foram depositadas as cis-AuNPs, melhorando a sensibilidade do sensor, o que levou à obtenção de um LOD compatível com os padrões internacionais de potabilidade da água. Deste modo, foi possível a detecção de diferentes concentrações de soluções aquosas de glifosato. Foi desenvolvida, também, a detecção *dip-and-dry* do glifosato após imersão e secagem (ou seja, o sensor pode secar após ser imerso e removido da amostra líquida) tornando esta tecnologia possível para uso em campo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

- Desenvolver um sensor em U baseado na ressonância de plásmons de superfície localizados de nanopartículas de ouro, com emprego de fibra ótica polimérica, para aplicação na sensoreação do glifosato em água.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar cis-AuNPs pelo método *bottom-up*.
- Desenvolver um método para deposição de cis-AuNPs em substrato de PMMA avaliando tempo de deposição e qualidade do filme.
- Promover a interação de moléculas de glifosato com cis-AuNPs depositadas em substrato de PMMA.
- Empregar técnicas óticas na caracterização das nanopartículas e dos filmes de nanopartículas depositados em PMMA.
- Desenvolver um sensor em U com o emprego de fibra ótica polimérica.
- Depositar nanopartículas de ouro na superfície de fibra ótica para a produção de um sensor baseado em LSPR.
- Aplicar o sensor fabricado na detecção de glifosato em água.
- Determinar os parâmetros de fabricação adequados para a operação do sensor.
- Desenvolver a metodologia de medição para uma detecção eficiente de glifosato.
- Testar o sensor quanto a especificidade na presença de interferentes.
- Determinar o limite de detecção do sensor.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente documento encontra-se estruturado em seis capítulos. O capítulo inicial é voltado à contextualização do projeto, elucidando ao leitor as razões que motivaram o estudo, bem como seus objetivos. Seguindo, no segundo capítulo, encontra-se a base teórica imprescindível para o entendimento do trabalho proposto. O terceiro capítulo detalha a metodologia empregada na produção das nanopartículas, no desenvolvimento do sensor, e descreve as técnicas utilizadas para a coleta e análise dos dados. No quarto capítulo, são apresentados os resultados conquistados ao longo do estudo, juntamente com uma discussão abrangente sobre esses resultados. No penúltimo capítulo, o quinto, procede-se à discussão das conclusões e explora-se os trabalhos futuros possíveis, derivando-se daí novas áreas de pesquisa a serem exploradas. Finalmente, o sexto e último capítulo compila a lista de publicações que surgiram como consequência do presente trabalho.

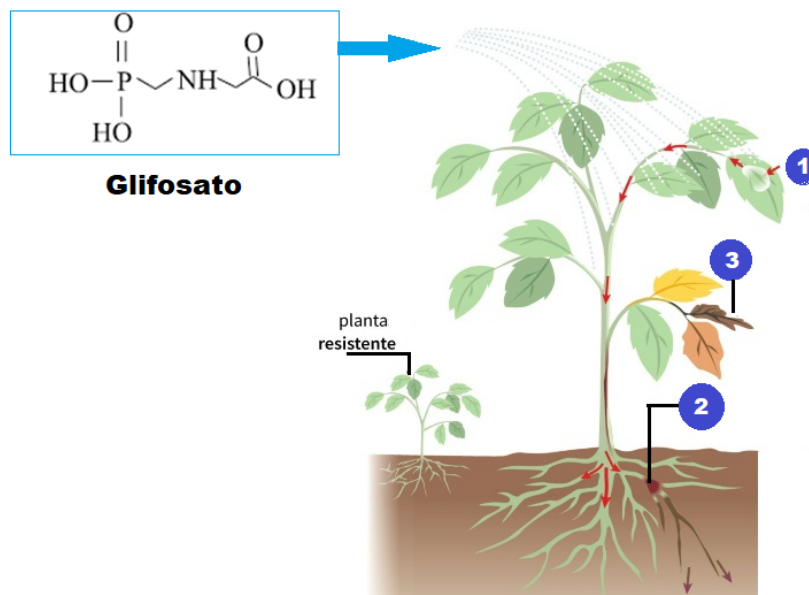
2 REFERENCIAL TEÓRICO

Inicialmente, este capítulo apresenta as propriedades físico-químicas do herbicida glifosato. Em seguida, são descritas as características de uma fibra ótica, as peculiaridades de uma fibra ótica plástica e os efeitos da curvatura do sensor em U. São relatados os conceitos e definições básicas de nanotecnologia e dos principais processos utilizados. Por fim, a definição de LSPR e sua aplicação em biossensores.

2.1 Propriedades do herbicida glifosato

Após a aplicação, o glifosato ($C_3H_8NO_5P$), massa molar de 169,07 g/mol, é absorvido pelas folhas das plantas-alvo e atua inibindo a enzima EPSPS (enol piruvil shiquimato fosfato sintase), que participa da síntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano (COUTINHO; MAZO, 2005). Assim, a aplicação afetará todas as plantas da área atingida, com exceção daquelas que possuem resistência adquirida por meio de modificação genética, Figura 3.

Figura 3 – Fórmula estrutural do herbicida glifosato e seu ciclo na planta: 1 - após a aplicação, o produto é absorvido pelas folhas, ocorrendo a translocação até as raízes; 2 - se acumula em áreas de crescimento ativo, onde inibe a enzima EPSPS; 3 - a planta não consegue realizar a síntese de proteínas e morre.



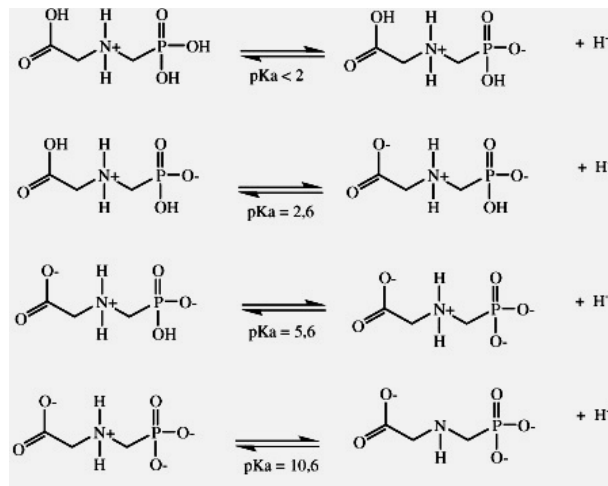
Fonte: (AFP, 2018).

Normalmente é comercializado na forma de sólido cristalino, sal de isopropilamônio, que é polar e possui alta solubilidade em água (12 g/L em 25 °C). O herbicida tem um ponto de fusão de 200 °C e baixa solubilidade em solventes orgânicos, uma densidade de 0,5 g/cm³ e não se degrada na presença de luz visível, mesmo com temperaturas acima de 60 °C (JUNIOR; SAN-

TOS; BRITO, 2002). Em contato com o solo, interage com metais e ácidos húmicos, aderindo às partículas do solo e permanecendo lá por períodos que variam de 4 a 835 dias (EBERBACH, 1998). A degradação do glifosato, promovida por microrganismos presentes no solo, resulta na formação do Ácido aminometilfosfônico, do inglês *Aminomethylphosphonic acid* (AMPA), seu principal metabólito (JÚNIOR *et al.*, 2002).

O pH do meio é um importante fator que determina o comportamento de moléculas de glifosato, influenciando na mobilidade, na biodisponibilidade e no processo de degradação. Estudos realizados observaram que, em água, seu comportamento é de ácido fraco. Por sua vez, quando o pH do meio tem valores entre 3,6 e 4,6, a forma predominante de suas moléculas possui duas cargas negativas (COUTINHO; MAZO, 2005). Os valores de pKa e as dissociações da molécula são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Comportamento da molécula de glifosato nas seguintes constantes de dissociação ácida (pKa): <2,0, 2,6, 5,6 e 10,6.



Fonte: (COUTINHO; MAZO, 2005).

(PEILLEX; PELLETIER, 2020), descreveram que, entre os impactos do acúmulo de glifosato na saúde animal, estão: desregulação hormonal e redução da fertilidade; consequências neurológicas (como perda de memória e desenvolvimento da doença de Parkinson); problemas no sistema digestivo; aumento na probabilidade de desenvolvimento de tumores cancerígenos, entre outros.

2.2 Fibra ótica

As fibras de vidro são conhecidas há muito tempo. Por volta de 1600 a.C., os egípcios já produziam fibras grossas, que ainda podem ser encontradas em decorações de cerâmicas datadas de 1375 a.C. Durante a Renascença, os fabricantes de vidro venezianos utilizavam fibras de vidro para adornar as superfícies de recipientes simples. No entanto, esses fabricantes mantinham seus métodos em segredo.

No século XVIII, o físico René de Réaumur, um dos fundadores da indústria siderúrgica francesa, obteve fios de vidro. Ele os produziu girando uma roda através de uma poça de vidro derretido, puxando os fios à medida que o líquido quente e espesso grudava na roda.

Jean-Daniel Colladon demonstrou, em 1841, a condução da luz em um jato de água na Academia de Ciências, hoje Universidade de Genebra. O experimento de Colladon, descrito em 1842 na revista da Academia de Ciências da França "*Comptes rendus*", foi posteriormente reproduzido muitas vezes e aplicado na iluminação de fontes de água, como, por exemplo, na Ópera de Paris (1853) e na Exposição Universal de Paris em 1889. O físico britânico John Tyndall realizou experimentos semelhantes, em 1854, na "*Royal Institution of Great Britain*", em Londres. Seus resultados foram publicados nos "*Proceedings of the Royal Institution of Great Britain*".

Logo depois disso, foram utilizados "tubos de luz" de vidro e, posteriormente, fios de quartzo fundido para demonstrar ainda mais o efeito do guiamento de luz. No início da década de 1950, fibras de vidro curtas foram utilizadas para transportar imagens. Na década de 1960, com o advento do laser, houve um interesse imediato nos potenciais benefícios do envio de informações de um lugar para outro usando luz, em oposição às correntes elétricas e micro-ondas (KOIKE; KOIKE, 2012).

Em 1966, Charles Kuen Kao, físico anglo-americano nascido na China, propôs que fibras feitas de vidro ultrapuro poderiam transmitir luz por distâncias de quilômetros sem perder o sinal. Ele demonstrou, pela primeira vez, dados transmitidos em forma de sinais de luz. Com este trabalho, Kao recebeu o prêmio Nobel de Física de 2009. Em 1970, o primeiro cabo de fibra ótica foi produzido com sucesso e, no final do século XX, grande parte das telecomunicações do mundo viajava através de cabos de fibra ótica.

2.2.1 Princípio de funcionamento da fibra ótica

James Clerk Maxwell, na segunda metade do século XIX, escreveu 4 equações que fizeram a unificação entre eletricidade e magnetismo. Ele viu que estas 4 equações levavam a uma equação de onda, onde as funções de onda são os campos elétrico e magnético. Então, ele sugeriu a existência de uma onda eletromagnética. Calculando a velocidade desta onda, ele verificou que era muito próxima da velocidade medida para a luz. A partir daí, Maxwell sugeriu que a luz deveria ser uma onda pertencente à classe das ondas eletromagnéticas.

As equações de Maxwell para os campos elétrico (\vec{E}) e magnético (\vec{B}) oscilantes, para meios sem a presença de carga ou corrente, são expressas por (MAXWELL, 1865)

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (4)$$

onde ϵ_0 é a permissividade e μ_0 a permeabilidade no vácuo.

Através de manipulação matemática para o desacoplamento de \vec{E} e \vec{B} no vácuo, cada componente de campo satisfaz a equação de onda tridimensional

$$\nabla^2 f = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (5)$$

É previsto, segundo a teoria de Maxwell, que a velocidade de propagação de todas as ondas eletromagnéticas é dada por

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (6)$$

onde ϵ é a permissividade e μ a permeabilidade do meio. No vácuo, $v = c \approx 3 \times 10^8$ m/s. A partir de v_n , velocidade da luz no meio de índice de refração n , temos que

$$n = \frac{c}{v_n} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (7)$$

2.2.2 Guias de ondas dielétricos e a fibra ótica

Guias de ondas dielétricos são estruturas projetadas para confinar e direcionar ondas eletromagnéticas, utilizando as condições de contorno estabelecidas entre materiais dielétricos. A fibra ótica é um exemplo específico de guia de ondas dielétrico.

O estudo da propagação da luz na fibra ótica pode ser realizado através da ótica geométrica. Pela lei de Snell-Descartes, quando um feixe de luz incide na superfície entre dois meios com índices de refração diferentes, o ângulo de refração (θ_r) está relacionado com o ângulo de incidência (θ_i), ou seja

$$n_r \text{sen}(\theta_r) = n_i \text{sen}(\theta_i) \quad (8)$$

Quando a incidência se dá de um meio com índice de refração maior para outro menor ($n_i > n_r$), ocorre que à medida que o ângulo de incidência aumenta, o ângulo de refração também aumenta até o ponto em que não seja mais possível a refração, com ângulo de incidência

(θ_i) igual ou maior que o ângulo crítico (θ_c), ocorrendo a reflexão interna total, expressa por

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_r}{n_i} \right) \quad (9)$$

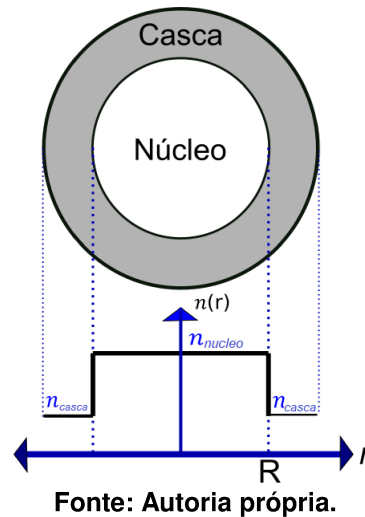
Na interface de reflexão da fibra ótica, núcleo-casca, temos que $n_{nucleo} > n_{casca}$. Ao entrar no núcleo da fibra, os raios incidentes sofrem reflexão interna total, seguindo assim no interior da fibra (HECHT, 2017). Deste modo, a Equação 9 pode ser escrita

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_{casca}}{n_{nucleo}} \right) \quad (10)$$

onde n_{nucleo} é o índice de refração do núcleo da fibra e n_{casca} é o índice de refração da casca da fibra.

A Figura 5 mostra a configuração de uma fibra ótica com índice degrau, núcleo homogêneo e com índices de refração constantes em toda a região do núcleo e da casca.

Figura 5 – Configuração esquemática de fibra ótica com índice degrau.



As fibras óticas podem ser categoricamente classificadas em monomodo e multimodo. As fibras monomodo são projetadas para transportar ondas eletromagnéticas de um único modo de propagação. Estas apresentam um núcleo de diâmetro reduzido, variando tipicamente entre 8 a 10 micrômetros. Este tipo de fibra é considerado ideal para aplicações de comunicações de longa distância, como em redes de telecomunicações. Por outro lado, as fibras multimodo possuem um núcleo de maior diâmetro, geralmente situado entre 50 a 62,5 micrômetros, permitindo a propagação da luz por múltiplos modos. No contexto de sensores, ambos os tipos de fibra podem ser empregados, sendo a escolha condicionada pelas especificidades da aplicação, pela qualidade do sinal desejada e pelo custo envolvido.

Um parâmetro importante, quando tratamos de fibra ótica, é a Abertura Numérica, do inglês *Numerical Aperture* (NA), que define o intervalo de ângulos sobre os quais o núcleo da

fibra pode receber luz, que é dado por

$$NA = \sqrt{n_{nucleo}^2 - n_{casca}^2} \quad (11)$$

À medida que a onda eletromagnética viaja, transporta energia consigo. A densidade de fluxo de energia (energia por unidade de área, por unidade de tempo) transportada pelos campos é dada pelo módulo do vetor de Poynting

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{B}) \quad (12)$$

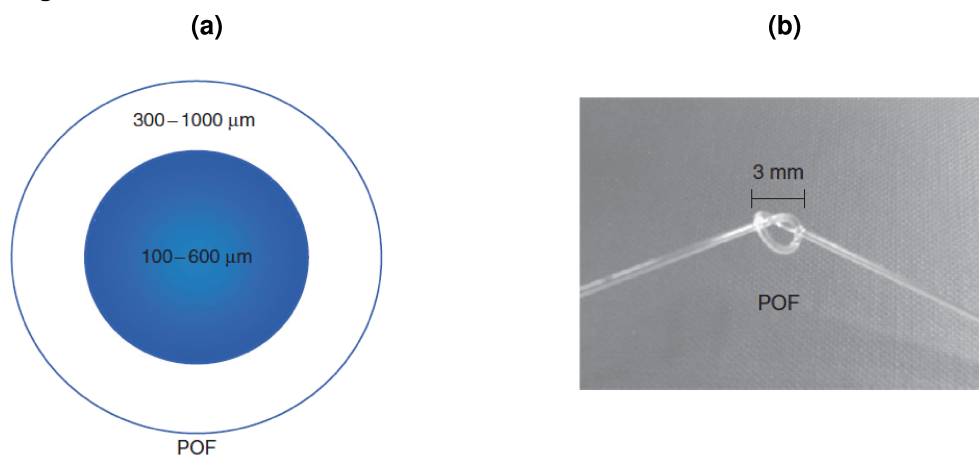
A irradiância (I) é a potência média por unidade de área transportada por uma onda eletromagnética

$$I \equiv \langle S \rangle = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 \quad (13)$$

2.2.3 Fibra ótica plástica

A primeira Fibra Ótica Plástica, do inglês *Plastic Optical Fiber* (POF) foi apresentada por Du Pont em 1966, denominada *Crofon* (DUPONT, 1902-2011). Em 1974, a Mitsubishi Rayon patenteou um processo de produção, com a proposta de uma fibra ótica mais flexível e de fácil manuseio, com foco no uso em comunicação (PATENT, 1974). Através de pesquisas produzidas desde então, foi possível proporcionar POFs com maior estabilidade térmica do que as iniciais e com dispersão reduzida. A grande maioria das POFs comercializadas possui o perfil de uma fibra multimodo, com grande diâmetro de núcleo, Figura 6a. As POFs possuem maior resistência mecânica comparada à de sílica, além de oferecer manutenção mais fácil e poderem ser dobradas sem dificuldade, Figura 6b.

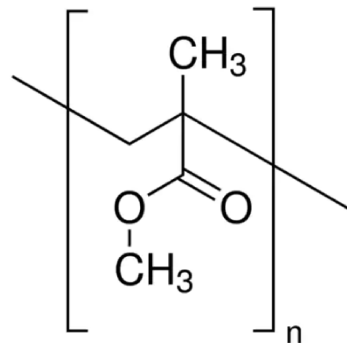
Figura 6 – Fibra ótica plástica: (a) representação transversal de uma fibras multimodo; (b) fotografia de um POF com um nó de 3 mm.



Fonte: (KOIKE; KOIKE, 2012).

O polímero PMMA, cuja forma molecular pode ser vista na Figura 7, é o mais aplicado na fabricação de fibra, pois oferece características importantes para a produção de uma POF: transmite 93% da luz visível incidente (GROH, 1988); é mecanicamente flexível e resiste até 80 °C (alta temperatura para polímeros) (PETERS, 2010). Outra característica a ser destacada é que sua menor janela de atenuação se concentra na região visível do espectro eletromagnético. (BUNGE; BECKERS; GRIES, 2016).

Figura 7 – Forma molecular do acrílico PMMA.



Fonte: Autoria própria.

2.2.4 Campo Evanescente na Fibra ótica

O campo evanescente constitui a componente da luz que se estende além da superfície do núcleo em direção ao revestimento da fibra. Em contraste com a luz que se propaga ao longo do núcleo, o campo evanescente não se desloca como uma onda contínua; ao invés disso, decai exponencialmente à medida que se distancia da superfície da fibra. Este campo exerce uma função essencial na transmissão luminosa através das fibras óticas. Em fibras que permitem modos de propagação múltiplos, o campo evanescente viabiliza uma interação eficaz entre o núcleo e o revestimento. Além disso, é de suma importância para os sensores de fibra ótica, nos quais pequenas alterações no ambiente circundante podem ser detectadas por meio de variações no campo evanescente.

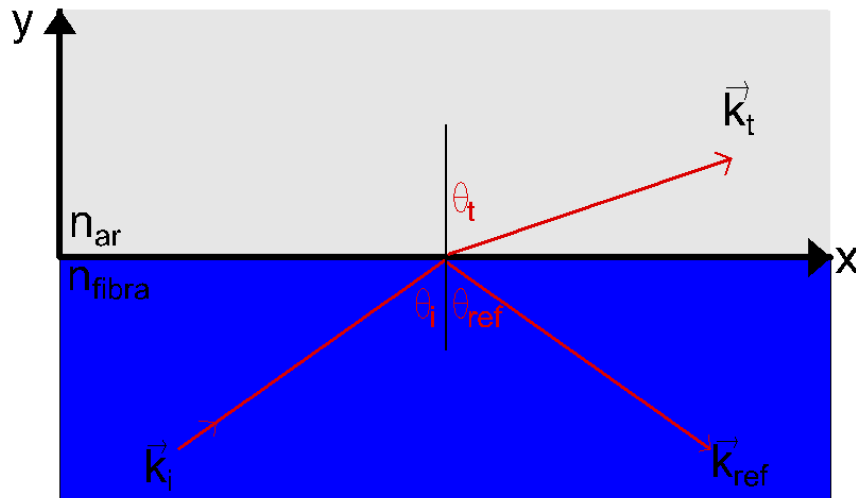
Considerando a interface ar/fibra ótica (Figura 8), onde $n_{fibra} > n_{ar}$ e $\theta_i > \theta_t$, conforme esquema da Figura 8, o campo transmitido será:

$$\vec{E}_t = \vec{E}_{0t} e^{-\beta y} e^{i\kappa x} \quad (14)$$

onde, o termo $\vec{E}_t = \vec{E}_{0t} e^{-\beta y}$ representa o campo evanescente na direção +y.

Sendo assim, o campo evanescente é descrito, matematicamente, por uma equação que mostra como a intensidade do campo decai exponencialmente à medida que penetra no meio menos denso. A amplitude do campo \vec{E}_t cai de seu valor máximo na interface para $1/e$ a uma distância $y = 1/\beta = d_p$ no meio opticamente menos denso. A distância dada por d_p é chamada de profundidade de penetração.

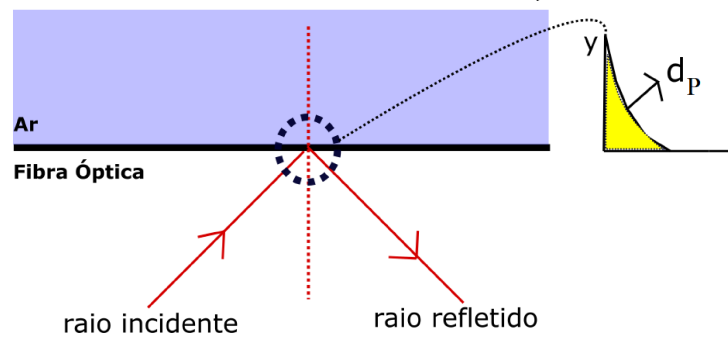
Figura 8 – Configuração esquemática transmissão de campo eletromagnético através da ótica geométrica.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 9, temos a representação esquemática de uma onda se propagando no interior de uma fibra ótica que atinge uma interface fibra ótica/ar. O campo evanescente na direção +y decai rapidamente ao se afastar da interface (gráfico da direita).

Figura 9 – Esquema de reflexão total da interface fibra ótica/ar, onde ocorre o campo evanescente.



Fonte: Autoria própria.

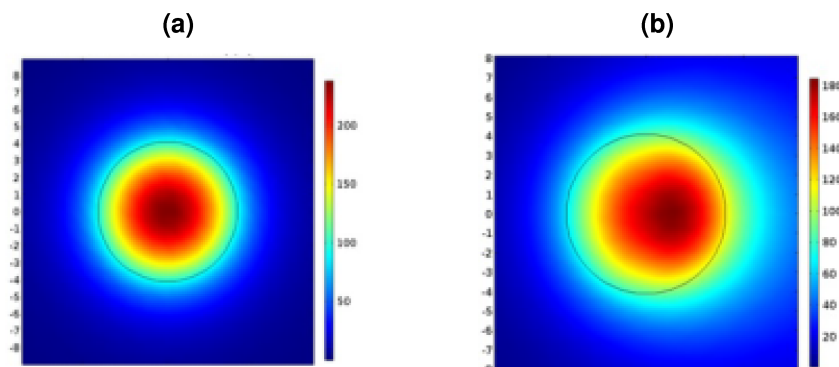
2.3 Sensor de fibra ótica em U

O sensor em U, produzido com fibra ótica de PMMA, foi primeiramente demonstrado em 1982, (TAKASHI; HAJIME, 1982), como proposta para a medição do índice de refração em meio líquido. Baseando-se no uso de fibra plástica de PMMA, o estudo conduzido por (GUPTA; DODEJA; TOMAR, 1996) envolveu tanto abordagens experimentais quanto teóricas para investigar o comportamento de sensores em formato de U com diversos raios de curvatura. O resultado desta pesquisa evidenciou que o sensor apresentou um aumento de sensibilidade de 6,5 vezes, comparado a uma fibra em linha reta, ao medir índices de refração variados de diferentes solventes.

Os sensores de fibra ótica moldados em U são produzidos visando o aumento da profundidade de penetração da onda evanescente. Assim, a luz propagada no núcleo da fibra sofre variações que dependem das propriedades óticas externas, bem como da geometria aplicada na região curvada da fibra. Além disso, a forma em U é ideal para detecção em regiões pontuais e profundas (DANNY; RAJ; SAI, 2018), possibilitando o desenvolvimento de sensores portáteis. Dadas essas vantagens, esses sensores foram explorados em inúmeras aplicações tais como: sensores físicos (como a medição de nível de líquido (RAJAMANI; DIVAGAR; SAI, 2019)), sensores químicos (por exemplo, a medição de solventes orgânicos (DIVAGAR *et al.*, 2018)) e biossensores (como os desenvolvidos para a detecção de bactéria *E. coli* (BHARADWAJ *et al.*, 2011)).

A modificação geométrica de fibra ótica afeta criticamente o desempenho do sensor, o que afeta também a sensibilidade. As Figuras 10a e 10b são imagens obtidas por simulação e apresentam a propagação do campo eletromagnético para uma fibra ótica reta e curvada (diâmetro de 10 mm), respectivamente.

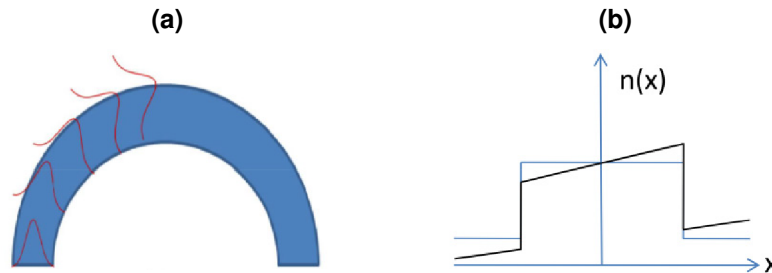
Figura 10 – Representação de uma seção transversal de fibra ótica empregada na simulação para calcular a perda por curvatura. Na subimagem (a), observa-se a propagação de luz na fibra sem curvatura, enquanto em (b) é mostrada a propagação na fibra curvada com um diâmetro de 10 mm.



Fonte: (VELAMURI *et al.*, 2018).

De uma maneira geral, a mudança geométrica causa um deslocamento no modo de propagação, em relação ao centro, que depende da dimensão da curvatura (Figura 11a). Como consequência, alguns modos de transmissão são perdidos, enquanto outros são deslocados de direção para fora da fibra (TAN *et al.*, 2020). Esse deslocamento acontece porque, na região da mudança geométrica, surge um índice de refração graduado (Figura 11b) e, por consequência, obtém-se um aumento da penetração do campo evanescente.

Figura 11 – Impactos da alteração geométrica na propagação das ondas eletromagnéticas do sensor em U. Na parte (a) é mostrado o deslocamento do modo de transmissão na seção curva da fibra e, na parte (b), o perfil do índice na região dobrada (linha preta).



Fonte: Adaptado de (PUNJABI; SATIJA; MUKHERJI, 2015).

2.4 Nanotecnologia

O prefixo nano, derivado do grego, significa anão, e na linguagem científica significa um bilionésimo ou 10^{-9} de alguma unidade de escala. Pelo Sistema Internacional (SI) de unidades, nanômetro (nm) indica uma unidade de medida espacial que é um bilionésimo de metro.

A ideia e o conceito por trás da nanotecnologia começaram com uma palestra, proferida em 29 de dezembro de 1959 e intitulada “*There is Plenty of Room at the Bottom*” (traduzido para o português como: “Há mais espaços lá embaixo”), na qual o físico Richard Feynman sugeriu a manipulação de átomos para a construção de novos materiais:

O que eu quero falar é sobre o problema de manipular e controlar coisas em escala atômica... Por que não podemos escrever os vinte e quatro volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete? (FEYNMAN, 1960)

Em 1974, o professor Norio Taniguchi, durante suas explorações e pesquisas de materiais no campo da usinagem, cunhou o termo nanotecnologia para descrever a tecnologia de construção na escala de aproximadamente 1 nm, (TANIGUCHI, 1974).

No entanto, a prática da nanotecnologia moderna começou apenas em 1981, quando o microscópio de varredura por tunelamento foi desenvolvido por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, resultando na obtenção do prêmio Nobel de Física de 1986 (BINNIG; ROHRER, 1986). Através desse instrumento, foi possível estudar superfícies atômicas na escala nanométrica.

Tendo isso em vista, nanotecnologia é definida como a ciência da manipulação de materiais e suas propriedades conduzidas na escala que varia de 1 a 100 nm. Um material nessa escala tem transformadas as suas propriedades mecânicas, térmicas, óticas, magnéticas, dentre outras. Assim, manuseando um mesmo material, pode-se obter uma série de propriedades diferentes.

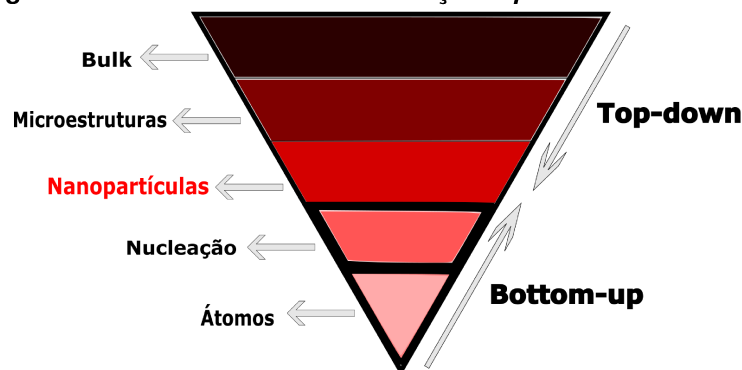
Um dos parâmetros intimamente ligados à tecnologia em escala nanométrica é a chamada razão entre área de superfície e volume. Este parâmetro possui vital importância para aplicações envolvendo catálise química e nucleação de fenômenos físicos. Em geral, a razão

entre área de superfície e volume cresce com a redução das dimensões características do material, e o inverso também é verdadeiro. Assim, à medida que o tamanho do material diminui, a proporção de átomos localizados na superfície aumenta em relação aos presentes no volume ou interior do material (*bulk*). Dado que o crescimento e as reações químicas catalíticas ocorrem nas superfícies, uma massa específica de nanomaterial apresentará maior reatividade em comparação com a mesma massa de material constituído por partículas de maior dimensão (MAIER *et al.*, 2007).

2.4.1 Nanofabricação

As diversas técnicas para a produção de materiais em nanoescala são tipicamente categorizadas em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*. A Figura 12 ilustra esquematicamente as etapas principais das técnicas mencionadas.

Figura 12 – Sínteses de nano fabricação *top-down* e *bottom-up*.



Fonte: Autoria própria (2025).

A fabricação *top-down* visa reproduzir um objeto existente de forma reduzida em comparação à escala original. Em outras palavras, processa-se a matéria-prima para remover átomos ou moléculas, de modo a alcançar a nanoestrutura almejada. Nesta técnica, são empregados com maior frequência os métodos mecânicos (como moagem), tratamentos termoquímicos, litografia por feixe de elétrons e litografia por feixe de íons, entre outros. Este tipo de processo demanda, em grande parte, altas quantidades de energia e equipamentos específicos, sendo a qualidade desses insumos crucial para o controle dos defeitos na nanopartícula, os quais comprometem muitas de suas propriedades (BHUSHAN, 2007).

A abordagem *bottom-up* consiste na criação de estruturas, átomo por átomo ou molécula por molécula. A grande variedade de linhas utilizadas, ao se adotar essa abordagem, pode ser dividida em três principais categorias: síntese química, auto-organização e organização determinada.

Existem inúmeras vantagens no uso de métodos de síntese química, entre os quais destacamos: técnicas simples, baixo custo (número reduzido de instrumentação em comparação com outros métodos), síntese em baixa temperatura (< 350 °C), é possível fazer a dopagem com

átomos (íons) durante a síntese, produção em grandes quantidades, possibilidade de variedade de tamanhos e formas, os materiais são obtidos na forma líquida mas podem ser facilmente convertidos em pó seco ou filmes finos (MAIER *et al.*, 2007).

2.4.2 Síntese de nanopartículas

As nanopartículas obtidas por métodos químicos dão origem ao que chamamos de coloides, ou sistemas coloidais. Trata-se de uma categoria de materiais em que duas ou mais fases (sólida, líquida ou gasosa), de materiais iguais ou distintos, coexistem e possuem pelo menos uma dimensão no intervalo de 1 nm a 1 μm . Materiais nano são uma subcategoria coloidal, caracterizada por ter uma dimensão dos coloides na escala nanométrica.

Quando dispersas em um meio líquido, as partículas estão sujeitas ao movimento Browniano. Consequentemente, as partículas colidem entre si, alterando a direção de seu movimento na solução. Embora o trajeto entre colisões sucessivas seja aleatório, a média da distância percorrida por uma partícula coloidal é descrita por Kulkurani (2015), conforme a equação a seguir:

$$\Delta \vec{R}^2 = \left(\frac{kT}{3\pi r\eta} \right) \cdot \Delta t \quad (15)$$

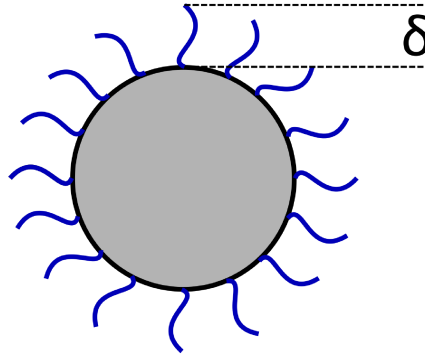
onde \vec{R} é a distância percorrida por uma partícula da posição inicial no intervalo de tempo Δt , k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do líquido, r é o raio da partícula e η é a viscosidade do meio líquido.

As partículas coloidais no líquido podem adquirir carga superficial através de sua composição ou do meio de dispersão, o que provoca o acúmulo de íons de cargas opostas ao redor delas (contra-íons), e tanto as partículas coloidais quanto os contra-íons possuem movimento browniano próprio, formando uma camada dupla dinâmica; considerando duas partículas coloidais com sua dupla camada de carga, a força elétrica de repulsão aumenta à medida que se aproximam, evidenciando que a concentração de cargas rege a interação (KULKARNI, 2015). A estabilidade dos coloides pode ser aumentada criando impedimento estérico por meio da adição de camadas de materiais diferentes das partículas coloidais, como polímeros e moléculas orgânicas, o que altera o tamanho efetivo das partículas e reduz as interações entre elas; essas são as nanopartículas encapsuladas, e, como exemplificado na Figura 13, a separação entre duas partículas aumenta em 2δ , onde δ é a espessura do material encapsulante.

Assim, as partículas coloidais interagem entre si dinamicamente e são afetadas por forças de Van der Waals (atração e/ou repulsão eletrostática), meio de dispersão, dupla camada elétrica e interações estéricas. Nem todas essas interações acontecem para todos os casos. Em geral, as contribuições dessas várias interações também são ditadas pela temperatura, pela concentração de partículas coloidais e pelo meio de dispersão.

Partículas coloidais são uma classe especial de nano materiais. O advento da técnica que propiciou sua produção data de 1847, quando Michael Faraday sintetizou nanopartículas

Figura 13 – Partícula coloidal com revestimento de espessura δ .



Fonte: Autoria própria (2025).

coloidais de ouro por rota química (FARADAY, 1847). Essas partículas são tão estáveis que, ainda hoje, é possível vê-las em exibição no Museu Faraday em *The Royal Institution*, Londres, como observado na Figura 14.

Figura 14 – Solução coloidal de ouro produzida por Michael Faraday.



Fonte: The Royal Institution.

2.4.3 Nucleação e crescimento das nanopartículas

A nucleação é um processo *bottom-up*, em que átomos e/ou moléculas se ligam para formar um sólido e pode ser homogênea ou heterogênea. Ela é chamada homogênea quando ocorre em torno de átomos constituintes da partícula resultante. A heterogênea pode ocorrer em torno de partículas estranhas do material resultante através da adição de partículas sementes.

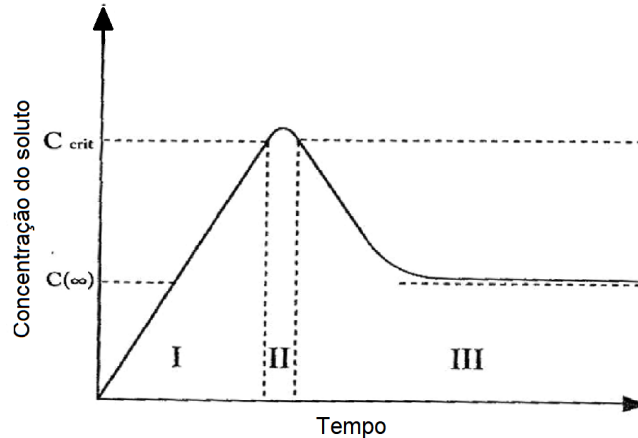
Segundo LaMer (LAMER; DINEGAR, 1950), processo de nucleação e crescimento é composto por três etapas:

- (I) um rápido aumento na concentração de monômeros livres na solução;
- (II) os monômeros sofrem uma explosão de nucleação;
- (III) após a nucleação, o crescimento ocorre de forma estável sob o controle da difusão de monômeros na solução ($C_{(\infty)}$).

Os três estágios são representados na Figura 15, que apresenta esquematicamente a concentração de monômeros em um gráfico em função do tempo. Nota-se que a nucleação

rápida ocorre quando a concentração de soluto se aproxima da supersaturação (C_{crit}). Se os núcleos adquirem átomos rapidamente por difusão através da solução, reduzindo assim a concentração de soluto, as partículas de tamanho uniforme são formadas em um tempo relativamente curto.

Figura 15 – Diagrama esquemático de LaMer.



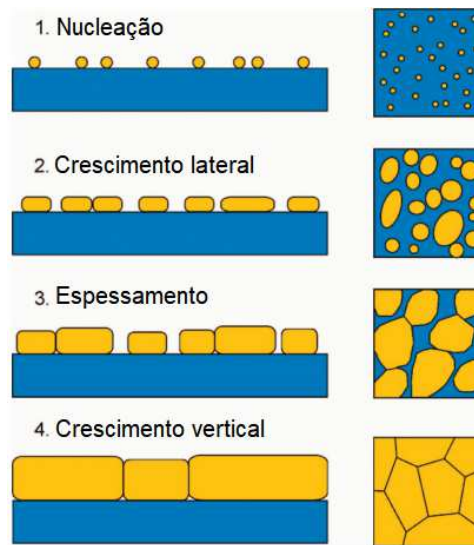
Fonte: Adaptado de (SUGIMOTO, 2007).

O crescimento e aumento das nanopartículas também podem ocorrer sobre um substrato. Nesse caso, ele é colocado em contato com a solução coloidal, e as nanopartículas são depositadas em sua superfície. Conforme ilustrado na Figura 16, ocorrem os seguintes processos:

- (I) nucleação, com a adesão das nanopartículas ao substrato;
- (II) crescimento lateral das nanopartículas;
- (III) espessamento, em que os aglomerados aumentam de tamanho sobre o substrato, podendo atingir a cobertura total;
- (IV) crescimento vertical, em que, com a superfície totalmente coberta, a adsorção passa a produzir apenas crescimento vertical.

À medida que o tempo de exposição à solução coloidal aumenta, o filme formado tende a ser mais espesso e a cobertura do substrato é ampliada. Isso altera as propriedades físicas do material. O crescimento deste filme de nanopartículas é crucial para a interação entre o substrato e o ambiente, pois influencia a transmissão de luz dentro da fibra. Assim, existem percentuais ideais de cobertura do substrato para cada aplicação específica (TAN *et al.*, 2020). Para alcançar esses objetivos, os protocolos de fabricação são desenvolvidos para reduzir a formação de agregados que possam comprometer o desempenho do sensor (SPASOPOULOS *et al.*, 2018).

Figura 16 – Representação esquemática do crescimento de filme de nanopartículas (amarelo) em um substrato (azul), através das fases: nucleação, crescimento lateral, espessamento e crescimento vertical.

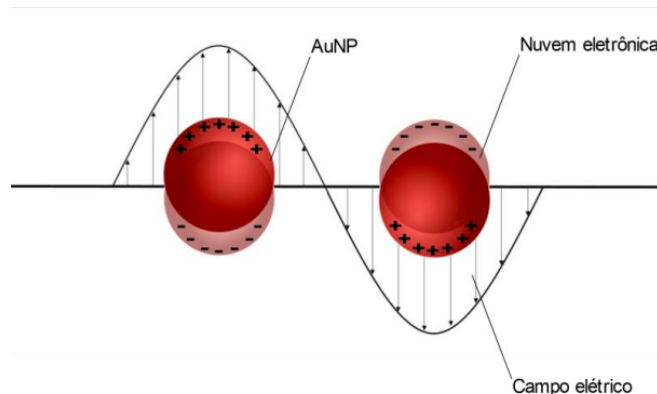


Fonte: (KAUNE *et al.*, 2009).

2.5 Funcionamento físico e químico do sensor de fibra ótica em forma de U baseado em LSPR para a detecção de glifosato

O sensor de fibra ótica baseado na LSPR utiliza a interação entre as AuNPs e o glifosato para realizar a detecção ótica. A LSPR ocorre quando as nanopartículas de ouro, ao serem excitadas pela luz transmitida pela fibra ótica, apresentam oscilações coletivas de seus elétrons de condução na interface nanopartícula-meio externo (SAU *et al.*, 2010), ver Figura 17.

Figura 17 – Representação da oscilação coletiva dos elétrons de nanopartículas de ouro quando sofrem incidência de um campo elétrico.



Fonte: Adaptado de (DIAS, 2020).

Essas oscilações são extremamente sensíveis ao ambiente dielétrico ao redor das nanopartículas, como o índice de refração da solução onde estão imersas. As modificações na proximidade das AuNPs resultam em um deslocamento no comprimento de onda do pico de ressonância plasmônica e mudanças na sua intensidade. A análise da absorção A [D.O., densi-

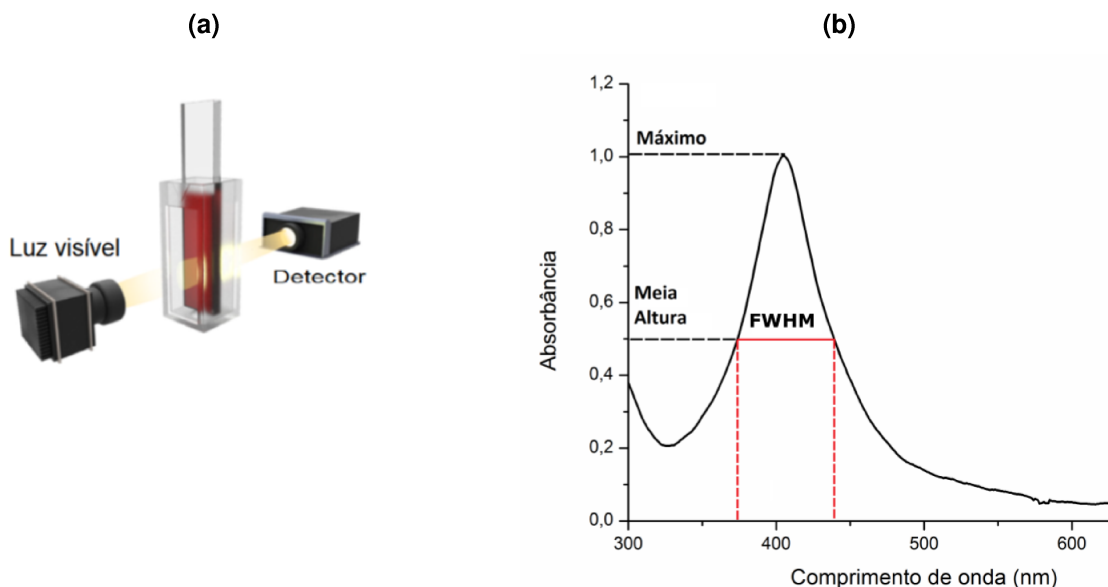
dade ótica] em um solvente com nanopartículas metálicas suspensas enfatiza a atenuação da intensidade do feixe de luz em função do comprimento de onda incidente. Para determinar a relação entre a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação e sua absorção, usa-se a Lei de Lambert-Beer:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (16)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida e I_0 é a intensidade da radiação incidente, com $I_0 \geq I$.

O fenômeno LSPR é observável utilizando espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (Figura 18a), e pode ser detectado até mesmo a olho nu (LEMINEUR; SACI; RITCEY, 2016). Através desta técnica espectroscópica, possibilita-se determinar o tamanho médio das nanopartículas a partir do comprimento de onda no qual ocorre a máxima absorbância (HORVATH, 2009). Ademais, a Largura à Meia Altura, do inglês *Full Width at Half Maximum* (FWHM) dos espectros obtidos permite inferir sobre a distribuição de tamanhos das nanopartículas, uma vez que uma largura menor indica uma distribuição mais uniforme. Na Figura 18b, ilustra-se um exemplo de espectro de absorção de nanopartículas e seus pontos relevantes.

Figura 18 – Apresentação de um espectro de UV-Vis de uma solução contendo nanopartículas, destacando-se os pontos de interesse, incluindo o pico máximo de absorbância e a largura total à meia altura (FWHM).

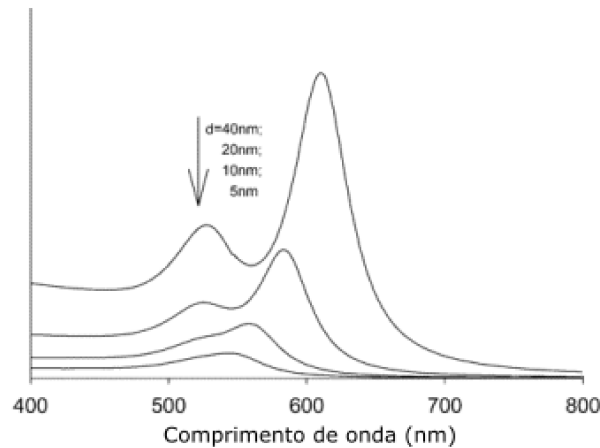


Fonte: Adaptado de (PUNJABI; SATIJA; MUKHERJI, 2015).

As nanopartículas metálicas – como ouro, prata e cobre – possuem uma absorção (bandas de plásmon) bem definida em regiões específicas do espectro eletromagnético. Alguns fatores determinam o comprimento de onda central dessa banda e sua intensidade, entre eles os mais importantes são: distribuição do tamanho das nanopartículas, forma (esferas, bastões, triângulos, cubos, etc.) e o meio onde elas estão (viscosidade, constante dielétrica e íons ou moléculas coordenadas à superfície) (KULKARNI, 2015). Sendo assim, vemos que esses fatores

fazem com que o espectro de extinção possa sofrer um deslocamento no pico e/ou alargamento da banda, além de mudanças de intensidade, Figura 19.

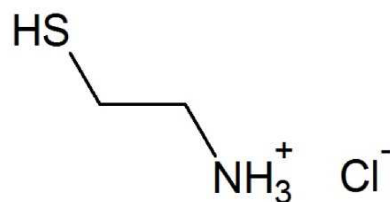
Figura 19 – Modificações nos espectros de absorção de nanopartículas de ouro em dispersão devido à variação de tamanho.



Fonte: (EUSTIS; EL-SAYED, 2006).

O funcionamento químico do sensor está baseado na afinidade das nanopartículas de ouro, encapsuladas com cisteamina (cis-AuNPs), pelas moléculas de glifosato. A cisteamina atua como agente funcionalizador, facilitando a adsorção eletrostática das moléculas de glifosato à superfície das AuNPs. A cisteamina (2-aminoetanotiol) é uma molécula aminotiol que apresenta dois grupos terminais, o tiol (-SH) e a amina (-NH₂), como mostrado na fórmula estrutural presente na Figura 20.

Figura 20 – Fórmula estrutural do cloridrato de cisteamina.

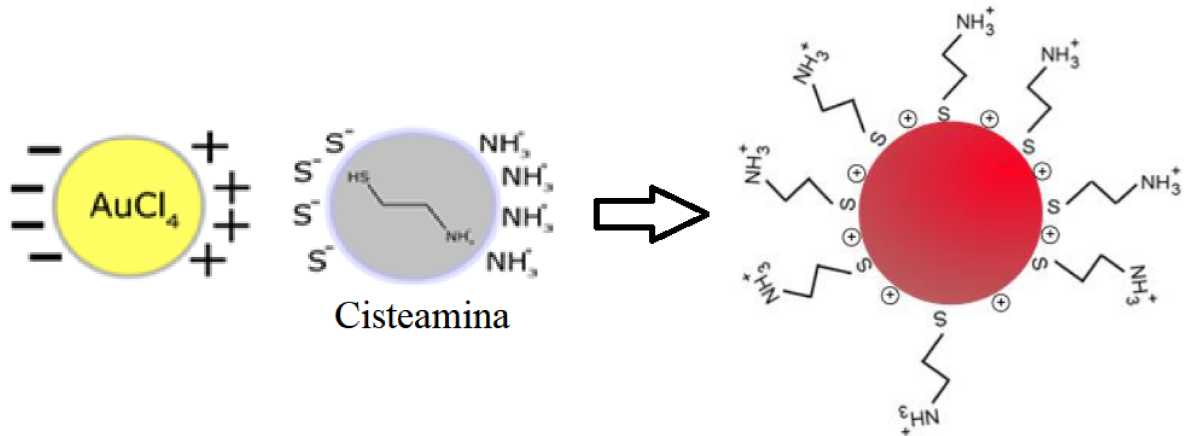


Fonte: Autoria própria (2025).

Devido à força de repulsão eletrostática, a cisteamina desempenha um papel fundamental como agente passivante em AuNPs, conforme descrito em estudos anteriores (ZHENG *et al.*, 2013). Isso é essencial para evitar a aglomeração dessas nanopartículas. O mecanismo ocorre quando o átomo de enxofre presente no grupo tiol da cisteamina se liga às superfícies das nanopartículas de ouro. Esta interação resulta na liberação do grupo amina protonado (-NH₃⁺); o processo é ilustrado na Figura 21.

A interação com o glifosato modifica o índice de refração ao redor das nanopartículas, gerando uma alteração detectável no espectro de absorção óptica. Quanto maior a concentração

Figura 21 – Nanopartícula de ouro passivada com cisteamina.

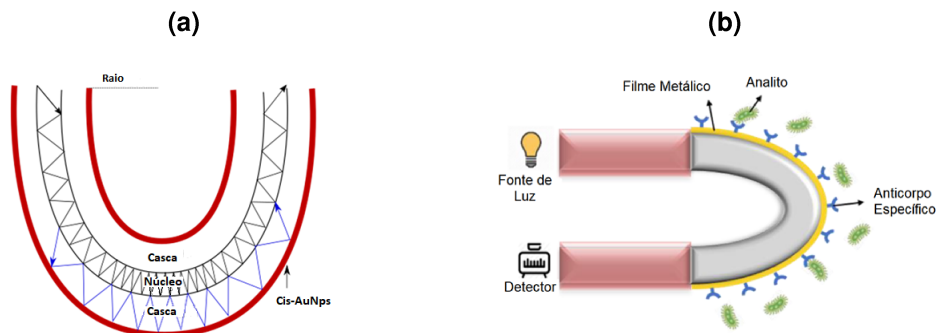


Fonte: Autoria própria (2025).

de glifosato, mais intensa será a adsorção, promovendo um deslocamento para o vermelho (*red-shift*) no pico de ressonância plasmônica, conforme observado nos espectros UV-Vis.

Fisicamente, o sensor utiliza a fibra ótica em forma de U para maximizar a interação com o campo evanescente. A luz propagada pelo núcleo da fibra ótica interage com as cis-AuNPs depositadas na superfície da fibra, Figura 22a. O campo evanescente gerado na região curvada da fibra aumenta a sensibilidade do sistema, permitindo a detecção de pequenas alterações no índice de refração, Figura 22b. Assim, quando as moléculas de glifosato interagem com as AuNPs, as mudanças óticas são amplificadas, tornando possível a detecção em concentrações muito baixas, como demonstrado pelos deslocamentos nos espectros de UV-Vis.

Figura 22 – Transmissão de luz através da U-POF com uma camada de cis-AuNPs. Em (a) é apresentado o diagrama esquemático da transmissão de luz pela U-POF com uma camada de cis-AuNPs, enquanto em (b) está a ilustração gráfica do sensoriamento de analitos presentes no ambiente ao redor do sensor.



Fonte: Adaptado de (PUNJABI; SATIJA; MUKHERJI, 2015).

2.6 Sensorgrama LSPR

Um sensorgrama é um gráfico que acompanha a resposta LSPR do sensor, em relação ao tempo, na ligação com o analito. Desse modo, é uma técnica utilizada para informar sobre a dinâmica de ligação entre um analito e um ligante, auxiliando na determinação do melhor tempo de contato com as amostras. O analito refere-se à biomolécula ou à molécula sob investigação, enquanto o ligante é o componente de reconhecimento que é fixado no sensor LSPR.

Além das informações da cinética de afinidade relacionadas ao analito e ao filme de nanopartículas, pode-se indicar sobre a concentração e afinidade relacionada ao analito e ligante (SCHASFOORT, 2017). Para tal, ele possui algumas fases determinadas (Figura 23):

(I) Linha de base: fase inicial, onde o sensor é colocado em contato com uma solução (tampão, solução salina, água destilada, etc.) para verificar qualquer variação do sinal decorrente da montagem experimental. O ideal é obter uma linha de base plana; caso contrário, é uma indicação de que o sistema deve ser verificado e limpo (WEI, 2021). Essas medidas iniciais podem levar até 15 minutos.

(II) Associação: curva de crescimento, é onde os analitos começam a se ligar e a serem imobilizados pelos ligantes na superfície do sensor. É indicada pelo aumento inicial acentuado do sinal LSPR no sensorgrama e é idealmente uma curva exponencial. O tempo de medida é o necessário para a coleta de dados que construam a curva de crescimento.

(III) Estabilidade: Esta fase ocorre na porção plana superior do sensorgrama. A fase de estado estacionário ocorre quando o analito está se ligando fortemente ao ligante e o sistema está se aproximando do equilíbrio. Não deve ser confundida com saturação, pois não significa que todos os ligantes foram ligados aos analitos.

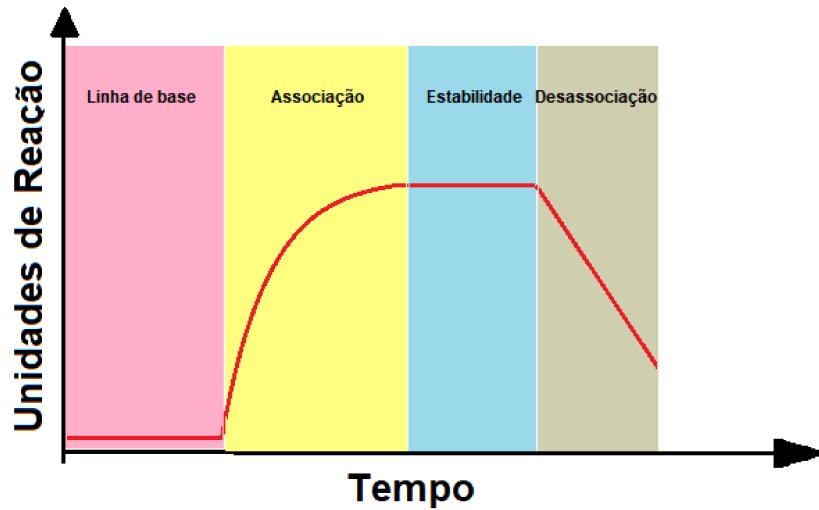
(IV) Desassociação: esta fase começa quando a solução do analito é substituída por uma solução de lavagem (tampão, água destilada, solventes, entre outros), o que faz com que as interações específicas entre os analitos e os ligantes sejam quebradas. É representada pela curva inclinada para baixo após a fase de estado estacionário. Qualquer limitação de transporte de massa ou outros fatores pode afetar o formato desta fase.

2.7 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman, ou espalhamento inelástico, é um fenômeno no qual a radiação espalhada ocorre com frequência de radiação diferente da radiação incidente (RAMAN, 1928). No espalhamento Raman, a radiação incidente interage com os modos vibracionais e rotacionais moleculares da matéria. Este fenômeno é dividido em dois casos diferentes: Stokes e Anti-Stokes.

O espalhamento Raman Stokes é caracterizado quando ao ceder energia para o sistema, a radiação espalhada tem comprimento de onda maior do que a incidente, sendo quantizada na forma de fótons de menor energia. Para o espalhamento Anti-Stokes, os modos vibraci-

Figura 23 – Representação gráfica de um sensorgrama LSPR a partir de um de ligação direta com o analito, composto pelas fases: linha de base (rosa), associação (amarelo), estado estacionário (azul) e desassociação (cinza).

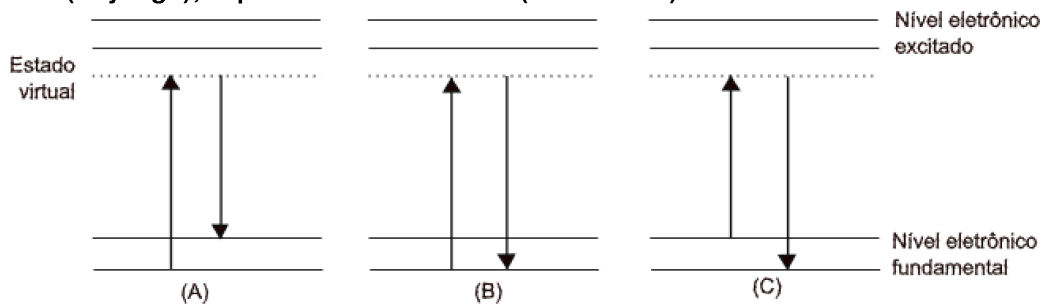


Fonte: Autoria própria (2025).

onais moleculares estão pré-excitados, cedendo energia para a radiação incidente e resultando em um espectro de espalhamento com bandas em comprimentos de onda menores, sendo quantizada na forma de fótons com maior energia.

Considerando a baixa energia térmica no sistema em relação à temperatura ambiente, a probabilidade de se encontrar moléculas em estados vibracionais pré-excitados é menor e, em geral, as linhas Stokes são mais intensas. Um esquema comparativo dos processos Stokes e Anti-Stokes com o fenômeno de espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) é apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Espalhamento de luz: (A) espalhamento inelástico (Stokes); espalhamento elástico (Rayleigh); espalhamento inelástico (anti-Stokes).



Fonte: Autoria própria (2025).

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na região estudada estão vibrando, e essa frequência de vibração possibilita a identificação da geometria molecular, do arranjo dos átomos e informações sobre as interações moleculares (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

Essa técnica é vantajosa por possibilitar a obtenção de uma região espectral de assinatura, correspondente aos modos de vibração molecular da substância na região visível do espectro eletromagnético, permitindo a utilização de componentes óticos mais simples em relação à espectroscopia no infravermelho.

Como desvantagem da espectroscopia Raman, que pode interferir na execução de pesquisas, pode ser citada a baixa intensidade do sinal, ocasionando uma baixa relação sinal-ruído das amostras. Estima-se que de cada 10^8 fótons que incidem sobre uma substância, somente um seja espalhado inelasticamente (CHASE, 1987). Outro fator limitante da técnica é a taxa de emissão de fótons por fluorescência ser da ordem de 10^4 a 10^8 vezes mais intensa que o espalhamento Raman.

2.7.1 Espalhamento Raman Aprimorado por Superfície

O Espectroscopia Raman Aprimorado por Superfície, do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS), é uma técnica que amplifica a intensidade do sinal de espalhamento Raman de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas, frequentemente de prata ou ouro. Estudos demonstram que essa técnica apresenta a propriedade de intensificar o sinal Raman por fatores da ordem de 10^4 até 10^{15} vezes. Essas superfícies criam campos eletromagnéticos intensificados em pontos específicos, que interagem com as moléculas do analito (a substância a ser analisada). Quando as moléculas do analito se ligam a essa superfície metálica, o efeito SERS faz com que suas vibrações moleculares gerem um sinal Raman mais forte e, portanto, mais fácil de detectar. Em resumo, a técnica SERS permite a detecção de moléculas em concentrações muito baixas, pois a superfície metálica aumenta a eficácia do espalhamento Raman, facilitando a análise química e a identificação de compostos. (STROBBIA; LANGUIRAND; CULLUM, 2015).

Atualmente, a alta sensibilidade da técnica permite também que sejam obtidos espectros de moléculas em concentrações da ordem de 10^{-10} mol/L, garantindo aplicações nas áreas médica e ambiental. O efeito SERS pode ocorrer graças a dois mecanismos diferentes que levam à amplificação: químico (transferências de carga) e eletromagnético.

O mecanismo de transferência de cargas está relacionado à quimissorção da molécula e à troca de cargas entre o adsorbato e o substrato metálico, resultando na formação de um complexo na superfície. Essa transferência é favorecida em regiões rugosas da superfície metálica, onde ocorre a criação de um par “elétron-buraco”. Esse fenômeno facilita a transferência ressonante de um elétron para os orbitais vazios do adsorbato no estado eletrônico excitado. Quando o elétron retorna ao metal, ocorre a emissão de um fóton Raman, enquanto a molécula continua vibracionalmente excitada. (LANGILLE; PERSONICK; MIRKIN, 2013).

O mecanismo eletromagnético consiste na oscilação coerente de elétrons na superfície metálica a partir da incidência de luz em determinada frequência, processo que resulta no

fenômeno LSPR, gerando um intenso campo eletromagnético e, conseqüentemente, uma intensificação no sinal Raman, o SERS.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No Capítulo 3, apresentam-se os materiais e métodos aplicados no desenvolvimento e na caracterização do sensor em U baseado em LSPR de fibra ótica para detecção de glifosato. Este capítulo inclui a descrição dos reagentes e equipamentos empregados, abordando desde a síntese e deposição das nanopartículas de ouro até a montagem do sensor e a preparação das amostras. Também, detalha-se os procedimentos e técnicas analíticas, incluindo os métodos de limpeza, preparação das amostras e tratamentos matemáticos aplicados para análise de dados.

3.1 Reagentes e materiais

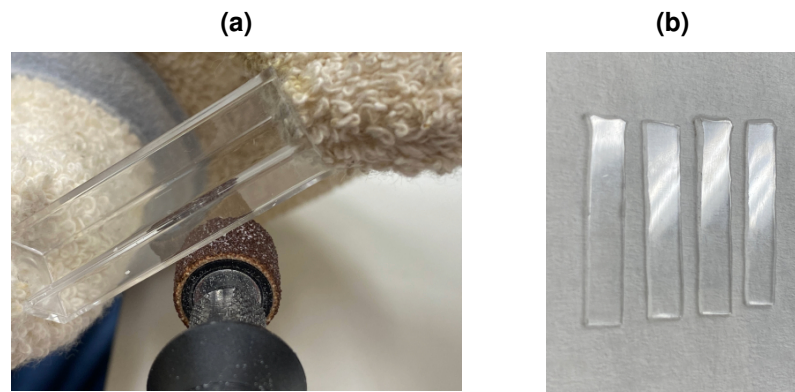
Para a síntese de cis-AuNPs foram adotados os seguintes reagentes: ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (CAS: 16961-25-4, Sigma - Aldrich), cloridrato de cisteamina (2-aminoethanethiol) (CAS: 156-57-0, Sigma - Aldrich), borohidreto de sódio (NaBH_4) (CAS: 16940-66-2, ALPHATEC). Foi utilizada, ao longo dos experimentos, água deionizada de condutividade elétrica a 25°C: 2,75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Cloroquímica).

As soluções líquidas de glifosato foram preparadas a partir de uma solução-mãe de 4 mM, obtida pela dissolução de sal de glifosato puro (CAS: 287399-30-8, Sigma-Aldrich) em água duplamente destilada.

Para a limpeza, utilizou-se detergente para vidrarias pH 7 (ALPHATEC).

Foram confeccionadas lâminas de PMMA provindas de cubetas (01961-00, KARTELL). A Figura 25a mostra o procedimento de lixagem, aplicado para a formação das lâminas utilizadas neste estudo, Figura 25b.

Figura 25 – O processo de preparação das lâminas de PMMA: em (a) é mostrada a lixagem da cubeta, e em (b), as lâminas finalizadas.



Fonte: Autoria própria (2025).

3.2 Equipamentos e instrumentação

Para a síntese de cis-AuNPs e limpeza de vidrarias, utilizou-se: água duplamente destilada produzida com o emprego do destilador de água (EVOXX, EVOXX Equipamentos); agitador magnético com aquecimento (K40-1810H, Kasvi); estufa de esterilização e secagem digital (SSD, My Labor).

As massas dos reagentes sólidos foram obtidas com balança analítica (AUW 220D, Shimadzu), com resolução de 0,01 mg.

Para as medidas de índice de refração, empregou-se: refratômetro de bancada Abbe (DR-A1, Atago), operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm (0,0001)$, realizadas em temperatura constante ($19,0 \pm 0,2$) °C, mantida por banho térmico (RE212, Lauda), com resolução de 0,1 °C.

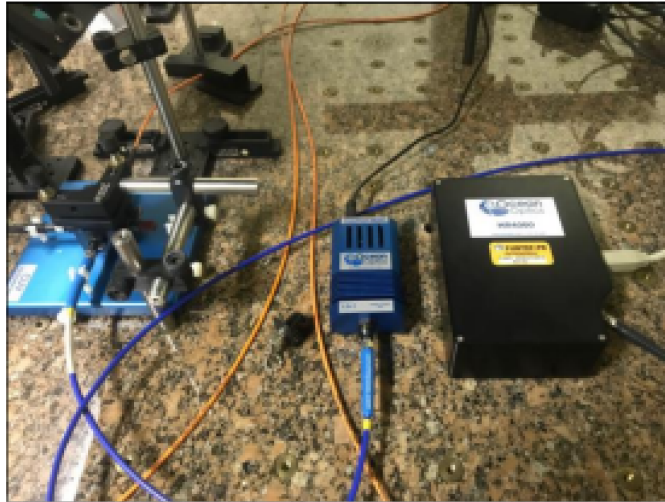
Para a produção de cada sensor, foi utilizado um segmento de 40 cm de fibra ótica plástica (Rayon CK-10, Mitsubishi) com núcleo de PMMA e casca de PMMA fluorado, índices de refração de 1,49 e 1,41, respectivamente, abertura numérica de 0,5 e diâmetro total de 250 μm (sendo 240 μm de núcleo).

Para as medidas de absorção UV-Vis foram empregados: uma fonte de luz contendo uma lâmpada de tungstênio (LS-1, Ocean Optics) e um espectrômetro a fibra ótica (Ocean Optics, HR4000) - com temperatura da sala em $19,0 \pm 0,5$ °C - que permitem a obtenção de espectros óticos de extinção na região entre 200 nm e 1150 nm. A resolução do equipamento (incerteza do Tipo B) é de 250 pm. Para as medidas com amostras líquidas (em cubetas) e com amostras depositadas em lâminas de PMMA, foi utilizada uma fibra ótica de 200 μm de diâmetro do núcleo (P200-2-UV-VIS, Ocean Optics), a qual leva a luz da lâmpada até um suporte para cubetas (CUV-ALL-UV, Ocean Optics) com quatro portas, tal como consta da Figura 26. Utilizou-se ainda outra fibra ótica - com 200 μm de diâmetro do núcleo, resultando em uma resolução (critério de Rayleigh) de aproximadamente 6,6 nm - para levar a luz do suporte até o espectrômetro HR4000. O tempo de integração foi de 70 ms, com média de 30 espectros e 5 aquisições por espectro.

Os espectros Raman foram obtidos por meio do espectrômetro da StellarNet Raman-HR-TEC-X2 (resolução de 4 cm^{-1}), laser 638 nm, 50 mW, $200\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$, o qual pode ser acoplado a um microscópio ótico Olympus CX31, com objetivas de 4x, para medir amostras sólidas (deposição em lâminas de PMMA), via a ponta de prova da StellarNet Raman-Probe-638, Figura 27. Cada espectro foi coletado 5 vezes, sendo que cada aquisição utilizava tempo de integração de 70 ms e 30 médias.

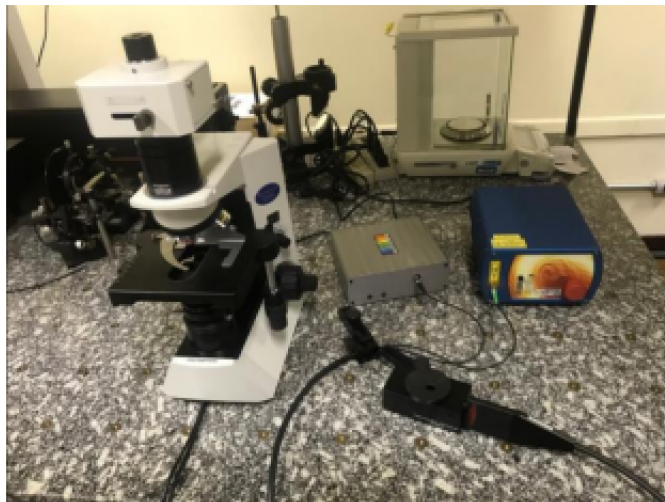
Disponibilizado pelo Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, foram obtidas imagens Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) empregando o Microscópio Eletrônico de Varredura (Zeiss, modelo EVO MA 15), com filamento de tungstênio e câmara para amostras de até 250 mm de diâmetro

Figura 26 – Disposição dos equipamentos para análise de extinção, espectrofotômetro UV/VIS, fonte de luz de banda larga e fibra ótica.



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 27 – Montagem experimental para obtenção dos espectros Raman.



Fonte: Autoria própria (2025).

e massa de 500 g com movimento total do estágio (XYZ e inclinação) ou 2 kg com movimento em XYZ ou 5 kg com movimento apenas em XY.

Fornecido pelo Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, foram utilizados equipamentos para imagens MEV e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): Microscópio Eletrônico de Varredura (TESCAN VEGA3 LMU), com resolução de 3 nm, que permite ampliações de até 300 kX; Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL JEM 1200EX-II), com resolução de 0,5 nm, que permite ampliações de até 600 kX.

3.3 Limpeza dos substratos e materiais

Para a limpeza das vidrarias, foi preparada uma solução com 3% de detergente para vidrarias e água destilada, sobre agitador magnético. Quando a solução atingiu 100 °C, todas

as vidrarias foram completamente mergulhadas por três horas. Após esse período, as vidrarias foram retiradas e enxaguadas em abundância com água corrente e, em seguida, com água destilada, para a completa remoção de resíduos. A secagem foi realizada em estufa por 20 min, com temperatura de 60 °C.

Todas as fibras dos sensores U-POF e lâminas de PMMA empregados no trabalho foram limpas através de lavagem manual com detergente para limpeza de vidrarias e água destilada. Em seguida, todo esse material foi disposto para completa secagem em temperatura ambiente antes do uso.

3.4 Síntese das nanopartículas de ouro (cis-AuNPs)

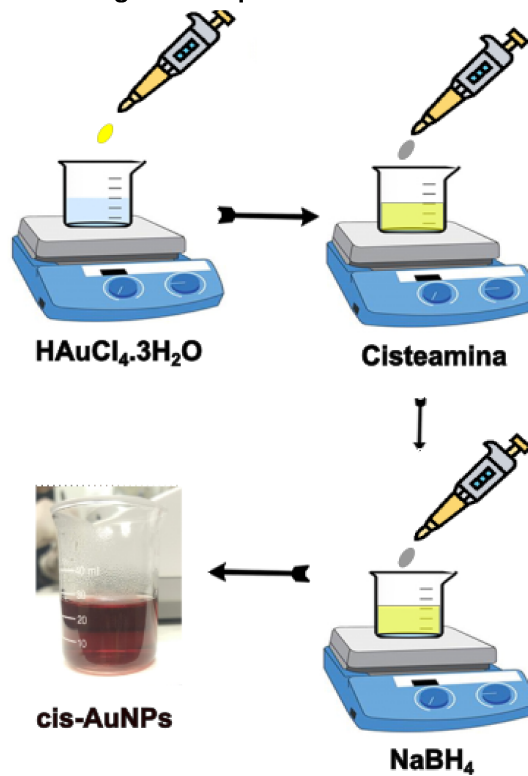
A metodologia original para a síntese de cis-AuNPs foi modificada a partir do trabalho de ZHENG et al. (2013), empregando a rota química no método *bottom-up*. Para determinar a receita mais adequada, foram conduzidos múltiplos experimentos que variaram as concentrações, volumes, assim como as temperaturas envolvidas no processo de produção.

Foram adicionados 1 mL de água deionizada em 1 g de ácido tetracloroaurico trihidratado. Dessa solução aquosa, com concentração de 1,4 mM, foram adicionados 8,3 µL em 25 mL de água deionizada. Essa mistura permaneceu 5 minutos em agitação com a sala em temperatura ambiente (aproximadamente 19 °C). Em seguida, 250 µL de cisteamina preparada em 0,213 M foram adicionados e a mistura permaneceu em agitação (aproximadamente 600 rpm) por 20 minutos com temperatura em aproximadamente 50 °C. Após esse período, acrescentaram-se 12,5 µL de solução de 10 mM de Borohidreto de sódio preparado imediatamente, concentração de 10 mM, continuando a solução em agitação com temperatura ajustada para 60 °C por 2 minutos, tempo necessário para a solução obter uma coloração vermelho-vinho e homogênea, conforme observado no esquema da Figura 28.

3.5 Preparação das amostras de glifosato em água

A preparação das soluções de glifosato iniciou-se com uma solução base com uma concentração inicial de 4 mM. Para alcançar essa concentração, 17,25 mg do sal de glifosato foram pesados e colocados em um balão volumétrico de 25 mL, onde foram subsequentemente diluídos com água que passou por um processo de dupla destilação. Com esta solução inicial em mãos, foram então feitas diluições sucessivas para gerar soluções com concentrações mais baixas, adequadas para uso subsequente. Uma alíquota da amostra foi retirada para a medição do índice de refração, que, para todas as amostras, foi de $(1,3333 \pm 0,0001)$.

Figura 28 – Diagrama esquemático da síntese de AuNPs.



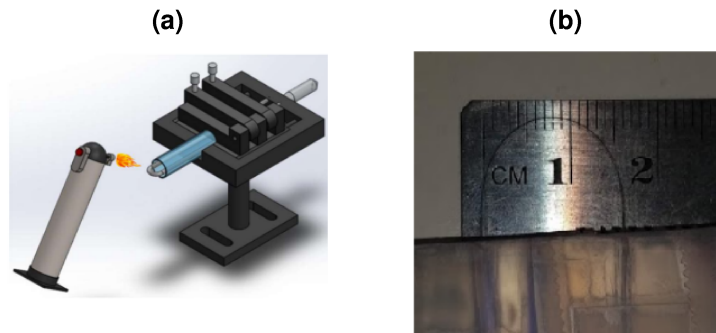
Fonte: Autoria própria (2025).

3.6 Produção do Sensor em U

Com base em revisões de estudos literários anteriores ((SRIVASTAVA *et al.*, 2012) (CHEN KUAN-CHIEH; CHIANG, 2018)), foram inicialmente criados sensores de fibra de sílica monomodo operando na faixa espectral de 488 nm a 633 nm (SM450 – THORLABS). A manufatura desses sensores foi realizada utilizando um processo de moldagem induzido por calor de chama, no qual a fibra foi devidamente tensionada e fixada sobre uma plataforma, sendo subsequentemente aquecida por um maçarico a gás e, então, resfriada até alcançar a temperatura ambiente, Figura 29a. Dessa forma, foi possível produzir um sensor com um diâmetro aproximado de 15 mm, Figura 29b. Este processo de aquecimento, aplicado à curvatura da fibra, resultou na fragilização do material, o que a tornou mais suscetível a quebras. Além disso, a incapacidade de gerar curvaturas menores comprometeu a sensibilidade do sensor. Combinando esses fatores, concluiu-se ser mais adequado empregar um material com maior resistência às modificações em sua geometria.

Para o processo de fabricação com a POF, uma seção de fibra ótica com comprimento de 5 cm é curvada e fixada em um suporte utilizando cimento resinoso fotopolimerizável de dupla cura (RelyX U200, 3 M), conforme ilustrado na Figura 30a. Subsequentemente, a fibra é moldada em torno de um corpo cilíndrico com um diâmetro de 3 mm, como mostrado na 30b. Depois, o sistema é submetido a um aquecimento durante 20 minutos em vapor d'água a uma temperatura de 70,0 °C, seguido por um resfriamento até alcançar a temperatura ambiente. Este

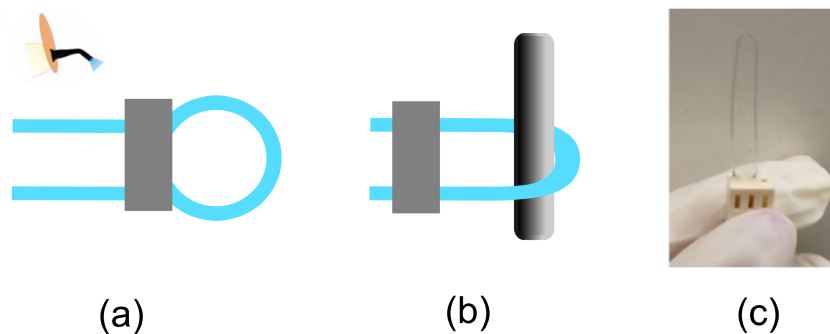
Figura 29 – Sensor de fibra ótica mono modo em U fabricado por aquecimento a chama: (a) o processo de moldagem induzido por calor de chama; (b) sensor pronto.



Fonte: (CHEN KUAN-CHIEH; CHIANG, 2018).

processo de tratamento térmico resulta em um dispositivo de fibra em forma de U, que preserva sua configuração geométrica após ser retirado do corpo cilíndrico, conforme ilustrado na Figura 30c.

Figura 30 – Produção de sensor em U em um segmento de fibra ótica plástica.



Fonte: Autoria própria (2025).

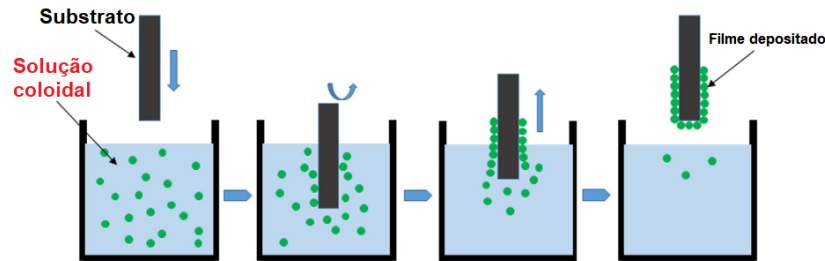
3.7 Deposição de cis-AuNPs

Visando o desenvolvimento de uma técnica replicável e satisfatória para deposição de cis-AuNPs no sensor U-POF e lâmina, realizou-se o estudo das propriedades UV-Vis do filme de nanopartículas para diferentes tempos de deposição através da técnica deposição-por-imersão. Nesta técnica, as nanopartículas são depositadas por meio de imersão na solução coloidal, como mostrado graficamente na Figura 31. Ela oferece vantagens como facilidade de implementação, operação simples, baixo custo de equipamentos e produção de resultados consistentes e replicáveis (GROSSO, 2011), seguindo um processo que inclui etapas:

1. Imersão: O substrato é mergulhado em uma solução contendo compostos nanopartículas.
2. Formação do filme: Um filme líquido é formado na superfície do substrato.

3. Retirada: O substrato é retirado da solução a velocidade constante.
4. Secagem: O filme seca à temperatura ambiente, eliminando os solventes voláteis.

Figura 31 – Diagrama das etapas presentes na técnica de deposição de nanopartículas dip-coating.



Fonte: (NEACȘU *et al.*, 2016).

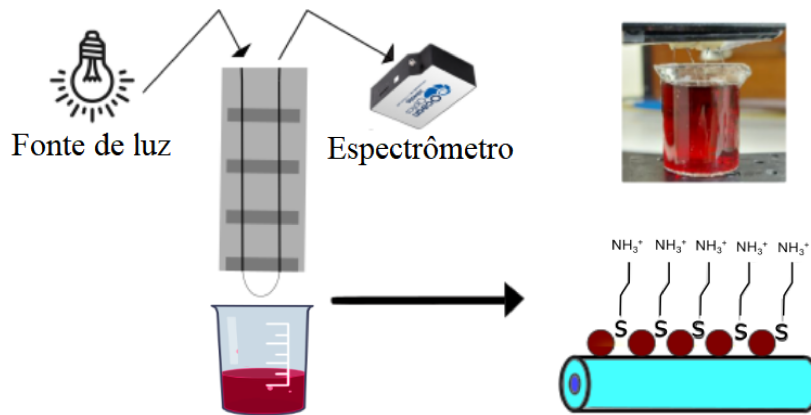
Para realizar uma investigação detalhada sobre o processo de deposição e a interação das cis-AuNPs na superfície de PMMA, foram registrados espectros de absorção em função do tempo de deposição nas lâminas de PMMA. Foi procedida a imersão de 6 lâminas em uma solução coloidal de cis-AuNPs. Cada lâmina foi cuidadosamente retirada da solução após diferentes tempos de deposição definidos, quais sejam: 0,5 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 40 minutos e 60 minutos. Após a remoção, as lâminas ficaram armazenadas em uma dessecadora de vidro por um período de 2 horas, para garantir a secagem completa do filme. Posteriormente, procedeu-se à análise de cada lâmina utilizando um espectrômetro UV-Vis.

Em cada ensaio realizado neste trabalho, fabricou-se um sensor U-POF que, após secagem completa da região em U para deposição, foi imerso na solução coloidal com o intuito de observar sua resposta ao tempo de deposição, enquanto espectros de absorção UV-Vis foram gravados para análise posterior, em função de tempos pré-determinados de deposição, conforme o arranjo experimental mostrado na Figura 32.

A superfície da fibra, que é carregada negativamente pela solução coloidal ácida (pH=4) (ISHIDA *et al.*, 2008), se liga às AuNPs carregadas positivamente. Essas nanopartículas ligadas reagem com os átomos de enxofre das moléculas de cisteamina, liberando o grupo amino carregado positivamente NH_3 . Quando o sensor em forma de U entra em contato com uma amostra de água contendo glifosato, os grupos funcionais de glifosato carregados negativamente, carboxílico COOH e fosfônico PO_3H_2 , reagem com os grupos amino carregados positivamente NH_3 da cisteamina, conforme representado na Figura 32. Como resultado, as moléculas de glifosato se ligam ao filme.

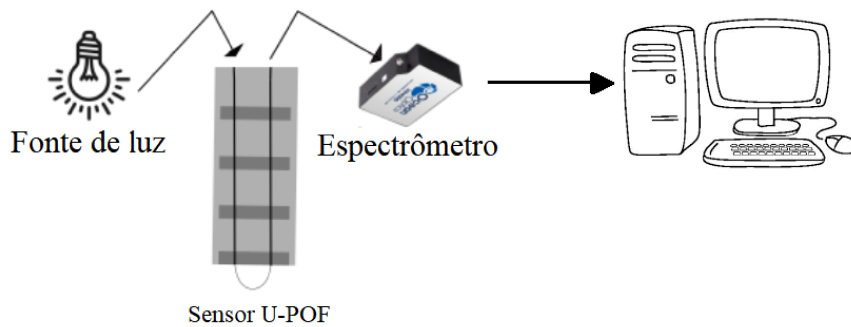
No processo de medição de amostras líquidas utilizando sensores de fibra ótica U-POF, que previamente foram revestidos com nanopartículas de ouro em conformação cis (cis-AuNPs), esses sensores foram simultaneamente conectados a uma fonte luminosa de tungstênio e a um espectrômetro de UV-Vis. A forma visual deste arranjo pode ser vista no diagrama esquemático mostrado na Figura 33.

Figura 32 – Diagrama da configuração usada para monitorar o processo contínuo de deposição de cis-AuNP em sensor U-POF.



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 33 – Esquema de leitura de um sensor U-POF.



Fonte: Autoria própria (2025).

3.8 Detecção do Glifosato

3.8.1 Influência do tempo de deposição na interação entre glifosato e cis-AuNPs

Para investigar a influência que o tempo de deposição das nanopartículas de ouro encapsuladas com cisteamina exerce sobre a interação com moléculas de glifosato em solução aquosa, foi realizado um experimento utilizando 10 lâminas de PMMA. Estas lâminas foram imersas na solução coloidal por intervalos de tempo específicos, a saber: 0,5 minutos, 1,0 minuto, 1,5 minutos, 2,0 minutos, 2,5 minutos, 3,0 minutos, 3,5 minutos, 4,0 minutos, 4,5 minutos e 5,0 minutos. Após o processo de deposição, as lâminas foram cuidadosamente posicionadas em um dessecador de vidro, onde permaneceram por um período adicional de 2 horas para assegurar a secagem completa.

Para analisar a interação e a detecção de glifosato em lâminas com tempos de deposição variados, 10 μL de glifosato a 20 μM foram aplicados diretamente sobre o filme de cis-AuNPs em cada lâmina. Após o processo de secagem do solvente, procedeu-se à coleta de espectros SERS utilizando a técnica de microespectroscopia Raman sofisticada.

3.8.2 Sensorgrama

Neste estudo, um gráfico de sensorgrama foi elaborado para a medição da adição de 50 μM de glifosato em água duplamente destilada ao longo do processo de aquisição de espectros de absorção UV-Vis. Durante o experimento, a área da banda de absorção LSPR foi calculada como uma função do tempo.

3.8.3 Espectros SERS de lâminas de PMMA na interação com diferentes concentrações de glifosato

Neste experimento, foram utilizadas lâminas de PMMA revestidas com um filme de nanopartículas de ouro (cis-AuNPs), e a resposta ótica do material foi analisada por meio de microespectroscopia Raman para obtenção dos espectros SERS. O estudo foi dividido em duas etapas:

Primeira etapa: Foram preparadas 5 lâminas de PMMA, cada uma com um filme de cis-AuNPs depositado por 5 minutos. Em seguida, aplicou-se cerca de 10 μL de solução de glifosato em diferentes concentrações: 1 μM , 4 μM , 10 μM , 20 μM e 50 μM . Após a aplicação, as amostras foram analisadas por microespectroscopia Raman para registrar os espectros SERS.

Segunda etapa: Foram preparadas mais 9 lâminas de PMMA, agora com um tempo de deposição do filme de cis-AuNPs reduzido para 30 segundos. Nessas lâminas, também foram aplicados aproximadamente 10 μL de glifosato, mas com um conjunto mais amplo de concentrações: 1 μM , 4 μM , 10 μM , 20 μM , 50 μM , 200 μM , 300 μM , 400 μM e 500 μM . Assim como na primeira etapa, essas amostras foram analisadas por microespectroscopia Raman para obtenção dos espectros SERS.

Dessa forma, o experimento permitiu comparar como diferentes tempos de deposição do filme de cis-AuNPs influenciam a resposta ótica das amostras para diversas concentrações de glifosato. Uma alíquota de cada amostra de solução de glifosato foi retirada para a medição do índice de refração, que, para todas as amostras, foi de $(1,3333 \pm 0,0001)$.

3.8.4 Técnica imersão-e-secagem

Para a execução deste procedimento experimental, cada sensor de U-POF que foi revestido com um filme de cis-AuNPs foi cuidadosamente mergulhado em uma amostra específica

de água por um intervalo de 20 minutos. Após essa fase, os sensores foram postos para secar naturalmente ao ar ambiente. Somente depois desta etapa, foi conduzida a análise espectral utilizando a técnica de UV-Vis. A duração de exposição à amostra de água foi considerada suficientemente longa para assegurar uma interação eficiente entre as moléculas de glifosato e a superfície do sensor, que já havia sido funcionalizada em etapas anteriores.

Após a imersão, os sensores foram cuidadosamente secos ao ar ambiente, permitindo uma estabilização natural sem interferências externas. Somente após essa etapa, foi realizada a análise espectral utilizando a técnica de UV-Vis. Essa abordagem garante medições altamente sensíveis e reprodutíveis, permitindo uma avaliação detalhada das mudanças óticas induzidas pela interação entre o sensor e as moléculas de glifosato.

Esse protocolo reforça a importância da técnica de UV-Vis na caracterização espectral dos sensores, demonstrando seu papel essencial na investigação da sensibilidade e seletividade do material funcionalizado para a detecção de contaminantes em meio aquoso.

3.8.5 Tratamentos Matemáticos para Avaliação de Espectros SERS

Com o objetivo de ajustar os espectros e padronizar o procedimento para obter informações físicas, foram empreendidos vários tratamentos aplicáveis a todos os espectros, cujas etapas são detalhadas na sequência.

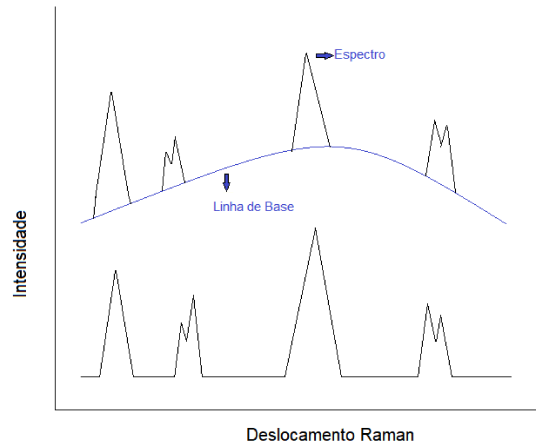
3.8.5.1 Retirada da linha de base

Para melhor avaliação de bandas e picos, os espectros sem tratamento (Figura 34) tiveram linha de base corrigida pelo método ALS (*asymmetric least-squares smoothing*) no programa *OriginPro 2021b* (*OriginLab*), com os seguintes parâmetros: *asymmetric factor*=0; *threshold*=0,01; *smoothing factor*= 4; *number of iterations*=10. Na parte de cima da Figura 34 é possível observar o espectro antes do tratamento e a linha de base a ser subtraída (em azul) referente aos ajustes apresentados. O espectro corrigido resultante é mostrado na parte de baixo da Figura 34.

3.8.5.2 Amplitude Relativa

A amplitude do sinal Raman em unidades arbitrárias, foi determinada realizando a relação entre as intensidades das bandas do analito (ΔS) e uma das bandas de referência (ΔA). As variações foram calculadas pela intensidade do pico até a base da banda espectral, conforme aparece no exemplo da Figura 35. Assim, a amplitude do sinal Raman, denominada como am-

Figura 34 – Criação de linha de base usando o método ASL: em cima o espectro antes do tratamento; linha de base a ser subtraída do espectro em azul; embaixo o espectro resultante após o tratamento.

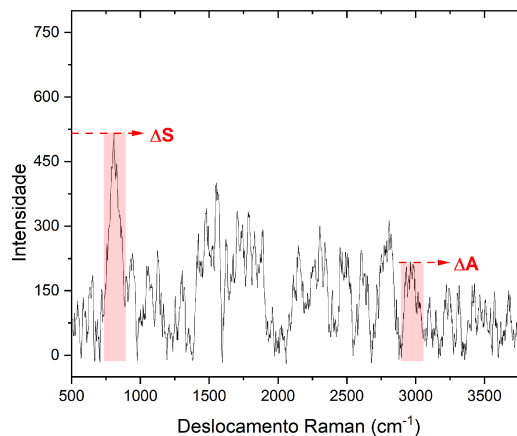


Fonte: Autoria própria (2025).

plitude relativa (A_r), pode ser expressa pela equação:

$$A_r = \frac{\Delta S}{\Delta A} \quad (17)$$

Figura 35 – Exemplo de identificação dos picos no espectro SERS para o cálculo da intensidade relativa.



Fonte: Autoria própria (2025).

3.8.5.3 Cálculo do limite de detecção (LOD)

Conforme especificado pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) juntamente com a ISO (Organização Internacional para Padronização), a determinação do LOD

é uma estimativa essencial para a validação, sendo aplicável tanto em estudos experimentais quanto em relatórios que descrevem o desempenho de métodos analíticos.

Na literatura, diversos métodos para o cálculo do LOD são discutidos (DESIMONI; BRUNETTI, 2015). No contexto dos espectros Raman, foi aplicada a análise da relação sinal-ruído. Esta relação é determinada pela intensidade da banda a ser examinada (avaliada do pico até atingir metade da intensidade do ruído), representada como ΔS , dividida pela intensidade do ruído medida de pico a pico, representada como ΔN . Ao multiplicar a relação sinal-ruído por dois, considera-se metade da largura da faixa de ruído. Com a relação sinal-ruído (S/N) em 3, qualquer valor resultante que exceda esse ponto indica a presença do analito na amostra testada. Por outro lado, resultados que fiquem abaixo desse valor significam que o analito está ausente ou se encontra abaixo do LOD estabelecido (DESIMONI; BRUNETTI, 2015). Ou seja,

$$(S/N) = \frac{2\Delta S}{\Delta N} = 3 \quad (18)$$

Nos espectros de medidas com o sensor U-POF foi utilizado o desvio padrão residual σ da curva de calibração e sua inclinação (ou sensibilidade do sensor) s na menor faixa de concentração do analito (SHRIVASTAVA; GUPTA, 2011) usando a expressão:

$$LOD = \frac{3,3\sigma}{s} \quad (19)$$

3.8.5.4 Análise das incertezas

Para analisar resultados de espectros de transmissão UV-Vis, foram observadas barras de erro que representam a incerteza padrão combinada, considerando o desvio padrão do comprimento de onda da média; a incerteza na determinação da banda de plasmon e o erro de concentração das amostras, conforme a equação (HEIDEMANN *et al.*, 2018):

$$u_c^2 = \left(\frac{\sigma_M}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{eq}}{2\sqrt{3}}\right)^2 \quad (20)$$

na qual u_c (nm) é a incerteza padrão, σ_M (nm) é o maior desvio padrão para cada amostra de glifosato em água, entre as 3 medidas feitas em condições de reprodutibilidade, $n = 5$ é a quantidade de medidas realizadas em condições de repetibilidade, σ_m (nm) é o desvio padrão amostral, $N = 3$ é a quantidade total de medidas realizadas em condições de reprodutibilidade do sistema e σ_{eq} (nm) é a incerteza associada à resolução (característica metrológica) do equipamento, ou seja, ao espectrômetro utilizado com estabilidade em comprimento de onda de 70 pm.

A curva de calibração foi determinada com o ajuste logístico, dada pela expressão:

$$y = A_{min} + (A_{max} - A_{min}) / (1 + (x_0/x)^h)^s \quad (21)$$

Para as medidas SERS, as barras de erro representam o desvio padrão experimental de três medições realizadas em diferentes posições do filme.

Para as análises que computaram os valores das áreas sob a curva. E as barras de erro representam o desvio padrão de três medições realizadas sob condições de repetibilidade.

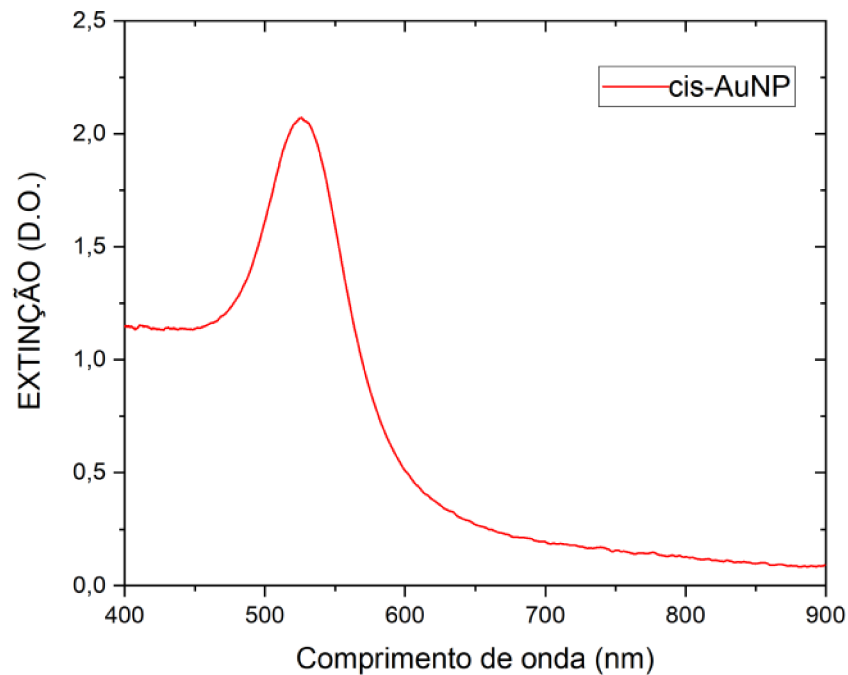
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de ouro e sua interação com o glifosato

4.1.1 Caracterização da solução coloidal e filme de cis-AuNPs

Na Figura 36, podemos observar o espectro de absorção da solução coloidal de cis-AuNPs. Este espectro revela que a banda apresenta a sua densidade ótica (D.O.) máxima em 2,07, ocorrendo na posição de 523,5 nm e FWHM de 60 nm. Tal espectro é consistente com a banda plasmônica característica de nanoesferas de ouro, conforme referida na literatura (BHUSHAN, 2012).

Figura 36 – Espectro UV-Vis da solução coloidal de cis-AuNPs.



Fonte: Autoria própria (2025).

É possível utilizar diretamente o espectro UV-Vis (Figura 36) para uma avaliação preliminar do tamanho de nanoesferas de ouro em solução aquosa, em nanômetros, conforme descrito na equação (HAISS *et al.*, 2007):

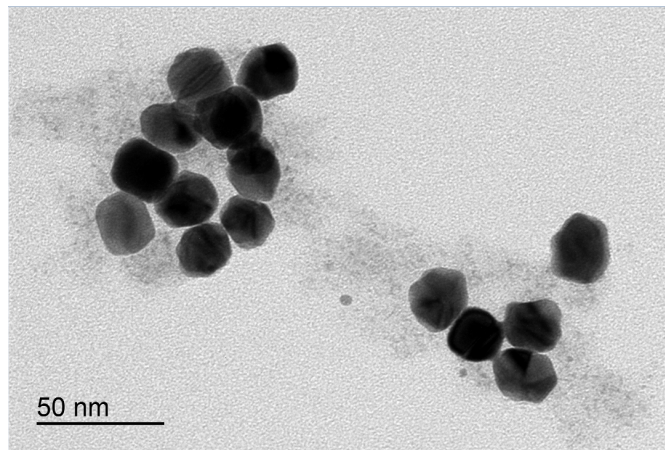
$$d = \exp \left(B_1 \frac{A_{spr}}{A_{450}} - B_2 \right) \quad (22)$$

As constantes de ajuste, indicadas por B_1 e B_2 , possuem valores de 3,55 e 3,11, respectivamente. O termo A_{spr} representa o pico máximo de intensidade de absorção referente à banda analisada, enquanto A_{450} refere-se à intensidade de absorção medida especificamente no com-

primento de onda de 450 nm. Utilizando esse procedimento, determinou-se que as nanoesferas presentes no soluto em análise possuem um diâmetro médio aproximado de 24 nm.

A Figura 37 exibe uma imagem capturada após a síntese dos cis-auNPs. Esta imagem, obtida por meio MET, demonstra claramente a forma aproximadamente esférica das nanopartículas, oferecendo confirmação visual dessa característica.

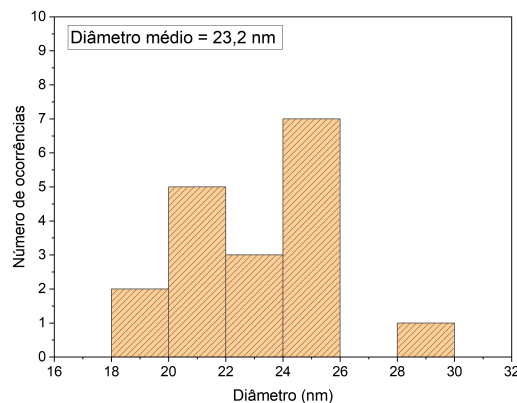
Figura 37 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão da solução de nanopartículas de ouro encapsuladas com cisteína. Região isolada com magnificação de 100kx.



Fonte: Autoria própria (2025).

A Figura 38 ilustra o histograma referente à distribuição dos tamanhos das cis-AuNPs, as quais foram extraídas a partir das imagens de microscopia apresentadas na figura anterior. Utilizando o software ImageJ para obter essa distribuição, foi determinado que o valor médio do diâmetro das AuNPs é de 23,2 nm. Esse valor médio está em concordância com a previsão teórica que foi estimada com base na Equação 22.

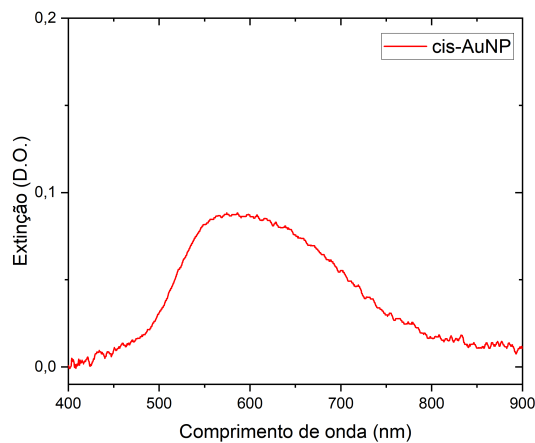
Figura 38 – Histograma da distribuição de tamanhos das cis-AuNPs.



Fonte: Autoria própria (2025).

Para a formação do filme, a lâmina de PMMA foi imersa no colóide por 30 segundos e depois deixada secar à temperatura ambiente. O espectro de absorção UV-Vis obtido com a lâmina de PMMA, Figura 39, exibe uma banda de LSPR centrada em 586 nm, com intensidade reduzida, deslocada para o vermelho e alargada (FWHM de 190 nm) em contraste com o resultado para a solução coloidal.

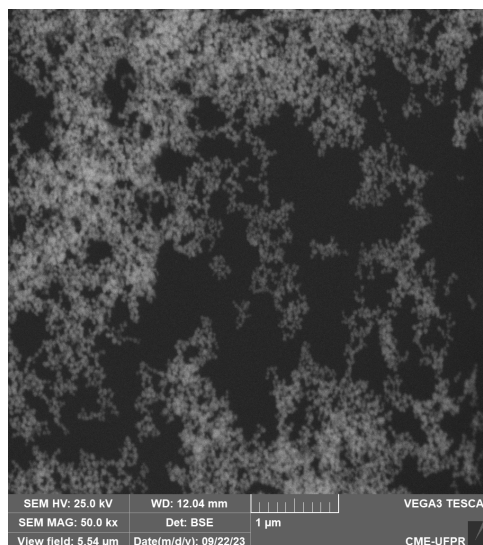
Figura 39 – Espectro de absorção UV-Vis do filme de cis-AuNP em lâmina de PMMA



Fonte: Autoria própria (2025).

Através da imagem obtida por um MEV, Figura 40, podemos visualizar a morfologia superficial do filme de cis-AuNP em lâmina PMMA, com 30 segundos de tempo de deposição. A densidade de partículas estimada (WU *et al.*, 2018) é de 83,5 partículas/ μm^2 , correspondendo a uma cobertura de 37%.

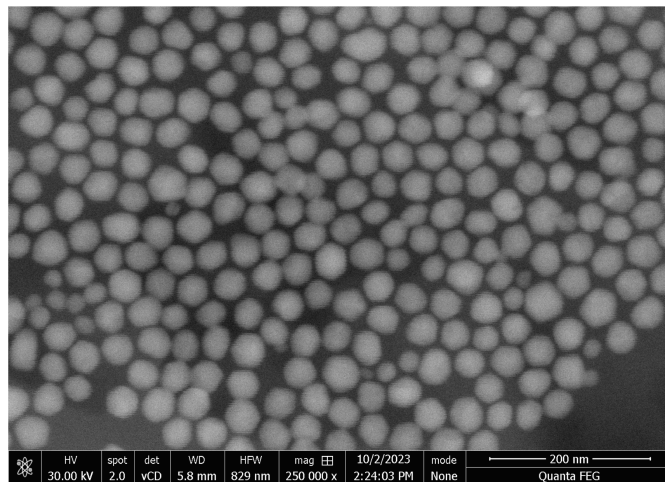
Figura 40 – Imagem de MEV do filme de cis-AuNP em substrato de PMMA com ampliação de 50kx.



Fonte: Autoria própria (2025).

Por meio da análise da imagem apresentada na Figura 41, foi possível calcular um diâmetro médio de 37,4 nm para as nanopartículas de ouro presentes no filme que foi depositado sobre a lâmina de PMMA. A aglomeração das partículas e o consequente aumento no tamanho das nanopartículas são responsáveis pelo deslocamento para comprimentos de onda mais longos e pelo alargamento observado na banda LSPR, conforme discutido em (WANG *et al.*, 2021). Além disso, a Figura 41 evidencia a regularidade na distribuição de formatos e tamanhos das partículas. Em um curto intervalo de apenas 30 segundos, a camada de nanopartículas, quando depositada, exibe uma adesão eficiente à superfície de PMMA e se revela suficientemente resistente do ponto de vista mecânico, adequando-se bem à aplicação desejada (KURODA; ISHIDA; HARUTA, 2009).

Figura 41 – Imagem de microscópio eletrônico de transmissão do filme de cis-AuNP em substrato de PMMA com ampliação de 250 kx.

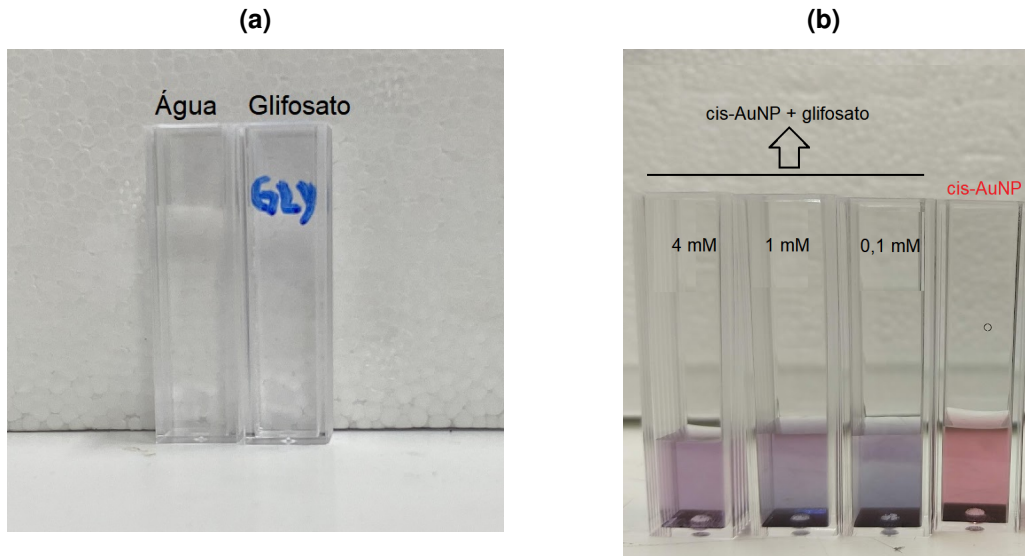


Fonte: Autoria própria (2025).

Para uma avaliação visual preliminar da interação de amostras do herbicida glifosato com a solução coloidal de cis-AuNPs, foram preparadas misturas contendo 0,8 mL de solução coloidal de cis-AuNPs e 0,2 mL de glifosato nas concentrações de 0,1 mM, 1 mM e 4 mM (todas as soluções de glifosato com valor medido de índice de refração de $(1,3333 \pm 0,0001)$). A Figura 42b mostra a mudança na cor da solução, de vermelho para roxo, à medida que a concentração de glifosato na amostra aumenta. Em contraste com a amostra líquida de glifosato, Figura 42a, que possui a mesma aparência da água.

A interação entre moléculas de glifosato e nanopartículas de ouro modifica a banda LSPR, Figura 43, corroborando com as mudanças de cor observadas na Figura 42. À medida que a concentração de glifosato aumenta, o LSPR das cis-AuNPs (próximo a 540 nm) atenua devido à formação de agregados cis-AuNP-glifosato. A aglomeração das cis-AuNPs mediada pelas moléculas de glifosato envolve as interações de adsorção eletrostática entre os grupos carregados negativamente (COOH e PO_3H_2) da molécula de glifosato e os grupos amino carregados positivamente (NH_3) da cisteamina, induzindo a interconexão entre partículas do coloide (TU *et al.*, 2019), (CAO; LI, 2011). Além disso, uma nova banda em comprimentos de onda

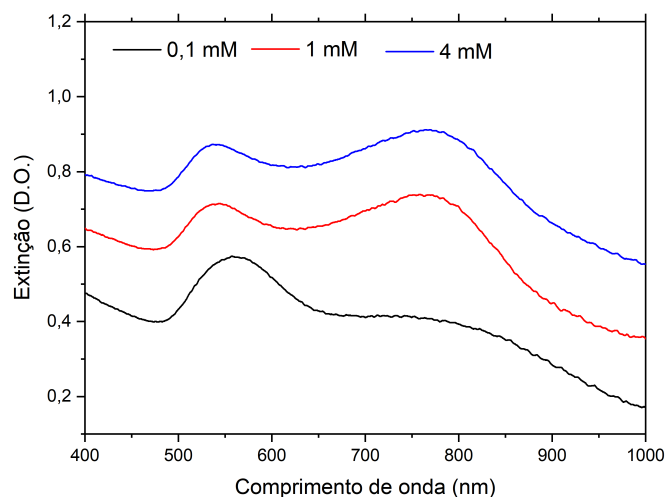
Figura 42 – Detecção visual do glifosato: (a) amostras de água e glifosato; mudança de cor da solução coloidal para diferentes concentrações (0,1 mM, 1 mM e 4 mM).



Fonte: Autoria própria (2025).

maiores (780 nm) resultante da interação de cis-AuNP e glifosato emerge e aumenta com a concentração do analito. Esta banda apresenta um desvio para o vermelho, compatível com a formação de agregados maiores (MIKAC *et al.*, 2022). Tais aglomerados de nanopartículas são responsáveis pelas mudanças espectrais que permitem medir a concentração de glifosato nas amostras.

Figura 43 – Espectros UV-Vis de solução de cis-AuNPs na presença de glifosato nas concentrações de 0,1 mM, 1 mM e 4 mM.

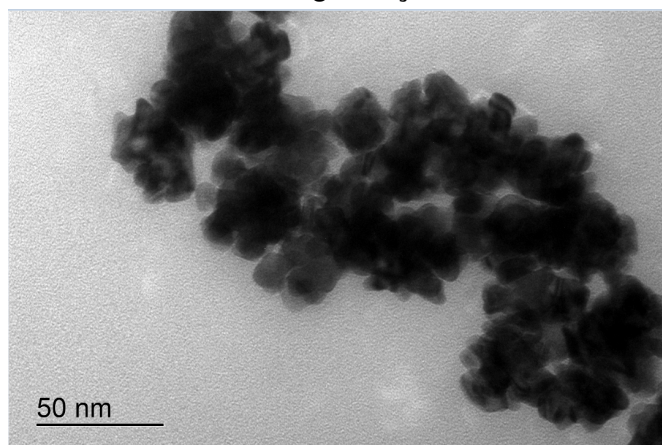


Fonte: Autoria própria (2025).

A imagem TEM da Figura 44 confirma visualmente a aglomeração de nanopartículas causada pelas moléculas de glifosato, sendo que, ao se comparar a imagem MET da solução

coloidal de cis-AuNPs com 4 mM de glifosato com a Figura 37, observa-se que a presença do glifosato promove essa aglomeração.

Figura 44 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão da solução de cis-AuNPs na presença de glifosato (4 mM). Região isolada com magnificação de 100kx.



Fonte: Autoria própria (2025).

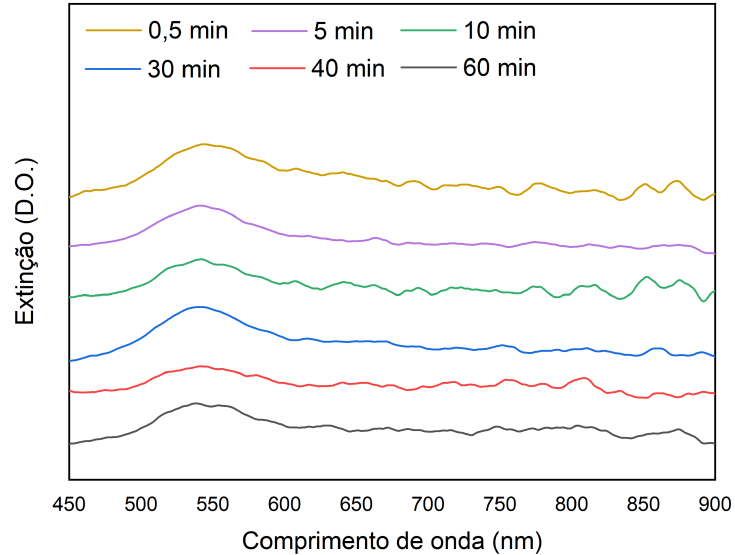
A espectroscopia UV-Vis foi utilizada em conjunto com a técnica SERS para determinar com exatidão o tempo necessário para a deposição de filmes sobre a superfície das fibras. Esta abordagem foi aplicada com o objetivo de melhorar a sensibilidade da intensidade de Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR) das nanopartículas de ouro (cis-AuNPs) em resposta às condições do ambiente externo. Para alcançar esse objetivo, diversas lâminas de PMMA foram mergulhadas em uma solução coloidal de cis-AuNPs por períodos de tempo variados, seguidos por sua secagem à temperatura ambiente. Os períodos de imersão, medidos em minutos, foram os seguintes: 0,5; 5; 10; 30; 40; e 60.

Os resultados obtidos através dos espectros de absorção UV-Vis são apresentados na Figura 45.

O comprimento de onda central médio da absorção plásmon do ouro pode ser observado em $\lambda_c = (544,0 \pm 1,0)$ nm, que está dentro da faixa de valores esperados para a absorção plásmon de nanopartículas de ouro. A largura de banda a meia altura é, em média, de (78 ± 2) nm. Nota-se que, à medida que o tempo de deposição aumenta, a banda de absorção do plásmon mostra uma tendência de redução na sua amplitude. Esse resultado mostra a correlação entre filme depositado e tempo de contato entre o material do substrato (PMMA) e do depósito (cis-AuNP), ou seja, podem ser preparados filmes para a necessidade específica de interação com moléculas de glifosato em água através do controle do tempo de deposição (MITSUSHIO; HIGASHI; HIGO, 2003).

Como descrito na seção de Reagentes e materiais, utilizou-se uma lente objetiva com uma ampliação de 4x para análise SERS. Na Figura 46, é possível notar a imagem que foi empregada para determinar a área sobre a qual o feixe de luz do laser incide na superfície da amostra. Através do software ImageJ, foi calculado o diâmetro do tamanho do *spot* de 0,714

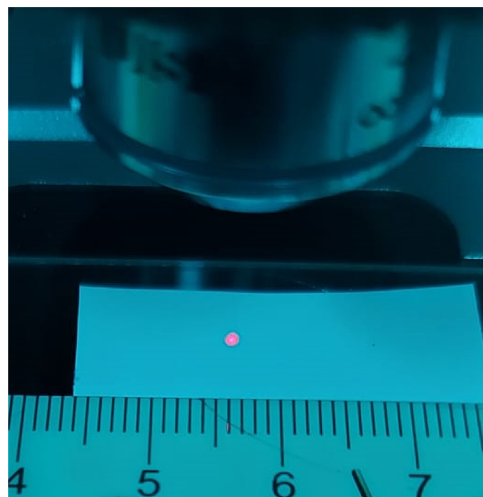
Figura 45 – Espectro LSPR devido à ligação de AuNPs encapsuladas por cisteamina em diferentes tempos de deposição em lâminas de PMMA. (Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor observação dos resultados.)



Fonte: Autoria própria (2025).

mm, o que resulta em uma área de $0,4 \text{ mm}^2$. Essa dimensão é suficiente para garantir que a luz possa interagir adequadamente com as áreas cobertas pelo filme, especialmente em comparação com as dimensões da cobertura ilustradas na Figura 40.

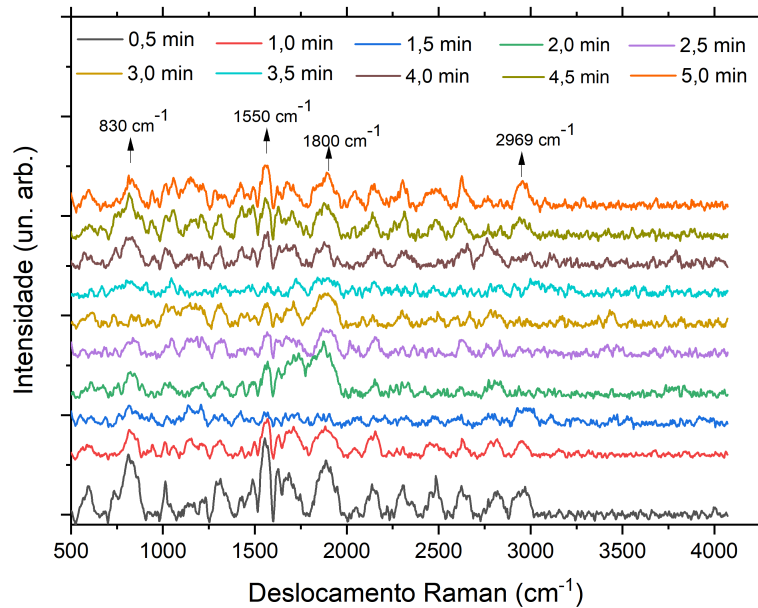
Figura 46 – Ponto laser para medidas SERS, empregando lente 4x.



Fonte: Autoria própria (2025).

Para a espectroscopia SERS, após as lâminas secarem à temperatura ambiente, uma amostra de água com $20 \mu\text{M}$ de glifosato foi colocada em ambos os lados das lâminas e deixada para secar. Essas lâminas preparadas foram, então, analisadas em três pontos distintos. Os resultados obtidos dos espectros SERS dessas interações estão registrados na Figura 47.

Figura 47 – Espectros SERS de lâminas de PMMA com diferentes tempos de deposição de cis-AuNPs na detecção de glifosato (20 μM).



Fonte: Autoria própria (2025).

Para comparar cada espectro presente no resultado da Figura 47, foram computados os valores de intensidade relativa dos picos em 830 cm^{-1} , na Figura 48a, (atribuído à vibração de P-OH do glifosato) (FEIS *et al.*, 2020) e 1550 cm^{-1} , na Figura 48b, (atribuído à vibração de NH_2 no glifosato, grupo amina) (YAEL *et al.*, 2014) em relação à banda centrada em 2969 cm^{-1} (banda de referência, atribuída à vibração de CH_2 presente na cisteamina) (AKAFZADE *et al.*, 2019). As barras de erro utilizadas nos pontos experimentais foram calculadas através da propagação:

$$\Delta y = y \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2} \quad (23)$$

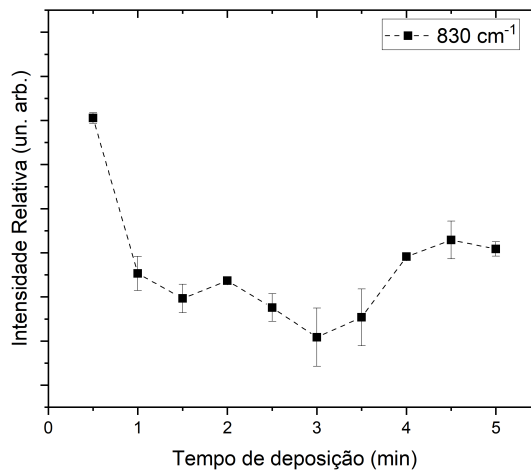
onde, y é a intensidade relativa, (Δa) é o desvio padrão do ruído do pico analisado, a é a intensidade do pico analisado, Δb é o desvio padrão do pico de referência e b é a intensidade do ruído do pico de referência.

As maiores intensidades relativas para as bandas situadas em 830 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} foram alcançadas no filme de cis-AuNP que foi produzido ao submergir o substrato no coloide por 30 segundos. Isso demonstra que, neste estudo específico, um tempo de deposição mais curto resulta em uma cobertura do substrato de PMMA que é menos uniforme, o que, por sua vez, facilita a interação entre as cis-AuNPs e as moléculas do analito.

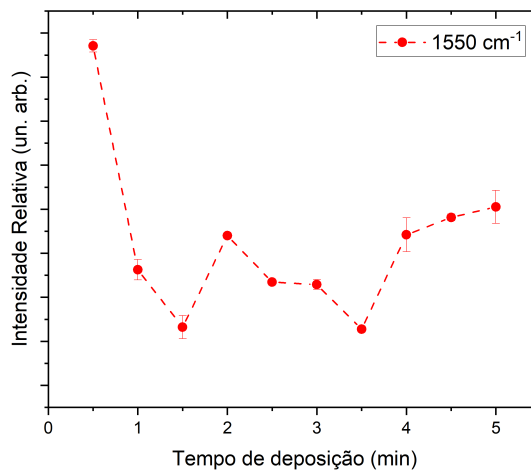
Para uma deposição rápida, espera-se que haja uma alta frequência de colisões entre as cis-AuNP e as moléculas do analito que entram em contato com o filme. Isso ocorre devido ao pequeno caminho médio livre do material e à criação de agregados não contínuos. À medida que a espessura do filme aumenta, essa frequência de colisões cai rapidamente em razão

Figura 48 – Intensidades relativas dos picos dos espectros SERS de lâminas de PMMA com diferentes tempos de deposição de cis-AuNPs na detecção de glifosato ($20 \mu\text{M}$). (a) Intensidade relativa do pico em 830 cm^{-1} (b) Intensidade relativa do pico em 1550 cm^{-1} . (As linhas pontilhadas são apenas para melhor entendimento dos dados presentes no gráfico.)

(a)



(b)



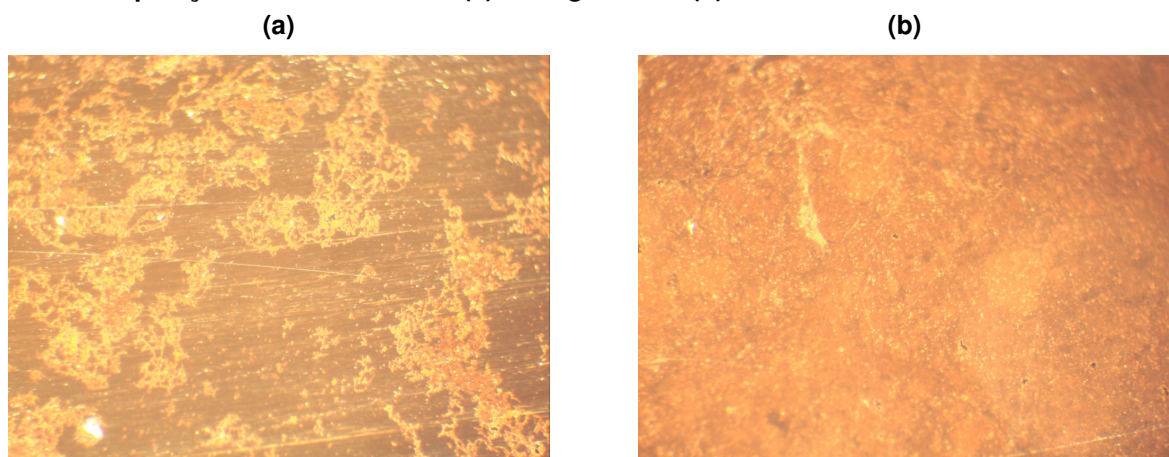
Fonte: Autoria própria (2025).

da aglomeração das NPs depositadas e da formação de filmes contínuos (SUMMONTE *et al.*, 2021). Consequentemente, a cobertura sobre o substrato é menos extensiva e menos uniforme, pois o tempo de deposição é reduzido, o que facilita a análise da agregação de moléculas de glifosato.

Para aprofundar ainda mais a compreensão dos efeitos do tempo de deposição sobre a lâmina de PMMA, foram capturadas imagens utilizando um microscópio óptico de campo escuro, tal como mostrado na Figura 49. Por meio destas imagens, observa-se que, após 5 minutos de

deposição, forma-se um filme que parece homogêneo e cobre a lâmina de forma extensiva. Em contrapartida, para um tempo de deposição de apenas 30 segundos, a superfície da lâmina apresenta uma cobertura que parece irregular, mostrando rugosidades em várias áreas. Este comportamento indica que, conforme ilustrado na Figura 16, o estágio de deposição alcançado em 30 segundos corresponde aos estágios 1 e 2, enquanto que, após 5 minutos, a deposição chega ao estágio 4.

Figura 49 – Imagens de microscopia campo escuro de lâminas de PMMA após os tempos de deposição de cis-AuNPs de: (a) 30 segundos e (b) 5 minutos



Fonte: Autoria própria (2025).

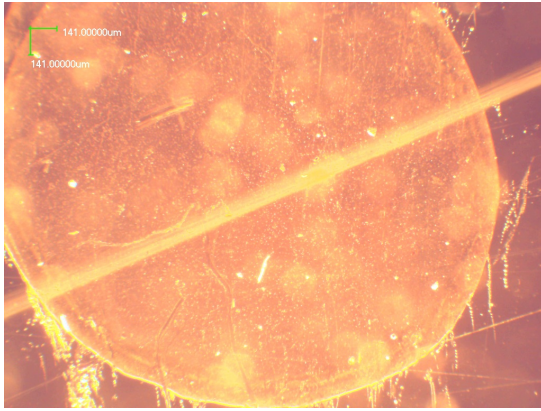
Para investigar os efeitos de interação entre o filme de nanopartículas de cis-AuNPs e o glifosato, uma solução do herbicida com concentração de $20 \mu\text{M}$ foi aplicada em forma de uma gota sobre a lâmina de amostra já tratada com as nanopartículas, e após a sua evaporação completa, foram capturadas imagens utilizando microscopia de campo escuro. Isso é ilustrado na Figura 50a, onde se observa uma lâmina de PMMA examinada após um intervalo de 30 segundos a partir do depósito das cis-AuNPs, apresentando um padrão visual distinto na área onde ocorreu a interação com o glifosato se comparada à região sem exposição à gota. Adicionalmente, a Figura 50b oferece uma imagem obtida depois de 5 minutos de depósito das partículas, revelando que somente a borda da gota de glifosato demonstra uma interação notavelmente significativa.

A comparação entre as Figuras 49a e 50a revela que o filme formado em 30 segundos permite uma interação mais intensa das cis-AuNPs com o glifosato. Isso ocorre devido à sua topologia mais irregular, que amplifica o efeito SERS. Na Figura 51, são exibidas imagens de um filme de cis-AuNPs após 5 minutos de deposição, na ausência (a) e na presença de glifosato (b).

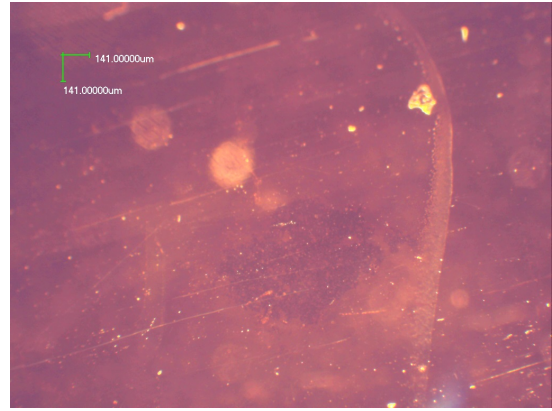
Em contraste, a Figura 52, obtida via microscópio eletrônico de varredura, ilustra um filme de cis-AuNPs após 30 segundos de deposição, novamente comparando as condições sem (a) e com glifosato (b).

Figura 50 – Imagens de microscopia campo escuro de lâminas de PMMA com glifosato (20 μM) após os tempos de deposição de cis-AuNPs de:

(a) 30 segundos



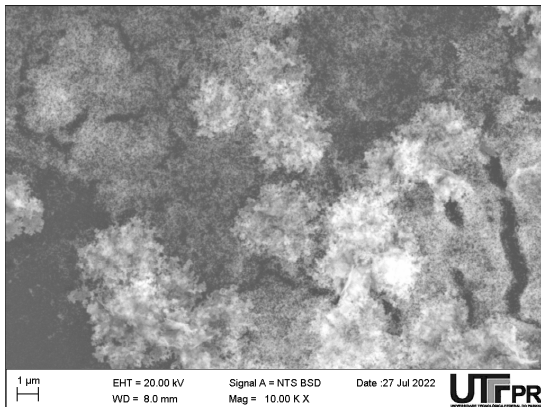
(b) 5 minutos



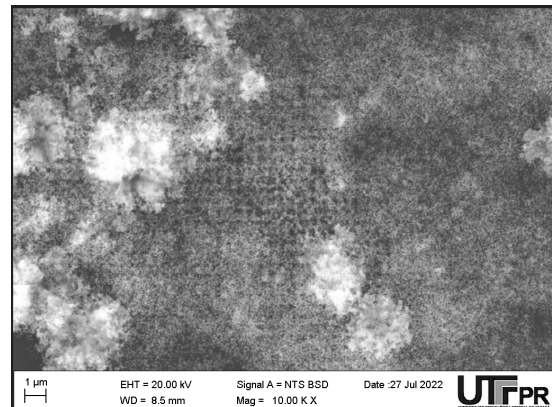
Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 51 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura de lâminas contendo filme de cis-AuNPs com 5 minutos de tempo de deposição. (a) Filme de cis-AuNPs (b) Filme de cis-AuNPs com glifosato (concentração de 4 mM). Região isolada com magnificação de 10kx.

(a)



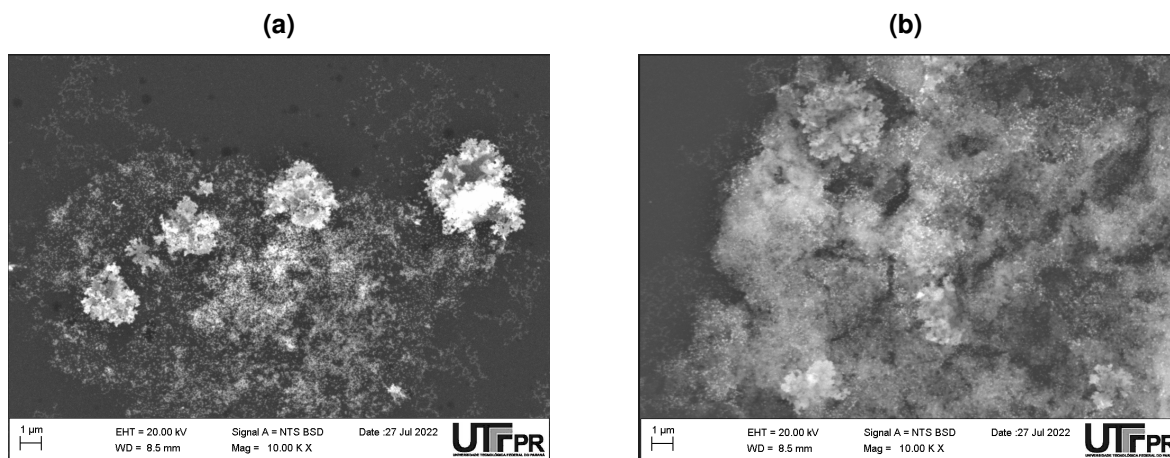
(b)



Fonte: Autoria própria (2025).

Durante o intervalo de 30 segundos de deposição, as nanopartículas se encontram distribuídas de maneira menos uniforme, formando aglomerados mais aleatoriamente espalhados (Figura 52a), em contraste com o filme contendo glifosato (Figura 52b). Essa diferença indica que a interação entre as cis-AuNPs depositadas e o glifosato provoca uma alteração na morfologia do filme. No entanto, observando a imagem MEV do filme de cis-AuNPs após 5 minutos de deposição, Figura 51a, nota-se que as nanopartículas estão distribuídas quase uniformemente por toda a superfície da lâmina. Essa disposição mais homogênea dificulta a interação com as moléculas de glifosato. Dessa forma, a Figura 51b não revela alterações morfológicas significativas no filme. Isso reafirma que, à medida que o tempo de deposição aumenta, ocorre maior cobertura da superfície, o que complica a interação das cis-AuNPs com o glifosato.

Figura 52 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura contendo filme de cis AuNPs com 30 segundos de tempo de deposição. (a) Filme de cis AuNPs (b) Filme de cis AuNPs com glifosato (concentração de 4 mM). Região isolada com magnificação de 10kx.



Fonte: Autoria própria (2025).

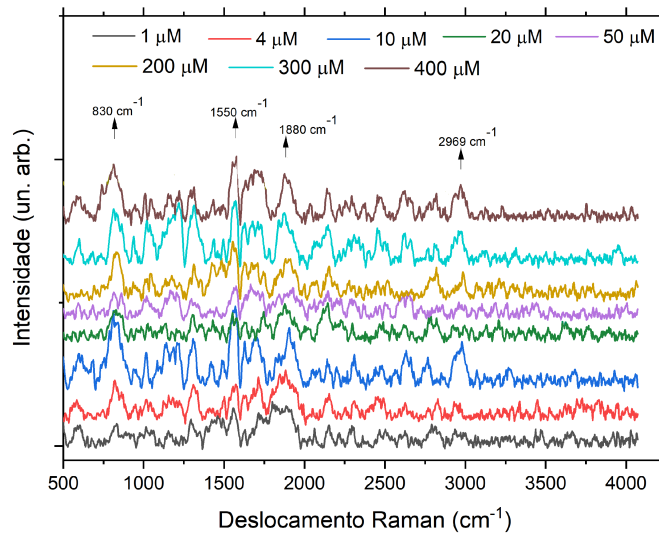
4.1.2 Espectros SERS de lâminas de PMMA na interação com o glifosato, após 30 segundos de deposição de cis-AuNPs

Após o estabelecimento do intervalo de tempo de 30 s para a deposição do filme em PMMA, um conjunto de oito lâminas de PMMA foi fabricado e submetido a amostras de água com concentrações de glifosato de: 1 μM , 4 μM , 10 μM , 20 μM , 50 μM , 200 μM , 300 μM e 400 μM . Cada lâmina foi imersa em uma das amostras e deixada para secar à temperatura ambiente. Em seguida, as lâminas foram examinadas por microespectroscopia Raman. Todas as soluções de glifosato apresentaram um índice de refração medido que foi de $(1,3333 \pm 0,0001)$.

O resultado dos espectros SERS obtidos para cada concentração de glifosato em lâmina de PMMA, após tratamento de linha de base, pode ser observado na Figura 53. Nos espectros, foi possível identificar bandas com picos em 830 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} (vibração de C=O, presente no glifosato) (FEIS *et al.*, 2020). A Figura 54 mostra o comportamento dessas três bandas SERS de glifosato para as oito concentrações de analito. As barras de erro representam o desvio padrão experimental de três medições feitas em diferentes posições no filme. A maior sensibilidade para as quatro menores concentrações se relaciona à disponibilidade de pontos de ancoragem para moléculas de glifosato nos cis-AuNPs funcionalizados. À medida que esses pontos de ancoragem se esgotam, uma tendência de saturação é observada para concentrações mais altas de analito. Este resultado é uma evidência adicional da interação entre cis-AuNP e moléculas de glifosato.

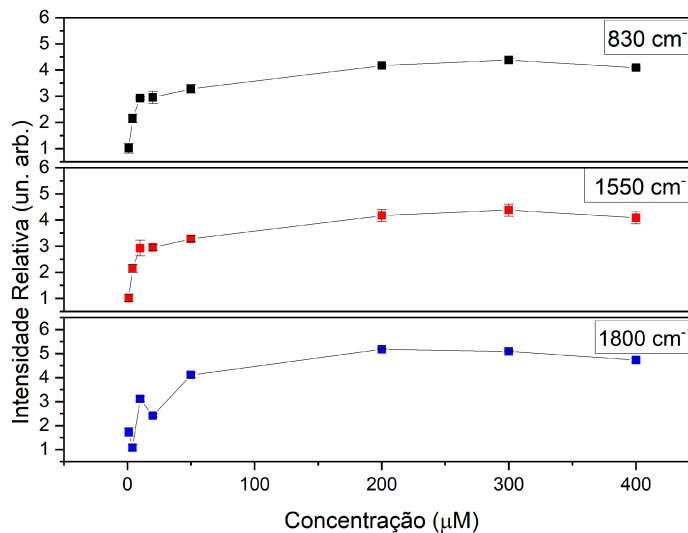
A partir da Equação 18, a técnica mostra um LOD de 1 μM .

Figura 53 – Espectros SERS de lâminas de PMMA contendo cis-AuNPs, depositadas por 30 segundos, na presença de diferentes concentrações de glifosato.



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 54 – Intensidade relativa dos espectros SERS para as bandas de glifosato em 830 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} obtidas com lâminas de PMMA cobertas com cis-AuNPs. (Linhas ligando os pontos são para auxílio visual)



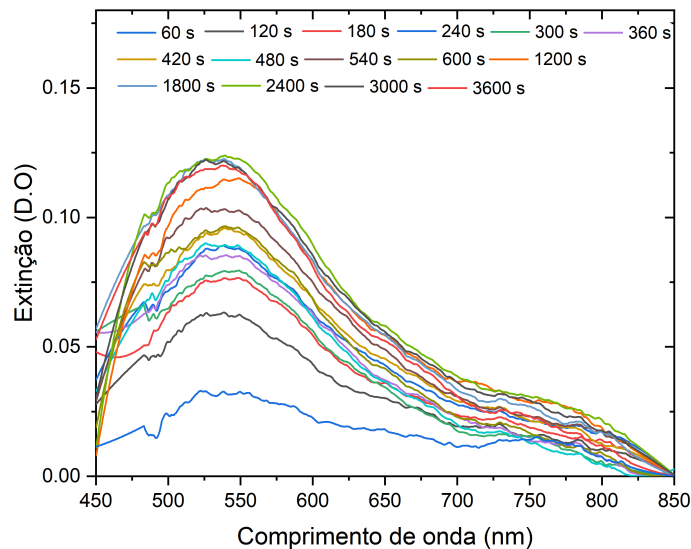
Fonte: Autoria própria (2025).

4.2 Deposição de cis-AuNPs em U-POF

A observação da deposição do filme metálico na superfície da fibra foi realizada ao longo do tempo. Na Figura 55, apresentam-se os espectros de absorção UV-Vis de um dispositivo em formato de U inserido na solução coloidal de cis-AuNP; estes espectros foram coletados durante 3600 segundos, comparando-os com um espectro de referência do dispositivo em água duplamente destilada. Os resultados espectrais mostram o aparecimento e crescimento de uma

banda LSPR em 546 nm. Esta banda está relacionada à banda plasmônica de nanoesferas de ouro (BONACCORSO *et al.*, 2013) e sinaliza a formação de uma camada de cis-AuNP na superfície da fibra.

Figura 55 – Espectros UV-Vis de deposição de cis-AuNPs no sensor em U-POF em relação ao tempo (até 3600 s).



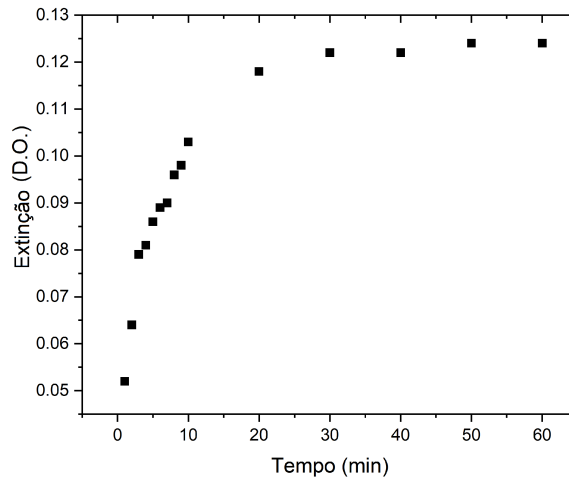
Fonte: Autoria própria (2025).

Com esses registros, obtém-se informações sobre os valores máximos de D.O. de cada pico de absorção em função do tempo. Para melhor entendimento dessas informações, plotou-se um gráfico dos valores de absorção máxima da banda de plásmon em função do tempo de deposição, Figura 56. A intensificação da banda LSPR verificada entre 1 e 5 minutos sugere uma interação possivelmente mais eficiente com o ambiente externo; entretanto, é importante ressaltar que, quando o tempo de deposição era de 30 s, a sensibilidade do sensor era mais pronunciada. Nesse contexto, a cobertura parcial (37%) da superfície da fibra assume uma importância maior do que a própria intensidade da LSPR quando se considera a interação com o analito.

O exame do gráfico mostrado na Figura 56 levou à conclusão de que seria necessário realizar um novo experimento de deposição de cis-AuNPs em um sensor U-POF adicional. A finalidade foi entender melhor o processo de deposição em intervalos de tempo mais breves, especificamente até 5 minutos. Os resultados deste novo experimento estão apresentados na Figura 57.

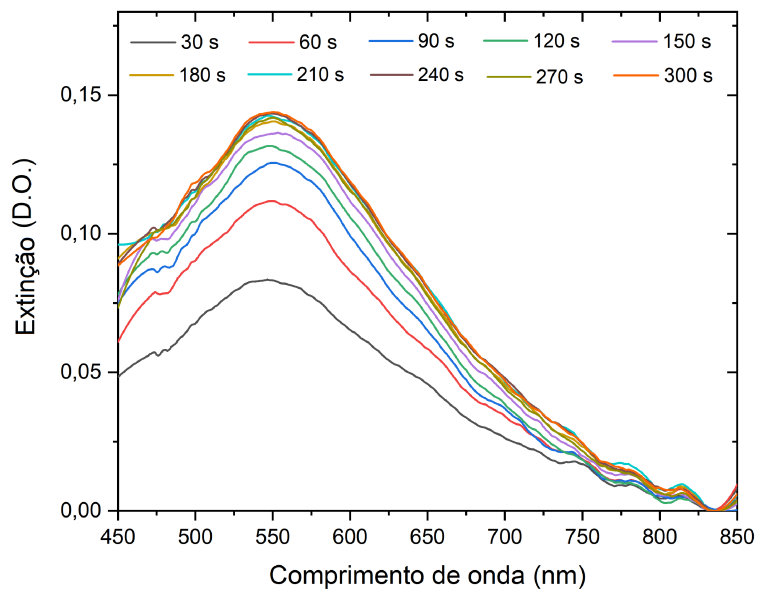
Na Figura 57, observa-se que a intensidade do pico de absorção aumentou com o aumento do tempo de deposição. Também foi observado que, conforme ocorre o aumento da D.O., o pico da banda de absorção sofre um desvio para o vermelho ($\sim 5,3$ nm). O comprimento de onda de absorção final do pico foi de cerca de $(551,8 \pm 1,0)$ nm.

Figura 56 – Intensidades máximas dos espectros de absorção em função do tempo (até 3600, ou seja, 60 minutos).



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 57 – Espectro LSPR devido à ligação de AuNPs encapsuladas por cisteamina em diferentes tempos de deposição em sensor U-POF.



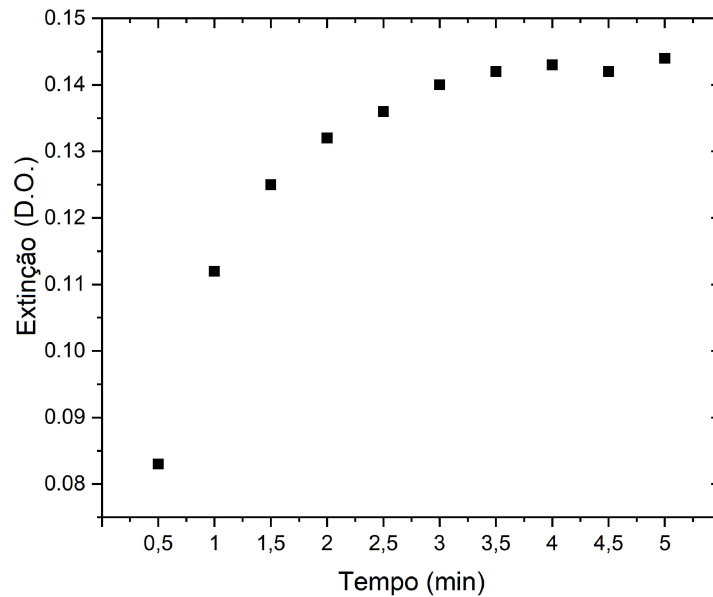
Fonte: Autoria própria (2025).

O desvio para o vermelho no comprimento de onda no pico de absorção pode ser atribuído ao acoplamento plasmônico entre as nanopartículas de ouro, que ocorre devido a uma diminuição no espaçamento entre as partículas conforme aumenta a ligação de AuNPs na superfície do sensor U-POF (AMENDOLA *et al.*, 2017). Ou seja, há aumento da dimensão das partículas agregadas na superfície da fibra (SANTOS *et al.*, 2016). Isso sustenta a hipótese de que, quanto maior o tempo de deposição, maior a quantidade de nanopartículas de ouro na

superfície do substrato, afetando assim a estabilização da camada do filme e causando agrupamento de NPs por meio de interações irreversíveis (DALLARI *et al.*, 2022).

A Figura 58 apresenta o gráfico da intensidade máxima de cada pico da banda de absorção em função do tempo de deposição.

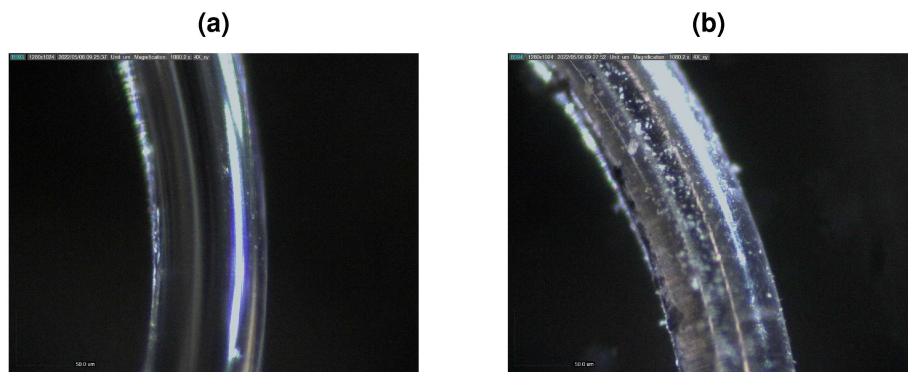
Figura 58 – Intensidades máximas dos espectros de absorção função do tempo (até 300 s, ou seja, 5 minutos).



Fonte: Autoria própria (2025).

As imagens da Figura 59, em microscópio óptico (com iluminação lateral), revelam a forma preservada da fibra, apesar do pH ácido da solução coloidal (entre 4,0 e 4,5). A mudança na aparência da superfície da fibra, ao comparar as imagens obtidas antes e após a imersão da fibra no coloide, deve-se à deposição do filme.

Figura 59 – Imagens de microscópio óptico (4x), com iluminação lateral, de uma U-POF (a) antes e (b) após o processo de deposição de cis-AuNps.

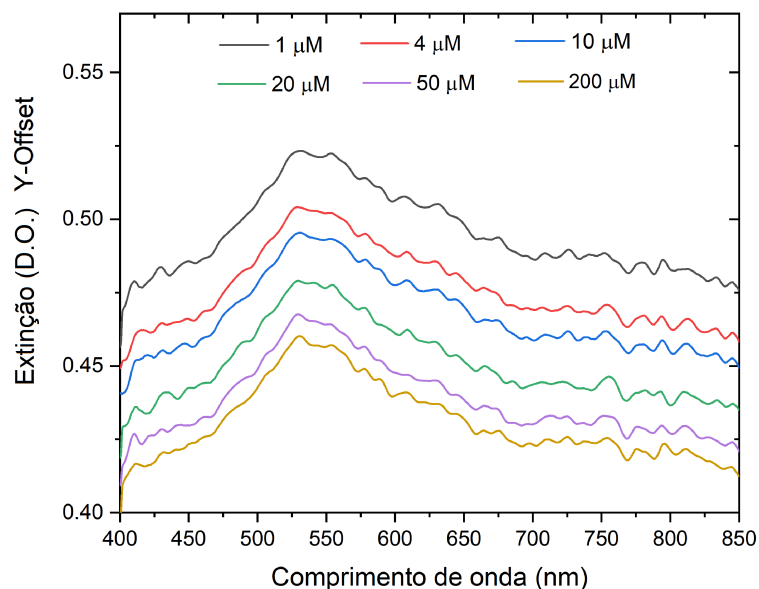


Fonte: Autoria própria (2025).

4.3 Aplicação do sensor U-POF com cis-AuNP

Os espectros de absorção na faixa de comprimentos de onda UV-Vis de um sensor individual baseado em U-POF, quando imerso em amostras de água que contêm concentrações crescentes de glifosato (com valores de 1 μM , 4 μM , 10 μM , 20 μM , 50 μM e 200 μM), estão demonstrados na Figura 60. Todas as soluções de glifosato apresentaram um índice de refração medido que foi de $(1,3333 \pm 0,0001)$. Observa-se que, à medida que a concentração de glifosato se eleva, há uma redução notável na intensidade da banda LSPR.

Figura 60 – Sensoriamento de glifosato com um único sensor U-POF. O sensor foi consecutivamente imerso em amostras de água com diferentes concentração de glifosato. Os Espectros de transmissão UV-Vis foram deslocados para melhor visualização.

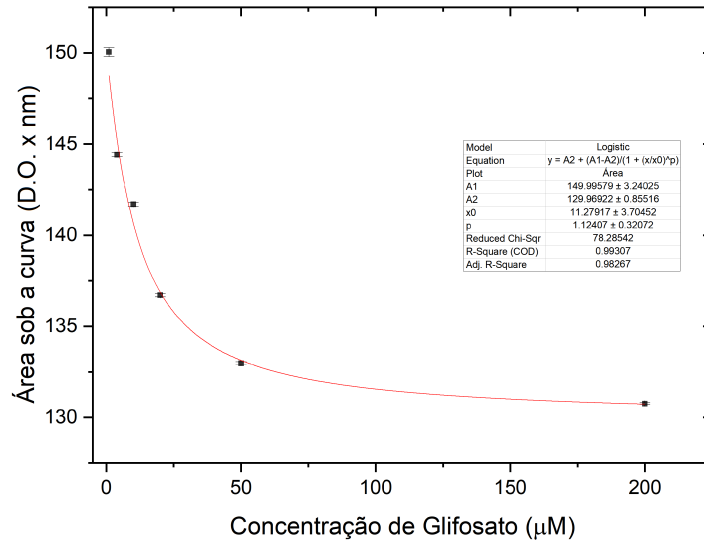


Fonte: Autoria própria (2025).

A Figura 61 ilustra a área sob a curva dentro do espectro de 400 nm a 700 nm. Nota-se que esta área mostra uma redução gradual, com uma tendência de estabilização à medida que as concentrações de glifosato sobem. As barras de erro presentes na Figura 61 indicam o desvio padrão das três medições efetuadas sob condições de repetição uniformes. A curva de calibração, apresentada como uma linha contínua, foi derivada por meio de uma regressão logística feita com os dados coletados. Durante estes ensaios, foi calculado um LOD para o glifosato na água, que é de 1,35 μM , ou 228 $\mu\text{g/L}$. Este LOD está alinhado com os padrões internacionais predominantes para a potabilidade da água.

A investigação da dinâmica de como as moléculas de glifosato se ligam aos pontos de ancoragem em um filme funcionalizado utilizando cis-AuNP foi conduzida, produzindo assim, o sensorgrama do sensor U-POF com AuNP. Na Figura 62, é ilustrado o comportamento temporal do sensor ao ser imerso em uma solução aquosa de glifosato. Nos primeiros 8 minutos, notamos

Figura 61 – Área sob a curva em função da concentração de glifosato na amostra e curva de calibração ajustada por uma regressão logística. (O tamanho das barras de erro é aproximadamente o tamanho dos símbolos)



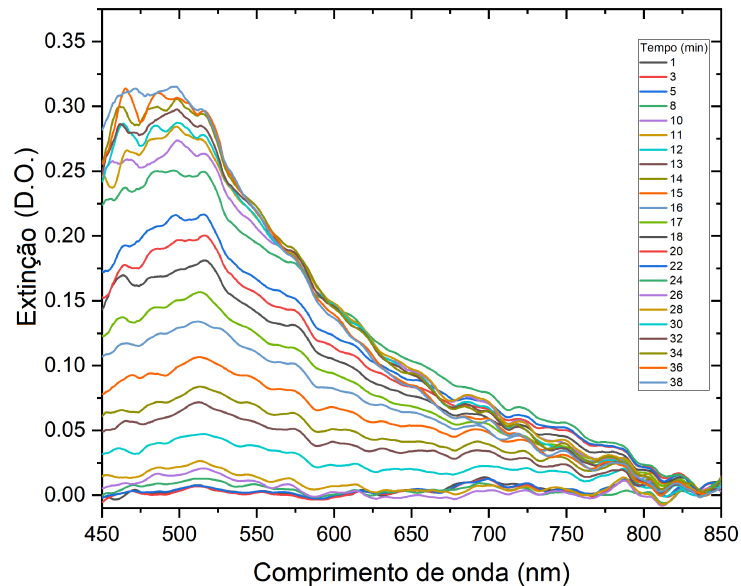
Fonte: Autoria própria (2025).

que a resposta do sensor, quando submerso apenas em água duplamente destilada, não se afasta de forma significativa do zero. Contudo, após a introdução do glifosato ($50 \mu\text{M}$) aos 10 minutos do experimento e com o início do processo de ligação de suas moléculas à superfície do sensor, observa-se um aumento na intensidade da banda plasmônica, o que se reflete como um aumento na área sob a curva; este aumento tende a se estabilizar por volta de 30 minutos. No gráfico contido na Figura 63, estão registradas as áreas sob a curva de cada espectro de absorção, na faixa de 450 nm até 750 nm, em função do tempo.

O resultado indica que o tempo de contato desempenha um papel significativo na interação entre o sensor e a amostra, impactando as propriedades que são medidas. Podemos notar que a interação da amostra por um período de 20 minutos (de 10 a 30 minutos, no gráfico) foi suficiente para que se complete toda a fase de associação e se atinja a fase de estabilidade nas interações de ligação que ocorrem entre a superfície do sensor e as moléculas de glifosato presentes na amostra.

Após os 40 minutos computados na Figura 63, a amostra de glifosato foi removida e o meio inicial, água duplamente destilada, foi reintroduzido; não conseguimos observar uma fase de desassociação no sensorgrama. Isso pode ser atribuído à ligação extremamente forte entre as cis-AuNPs e o glifosato com a superfície do PMMA. Experimentos adicionais para promover a desassociação também foram realizados, como a utilização de um meio com pH ácido e diferentes solventes. No entanto, todos esses métodos se mostraram ineficazes, pois causaram corrosão na superfície da U-POF.

Figura 62 – Espectros de absorção do sensor no decorrer do tempo para o sensor U-POF cis-AuNP imerso em água com 50 μM de glifosato.

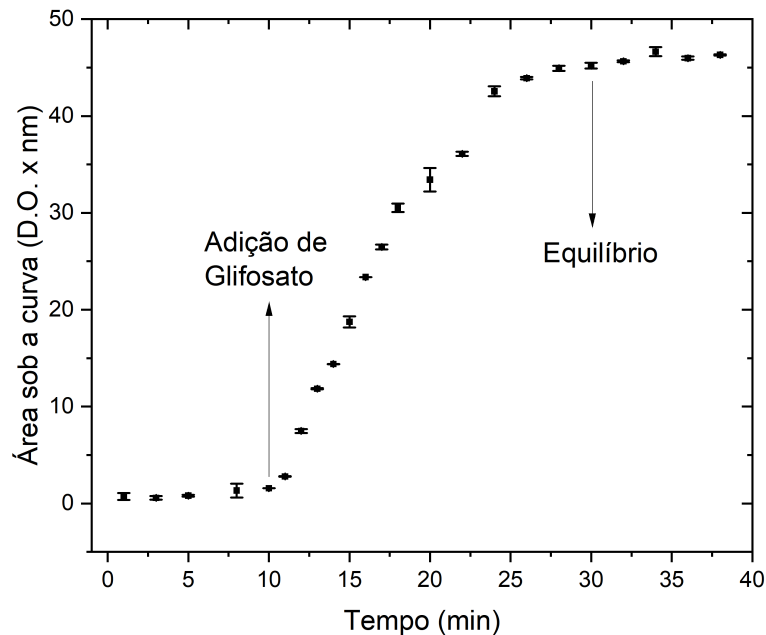


Fonte: A autoria própria (2025).

Para desenvolver uma abordagem mais abrangente e eficaz quanto à capacidade de detecção visando uma aplicação futura em campo, foram fabricados 12 sensores U-POF sob as mesmas condições, que foram então testados com diferentes soluções aquosas de glifosato. As concentrações utilizadas foram: 0,2 μM , 0,4 μM , 0,6 μM e 1,0 μM . Todas as soluções de glifosato apresentaram um índice de refração medido que foi de $(1,3333 \pm 0,0001)$. Esses sensores foram organizados em grupos de três para a experimentação. Cada subconjunto de três sensores foi destinado à medição de uma amostra de concentração específica dentre as quatro concentrações empregadas. Em contraste com a metodologia anterior, o novo procedimento consistiu na imersão de cada sensor em uma amostra específica por um período de 20 minutos, seguido de uma etapa de secagem à temperatura ambiente antes de proceder à análise espectral UV-Vis, configurando a técnica chamada imersão-e-secagem. Este tempo de imersão foi selecionado com base no estudo da dinâmica operacional dos sensores e mostrou-se suficiente para permitir uma interação eficaz entre as moléculas de glifosato e a superfície dos sensores funcionalizados. Observou-se que as modificações nos espectros tenderam a se estabilizar quando os sensores eram submetidos a longos períodos de imersão, conforme o sensorgrama da Figura 63. A Figura 64 ilustra os espectros de absorção, obtidos com a técnica imersão-e-secagem, medidos no ar.

A Figura 65 apresenta a área sob a curva dentro da faixa espectral de 400 a 700 nm. As barras de erro mostradas na Figura 65 correspondem ao desvio padrão das medições obtidas utilizando três sensores distintos sob condições de reprodutibilidade. As curvas de resposta observadas na Figura 63 e na Figura 65 sugerem que o sensor pode ser aplicado novamente

Figura 63 – Sensorgrama do sensor U-POF com cis-AuNP: dados da área sob a curva em função do tempo.



Fonte: Autoria própria (2025).

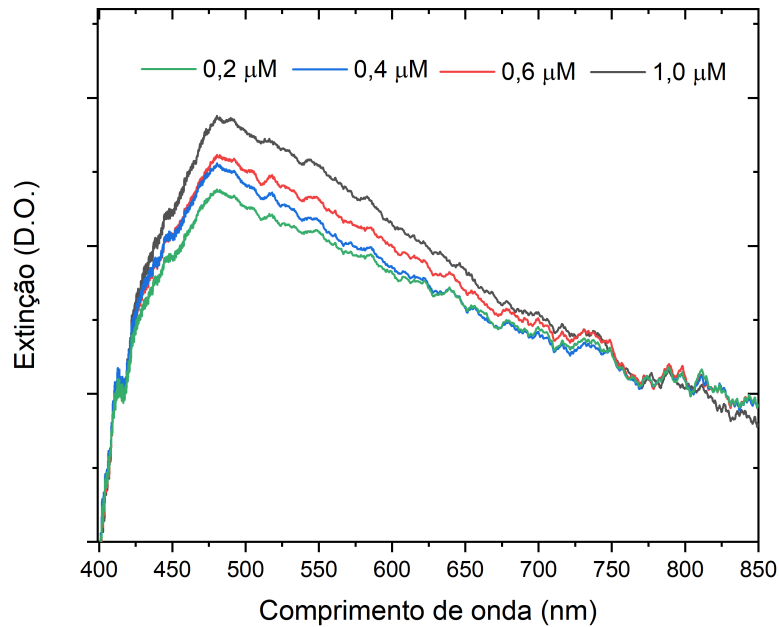
depois de ser removido da amostra e deixado secar, por não possuírem dados de desassociação. Adicionalmente, experimentos confirmaram que as características espectrais continuam inalteradas por até 3 semanas subsequentes à exposição do sensor à amostra e seu subsequente secamento. Este método permite que o sensor prove amostras líquidas diretamente no campo e seja posteriormente armazenado e transportado para um laboratório a fim de realizar análises espectrais mais detalhadas. Nessas condições experimentais, foi obtido um LOD de 17 nM, equivalente a 2,9 $\mu\text{g/L}$, para a detecção de glifosato em água.

4.4 Reprodutibilidade e seletividade do sensor

A capacidade de reprodução do sensor, que é extremamente importante considerando a perspectiva de fabricação em larga escala, foi avaliada. A Figura 66 apresenta os espectros obtidos de três sensores diferentes, todos produzidos sob condições idênticas, ao serem submetidos a uma amostra de glifosato com concentração de 50 μM . A média da área sob as curvas, calculada no intervalo espectral de 400 nm até 700 nm, foi equivalente a $(3,837 \pm 0,026)$ D.O./nm.

Um estudo comparativo foi conduzido para avaliar a especificidade do sensor para glifosato. Foram utilizados como interferentes o AMPA e o glufosinato de amônio, que possuem moléculas semelhantes. Três sensores distintos foram imersos em amostras com concentração de 4 mM. Posteriormente, eles foram analisados conforme o procedimento imersão-e-secagem.

Figura 64 – Detecção de glifosato usando 12 sensores U-POF semelhantes em forma de U na abordagem imersão-e-secagem. (Cada curva é uma média de resposta de 3 sensores)

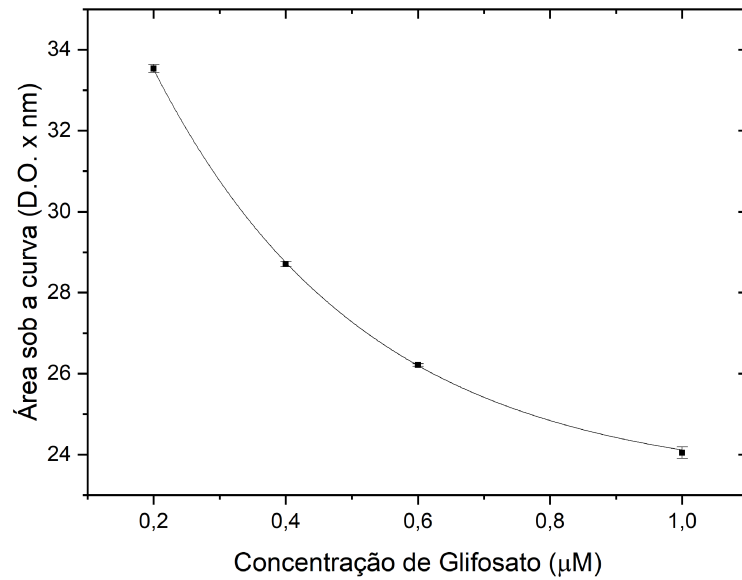


Fonte: Autoria própria (2025).

A Figura 67 ilustra os espectros dos três sensores. Mesmo com a concentração elevada do analito, a única resposta notável e significativa foi obtida para o glifosato.

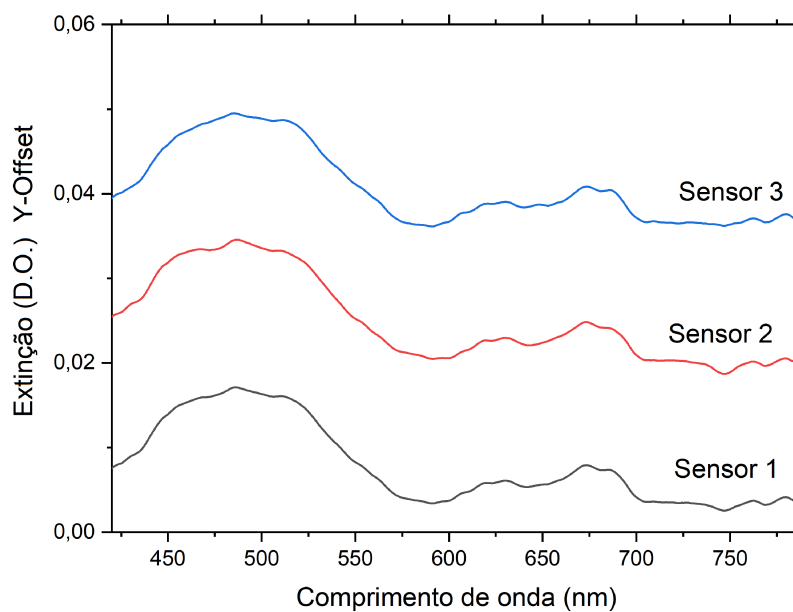
A Tabela 2 faz uma comparação entre distintos métodos de medição de glifosato em amostras de água conforme reportados na literatura científica. É relevante salientar que o Limite de Detecção (LOD) de 17 nM, equivalente a 2,9 μg/L, estabelecido neste estudo, é comparável aos valores alcançados por outros métodos. Embora haja pesquisas que indiquem LODs ainda mais baixos, é crítico reconhecer que cada metodologia tem características únicas. Nesse contexto, é importante ressaltar que o sensor cis-AuNP U-POF, quando aplicado na técnica imersão-e-secagem, oferece vantagens distintas: é uma solução econômica, sua fabricação requer processos técnicos simplificados, e seu uso é bastante intuitivo. Mais ainda, essa técnica elimina a necessidade de uma unidade de interrogação estar presente no local onde ocorre a medição.

Figura 65 – Dados da área sob a curva, de 400 nm a 700 nm, em função do tempo de medida pela técnica imersão-e-secagem.



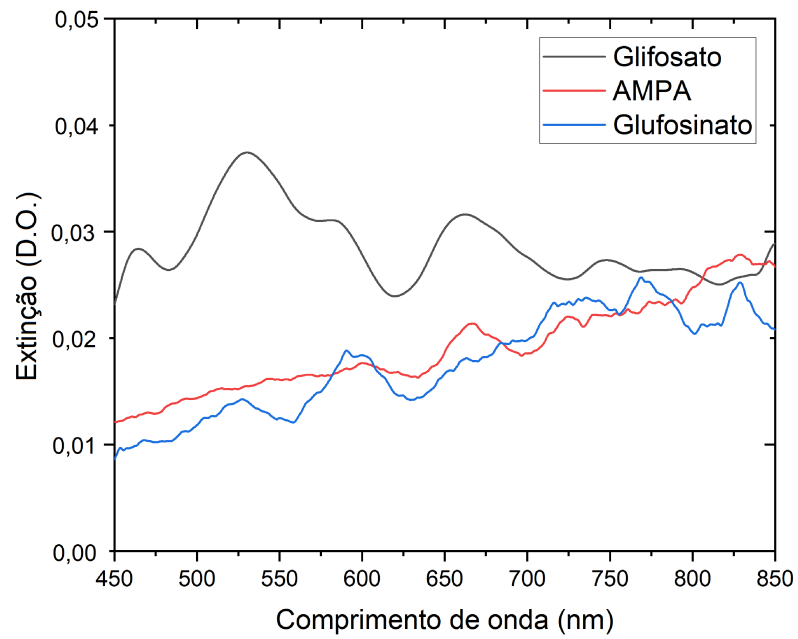
Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 66 – Espectros de absorção de três sensores similares submetidos a uma amostra de glifosato ($50 \mu\text{M}$) nas mesmas condições. Para uma melhor visualização as curvas foram deslocadas verticalmente.



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 67 – Espectros de absorção UV-Vis do sensor U-POF para glifosato (4mM), AMPA (4 mM) e glufosinato (4 mM).



Fonte: Autoria própria (2025).

Tabela 2 – Métodos para a detecção do glifosato em água

Sistema	Origem da Amostra	Método	Faixa	LOD	Referência
ZnO-NPs	Chá verde e sucos de milho e manga	Eletroquímico	0-5000 μM	2,84 μM (480,16 $\mu\text{g/L}$)	(TRAIWATCHARANON <i>et al.</i> , 2023)
SiO ₂ /Si biochip	Água da torneira	Refletância	0,24-60 μM	0,06 nM (10 ng/L)	(STAVRA <i>et al.</i> , 2020)
TiO ₂ NTs/AgNPs-rGO	Água ambiental	SERS	0,00084-8,45 M	0,018 μM (3 $\mu\text{g/L}$)	(BUTMEE; SAMPHAO; TUMCHARERN, 2022)
AuNPs	Água deionizada	UV-Vis	0,1-2 mM	0,188 mM (31,7 mg/L);	(SORTINO <i>et al.</i> , 2020)
CS/ZnO	Água ultrapura	SPR	0,03-0,59 μM	8 nM (1,35 $\mu\text{g/L}$)	(DO <i>et al.</i> , 2020)
4NBD-Cl	Águas comerciais e subterrâneas	Fluorescência	0,59-2,96 μM	0,25 μM (42,3 $\mu\text{g/L}$)	(PÉREZ <i>et al.</i> , 2019)
CDs/AgNPs	Água e diclorometano	Fluorométrico	0,15-14,8 μM	0,07 μM (11,83 $\mu\text{g/L}$)	(WANG <i>et al.</i> , 2016)
U-POF/Cis-AuNPs	Água destilada	UV-Vis	0,2-1,0 μM	17 nM (2,4 $\mu\text{g/L}$)	Este trabalho (imersão-e-secagem)

Fonte: Autoria própria (2025).

5 CONCLUSÃO

Este trabalho descreve um sensor ótico plasmônico de fibra ótica plástica para medir glifosato na água. O uso da fibra POF ao invés da fibra de sílica facilita a fabricação de um dispositivo em forma de U com pequeno raio de curvatura. O campo evanescente resultante dessa curvatura estimula a LSPR, contribuindo para a alta sensibilidade do sensor. A ocorrência da LSPR se deu através de nanopartículas de ouro encapsuladas com cisteamina, que foram depositadas na casca da fibra ótica na região em U. Além disso, o encapsulamento das nanopartículas de ouro com cisteamina possibilitou detectar níveis de contaminantes de ambientes hídricos inacessíveis aos sensores sem cis-AuNP.

A preparação das nanopartículas de ouro (AuNPs) através da síntese *bottom-up* foi confirmada pela análise espectroscópica de UV-Vis, a qual evidenciou o aparecimento de bandas plasmônicas, características típicas de partículas esféricas de dimensões nanométricas. As AuNPs que foram estabilizadas utilizando cisteamina exibiram uma banda plasmon localizada em 526,3 nm.

A análise da interação entre a solução de nanopartículas de ouro (cis-AuNPs) e diversas soluções contendo glifosato foi realizada empregando diversas técnicas óticas. A espectroscopia de UV-Vis apoiou a análise visual, a qual indicou que a solução de cis-AuNPs produzida é bastante sensível a uma variedade de concentrações de glifosato. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) confirmaram que o processo de síntese resultou na formação de nanoesferas caracterizadas por um tamanho médio de aproximadamente 23,2 nm. Além disso, foi observado que, na presença de soluções com glifosato, ocorre uma significativa aglomeração das nanopartículas.

Com a solução de cis-AuNPs, foi possível realizar a deposição de filmes em superfícies de lâminas de PMMA. A deposição se deu através da técnica de imersão direta da lâmina do substrato na solução coloidal e posterior secagem em temperatura ambiente. Imagens MEV revelaram que as cis-AuNPs mantiveram a forma esférica, após a deposição, e seu tamanho médio aumentou para 37,4 nm. Essa metodologia mostrou-se replicável e os filmes apresentaram resistência mecânica e estabilidade.

Analisou-se a interação de glifosato com filmes depositados em diferentes tempos. Foi verificado que os espectros SERS obtidos em filmes depositados com menores tempos mostraram maior intensidade relativa de picos referentes ao glifosato. Imagens provenientes de microscópio óptico e MEV indicaram que essa melhor interação deve-se ao fato de que o filme de 30 s de deposição possui uma topologia mais irregular. A porcentagem de cobertura do filme depositado nessas condições em uma lâmina de PMMA foi de 37%.

Na análise da espectroscopia SERS de diversas concentrações de glifosato em lâminas de PMMA com filmes de cis-AuNPs depositados durante 30 s, foram identificados picos que correspondem à assinatura espectral característica do glifosato. Este experimento permitiu determinar um limite de detecção de 1 μ M. Esse resultado está em conformidade com as normas

regulamentares de todos os países, incluindo o Brasil, exceto a União Europeia, que está em processo de banimento do herbicida da água potável.

Foi desenvolvido um sensor em U com o emprego de uma fibra ótica polimérica, de PMMA. A técnica de produção mostrou-se replicável e forneceu sensores com um diâmetro de curvatura de 3 mm.

Nestes sensores, depositou-se por imersão-e-secagem o filme de cis-AuNPs por 30 segundos. O espectro de extinção do sensor apresentou uma banda LSPR do ouro, que foi sensível à variação do tempo de imersão. Mostrando assim a efetiva fixação das cis-AuNPs na superfície do sensor U-POF.

No contato, por imersão, do sensor LSPR com diferentes concentrações de glifosato em água, foram percebidas mudanças de banda LSPR do ouro para cada amostra de glifosato. Sendo essas mudanças quantificadas através do cálculo da área sob a curva de extinção de cada concentração.

Um estudo da porcentagem de cobertura do filme na superfície da fibra permitiu a fabricação de um sensor com limite de detecção expressivo de 17 nM (ou 2,9 µg/L) de glifosato em água. Este LOD é metade do definido para o EPA METHOD 547 usando HPLC, indicando a boa sensibilidade do sensor. O desempenho do sensor permite que ele cumpra as normas de segurança do Brasil e de vários outros países. Uma abordagem operacional inovadora, imersão-e-secagem, permite provar a amostra em campo e armazenar o sensor para posterior determinação da concentração do analito em laboratório. As características do sensor se mantiveram para intervalos de até três semanas após o contato com a amostra. O método mostrou-se reprodutível e os interferentes AMPA e glufosinato-amônio não afetaram a resposta do sensor.

5.1 Continuação do trabalho

Considerando os resultados apresentados nesta tese para a detecção do glifosato em água utilizando as técnicas de espectroscopia ótica, propõem-se novos experimentos:

- Caracterização do sensor com relação a parâmetros do meio externo, como índice de refração.
- A metodologia desenvolvida para detecção do herbicida pode ser ampliada e adequada para outros contaminantes.
- Através do sensor acompanhar o ciclo de decomposição do glifosato em água,
- Modificar a síntese para que seja possível detectar os metabólicos do glifosato em água.
- Medidas em campo.
- Comparação de resultados com amostras providas de medidas por HCLC.

6 TRABALHOS PUBLICADOS

- Bombardi, F. M. L., Muller, M., and Fabris, J. L. (2021, October). Plasmonic U-Shaped Optical Fiber Sensor for Glyphosate Detection in Water. In 2021 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC) (pp. 1-3). IEEE.
- F. M. L. Bombardi, M. Muller, and J. L. Fabris, "U-Shaped Plasmonic Fiber Sensor for Measuring Glyphosate in Water,"in 28th International Conference on Optical Fiber Sensors, Technical Digest Series (Optica Publishing Group, 2023), paper Th6.2.
- F. M. L. Bombardi, M. Muller and J. L. Fabris, "U-Shaped Fiber Sensor Based on Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles for Measuring Glyphosate in Water,"in Journal of Lightwave Technology, doi: 10.1109/JLT.2024.3393747.

REFERÊNCIAS

- AFP. **Glifosato, a poção milagrosa das grandes colheitas do Brasil**. 2018. Disponível em: <https://istoedinheiro.com.br/glifosato-a-pocao-milagrosa-das-grandes-colheitas-do-brasil/>.
- AKAFZADE, H. *et al.* Raman spectroscopy analysis of new copper-cysteamine photosensitizer. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 50, n. 4, p. 522–527, 2019.
- AMENDOLA, V. *et al.* Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 20, p. 203002, apr 2017.
- ANGELOU, M. **The Complete Collected Poems of Maya Angelou**. [S.l.]: Random House Inc., 1994.
- ASHRAF, M. *et al.* U-shaped plastic optical fiber sensor for phosphate detection in water. **Optical and Quantum Electronics**, v. 55, n. 13, p. 1192, 2023.
- BHARADWAJ, R. *et al.* Evanescent wave absorbance based fiber optic biosensor for label-free detection of e. coli at 280 nm wavelength. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 3367–3370, 2011.
- BHUSHAN, B. **Springer handbook of nanotechnology**. [S.l.]: Springer, 2007. v. 2.
- BHUSHAN, B. **Encyclopedia of nanotechnology**. [S.l.]: Springer Dordrecht, The Netherlands:, 2012.
- BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. *In*: NEDDERMEYER, H. (Ed.). **Scanning Tunneling Microscopy. Perspectives in Condensed Matter Physics (A Critical Reprint Series)**. [S.l.]: Springer, Dordrecht, 1986. p. 40–54.
- BONACCORSO, F. *et al.* Sorting nanoparticles by centrifugal fields in clean media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13217–13229, 2013.
- BUNGE, C.-A.; BECKERS, M.; GRIES, T. **Polymer Optical Fibres: Fibre Types, Materials, Fabrication, Characterisation and Applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2016.
- BUTMEE, P.; SAMPHAO, A.; TUMCHARERN, G. Reduced graphene oxide on silver nanoparticle layers-decorated titanium dioxide nanotube arrays as sers-based sensor for glyphosate direct detection in environmental water and soil. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 437, p. 129344, 2022.
- CAO, R.; LI, B. A simple and sensitive method for visual detection of heparin using positively-charged gold nanoparticles as colorimetric probes. **Chemical communications**, v. 47, n. 10, p. 2865–2867, 2011.
- CAUCHETEUR, C.; GUO, T.; ALBERT, J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection. **Anal Bioanal Chem**, v. 407, n. 6, p. 3883–97, maio 2015.
- CHASE, B. Fourier transform raman spectroscopy. **Analytical Chemistry**, ACS Publications, v. 59, n. 14, p. 881A–890A, 1987.
- CHEN KUAN-CHIEH, Y.-L. L. C.-W. W.; CHIANG, C.-C. Glucose sensor using u-shaped optical fiber probe with gold nanoparticles and glucose oxidase. **Sensors**, v. 18, n. 4, p. 1217, 2018.
- CHIAVAIOLI, F. *et al.* Biosensing with optical fiber gratings. **Nanophotonics**, v. 6, n. 4, p. 688–703, jun. 2017.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038–1045, 2005.

DALLARI, C. *et al.* Design and synthesis of novel raman reporters for bioorthogonal sers nanoprobe engineering. **International Journal of Molecular Sciences**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 23, n. 10, p. 5573, 2022.

DANNY, C. G.; RAJ, D. M.; SAI, V. Ray optics model for light attenuation in U-bent fiber optic sensors. **IEEE Sensors**, 2018.

DESIMONI, E.; BRUNETTI, B. About estimating the limit of detection by the signal to noise approach. OMICS Publishing group, 2015.

DIAS, R. P. Comparação entre duas técnicas de produção de sensores refratométricos a fibra óptica com nanoestruturas de ouro. **Dissertação de Mestrado**, Pós-Graduação em Engenharia elétrica Informática Industrial (UTFPR - Curitiba/PR), 2020.

DIVAGAR, M. *et al.* Graphene oxide coated u-bent plastic optical fiber based chemical sensor for organic solvents. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 262, p. 1006–1012, dez. 2018.

DO, M. H. *et al.* Chitosan-based nanocomposites for glyphosate detection using surface plasmon resonance sensor. **Sensors**, MDPI, v. 20, n. 20, p. 5942, 2020.

DUPONT, C. **History-DuPont Products and Events, 1902-2010**. 1902–2011. Disponível em: https://findingaids.hagley.org/repositories/3/archival_objects/289490. Acesso em: 01 de mai. 2024.

EBERBACH, P. Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of soluble and sorbed glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) in four soils: A virtual laboratory for mobile robot experiment. **Pesticide Science**, v. 52, n. 3, p. 229–240, fev. 1998.

EPA/600/4-90-020. **Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water- Supplement I**. Disponível em: <http://www.ntis.gov>. Acesso em: 30 de abr. 2024.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical society reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 35, n. 3, p. 209–217, 2006.

FARADAY, M. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, p. 145–181, 1847.

FARIA, D. D.; SANTOS, L.; GONÇALVES, N. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de raman. **Química nova**, SciELO Brasil, v. 20, p. 319–323, 1997.

FEIS, A. *et al.* Surface-enhanced raman scattering of glyphosate on dispersed silver nanoparticles: A reinterpretation based on model molecules. **Vibrational Spectroscopy**, v. 108, p. 103061, 2020. ISSN 0924-2031.

FERNANDES, G. *et al.* Indiscriminate use of glyphosate impregnates river epilithic biofilms in southern Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 651, n. 1, p. 1377–1387, fev. 2019.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **California Institute of Technology, Engineering and Science magazine**, 1960.

- GAO, S. S. *et al.* Absorbance response of a graphene oxide coated u-bent optical fiber sensor for aqueous ethanol detection. **RSC advances**, v. 6, n. 19, p. 15808–15815, 2016.
- GOWRI, A.; SAI, V. Development of Ispr based u-bent plastic optical fiber sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p. 536–543, 2016.
- GROH, W. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, Wiley Online Library, v. 189, n. 12, p. 2861–2874, 1988.
- GROSSO, D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 43, p. 17033–17038, 2011.
- GUPTA, B.; DODEJA, H.; TOMAR, A. Fibre-optic evanescent field absorption sensor based on a U-shaped probe. **Optical and Quantum Electronics**, v. 28, p. 1629–1639, 1996.
- GÓES, R. E.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Detection of Glyphosate in Water Assisted by Laser-Ablated Silver Nanoparticles. **Sensors (Basel)**, v. 17, n. 5, p. 954, abr. 2017.
- HAISS, W. *et al.* Determination of size and concentration of gold nanoparticles from uv- vis spectra. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 79, n. 11, p. 4215–4221, 2007.
- HECHT, E. **Optics**. Harlow, ENG: Pearson Education, 2017. Fifth Edition p.
- HEIDEMANN, B. R. *et al.* Functionalized Long Period Grating—Plasmonic Fiber Sensor Applied to the Detection of Glyphosate in Water. **Journal of Lightwave Technology**, v. 36, n. 4, p. 863–870, fev. 2018.
- HORVATH, H. Gustav mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, Elsevier, v. 110, n. 11, p. 787–799, 2009.
- IARC. International agency for research on cancer volume 112: some organophosphate insecticides and herbicides: tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon and glyphosate. **IARC (Int. Agency Res. Cancer) Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum.**, 2015.
- IBAMA. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002**. [s.n.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>.
- IBGE. **Atlas de saneamento: abastecimento de água e esgotamento sanitário - 3.ed.** Rio de Janeiro, BR: IBGE, 2021. 181 p.
- ISHIDA, T. *et al.* Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with h₂o₂. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 323, n. 1, p. 105–111, 2008.
- JIMÉNEZ-LÓPEZ, J. *et al.* Graphene quantum dots-silver nanoparticles as a novel sensitive and selective luminescence probe for the detection of glyphosate in food samples. **Talanta**, Elsevier, v. 207, p. 120344, 2020.
- JOE, H.-E. *et al.* A review on optical fiber sensors for environmental monitoring. **International journal of precision engineering and manufacturing-green technology**, Springer, v. 5, n. 1, p. 173–191, 2018.

- JUNIOR, O. P. A.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova [online]**, v. 25, n. 4, p. 589–593, ago. 2002.
- JÚNIOR, O. P. D. A. *et al.* Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420–428, 2002.
- KADHIM, R. A.; ABDUL, A. K. K.; YUAN, L. Advances in surface plasmon resonance-based plastic optical fiber sensors. **IETE Technical Review**, v. 39, n. 2, p. 442–459, 2022.
- KAUNE, G. *et al.* In situ gisaxs study of gold film growth on conducting polymer films. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 1, n. 2, p. 353–360, 2009.
- KOIKE, Y.; KOIKE, K. Optical fibers. *In: Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set.* [S.l.]: Elsevier, 2012. p. 283–304.
- KULKARNI, S. K. **Nanotechnology: principles and practices.** [S.l.]: Springer, 2015.
- KURODA, K.; ISHIDA, T.; HARUTA, M. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over au nanoparticles deposited on pmma. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 298, n. 1-2, p. 7–11, 2009.
- LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the american chemical society**, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.
- LANGILLE, M. R.; PERSONICK, M. L.; MIRKIN, C. A. Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 52, n. 52, p. 13910–13940, 2013.
- LEMINEUR, J.-F.; SACI, N.; RITCEY, A. M. Impact of concentration and capping ligand length on the organization of metal nanoparticles in langmuir-blodgett surface micelles and nanostrands. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 498, p. 88–97, 2016.
- LEUNG, A.; SHANKAR, M.; MUTHARASAN, R. A review of fiber-optic biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 125, n. 2, p. 688–703, dez. 2007.
- LI, H. *et al.* Relative humidity sensor based on u-shaped microfiber interferometer coated with mos₂ films. **Materials Letters**, Elsevier, v. 301, 2021.
- LOPES, R. N. *et al.* Development of an immunocapture-based polymeric optical fiber sensor for bacterial detection in water. **Polymers**, v. 16, n. 6, p. 861, 2024.
- MAIER, S. A. *et al.* **Plasmonics: fundamentals and applications.** [S.l.]: Springer, 2007. v. 1.
- MAXWELL, J. C. Viii. a dynamical theory of the electromagnetic field. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society London, n. 155, p. 459–512, 1865.
- MIKAC, L. *et al.* Comparison of glyphosate detection by surface-enhanced raman spectroscopy using gold and silver nanoparticles at different laser excitations. **Molecules**, MDPI, v. 27, n. 18, p. 5767, 2022.
- MIN, R. *et al.* Optical fiber sensing for marine environment and marine structural health monitoring: A review. **Optics & Laser Technology**, Elsevier, v. 140, p. 107082, 2021.

MITSUSHIO, M.; HIGASHI, S.; HIGO, M. Theoretical analysis of gold-deposited optical fiber sensor and characterization of the gold film. **Analytical sciences**, The Japan Society for Analytical Chemistry, v. 19, n. 10, p. 1421–1426, 2003.

NEAÇU, I. A. *et al.* Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. *In: Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 271–295.

OLIVEIRA, D. M.; AGOSTINETTO, L.; SIEGLOCH, A. E. Comparison of the drinking water standard for pesticides of the Brazil with other countries. **Heliyon**, v. 9, n. 3, p. e13783, 2023.

OPAS/OMS. **OPAS/OMS destaca importância da atuação conjunta dos setores da saúde, agricultura e meio ambiente na regulamentação de agrotóxicos**. 2018. Organização Pan-Americana de Saúde (OPAS). Disponível em: <https://www.paho.org/pt/noticias/11-9-2018-opasoms-destaca-importancia-da-atuacao-conjunta-dos-setores-da-saude-agricultura>. Acesso em: 21 de abr. 2024.

MITSUBISHI RAYON Co. UK Patent. 1974. 1,431,157 1,449,950.

PEILLEX, C.; PELLETIER, M. The impact and toxicity of glyphosate and glyphosate-based herbicides on health and immunity. **Journal of Immunotoxicology**, Taylor Francis, v. 17, n. 1, p. 163–174, 2020.

PÉREZ, A. L. *et al.* A novel fluorimetric method for glyphosate and ampa determination with nbd-cl and mcr-als. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 214, p. 119–128, 2019.

PETERS, K. Polymer optical fiber sensors—a review. **Smart materials and structures**, IOP Publishing, v. 20, n. 1, p. 013002, 2010.

PUNJABI, N.; SATIJA, J.; MUKHERJI, S. Evanescent wave absorption based fiber-optic sensor - cascading of bend and tapered geometry for enhanced sensitivity. *In: _____*. [S.l.]: Springer, Cham, 2015. (Smart Sensors, Measurement and Instrumentation, v. 11), cap. 2, p. 25–45.

RAJAMANI, A. S.; DIVAGAR, M.; SAI, V. V. R. Plastic fiber optic sensor for continuous liquid level monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 296, p. 192–199, set. 2019.

RAMAN, C. V. A new radiation. **Indian Journal of physics**, Indian Association for the Cultivation of Science, v. 2, p. 387–398, 1928.

RIGOBELLO-MASINI, M. *et al.* Solid-phase extraction of glyphosate in the analyses of environmental, plant, and food samples. **Chromatographia**, v. 82, p. 1121–1138, 2019.

SANTOS, J. F. L. *et al.* Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 39, p. 1098–1111, 2016.

SAU, T. K. *et al.* Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 16, p. 1805–1825, 2010.

SCHASFOORT, R. B. M. Introduction to Surface Plasmon Resonance. *In: Handbook of Surface Plasmon Resonance*. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2017. ISBN 978-1-78262-730-2.

SCHERMER, R. T. Mode scalability in bent optical fibers. **Optics Express**, v. 15, n. 24, p. 15674, 2007.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chron. Young Sci**, v. 2, n. 1, p. 21–25, 2011.

- SILVA, L. N. L. *et al.* Systematic review: toxicity of the glyphosate herbicide with in vivo contamination in fish. **Research, Society and Development**, v. 41, n. 9, 2020.
- SORTINO, A. L. *et al.* Laser-Based Synthesis of Au Nanoparticles for Optical Sensing of Glyphosate: A Preliminary Study. **Micromachines**, v. 11, n. 11, p. 989, out. 2020. ISSN 2072-666X. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-666X/11/11/989>.
- SPASOPOULOS, D. *et al.* Lspr based optical fiber sensors treated with nanosecond laser irradiation for refractive index sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 256, p. 359–366, 2018.
- SRIVASTAVA, S. K. *et al.* Localized surface plasmon resonance-based fiber optic u-shaped biosensor for the detection of blood glucose. **Plasmonics**, v. 7, p. 261–268, 2012.
- STAVRA, E. *et al.* Fast, sensitive and selective determination of herbicide glyphosate in water samples with a white light reflectance spectroscopy immunosensor. **Talanta**, Elsevier, v. 214, p. 120854, 2020.
- STROBBIA, P.; LANGUIRAND, E. R.; CULLUM, B. M. Recent advances in plasmonic nanostructures for sensing: a review. **Optical Engineering**, SPIE, v. 54, n. 10, p. 100902, 2015.
- SUGIMOTO, T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 309, n. 1, p. 106–118, 2007.
- SUMMONTE, C. *et al.* Simulation of the optical properties of gold nanoparticles on sodium alginate. *In*: EDP SCIENCES. **EPJ Web of Conferences**. [S.l.], 2021. v. 255.
- TAKASHI, T.; HAJIME, H. Optical Fiber Sensor for Measuring Refractive Index. **The Japan Society of Applied Physics**, v. 21, p. 1509, 1982.
- TAN, A. J. Y. *et al.* Trends and applications of u-shaped fiber optic sensors: A review. **IEEE Sensors Journal**, IEEE, v. 21, n. 1, p. 120–131, 2020.
- TANIGUCHI, N. On the basic concept of nanotechnology. **Proceeding of the ICPE**, 1974.
- TENG, C. *et al.* Investigation of u-shape tapered plastic optical fibers based surface plasmon resonance sensor for ri sensing. **Optik**, Elsevier, v. 251, p. 168461, 2022.
- TRAIWATCHARANON, P. *et al.* Sparked zno nanoparticles-based electrochemical sensor for onsite determination of glyphosate residues. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 34, n. 41, p. 415501, 2023.
- TU, Q. *et al.* In situ colorimetric detection of glyphosate on plant tissues using cysteamine-modified gold nanoparticles. **Analyst**, v. 144, n. 6, p. 2017–2025, 2019.
- TYGEL A., d. M. G. A. H.-C. **Atlas dos agrotóxicos: fatos e dados do uso dessas substâncias na agricultura**. second. [S.l.]: Heinrich Böll Stiftung, 2024.
- URRUTIA, A.; GOICOECHEA, J.; ARREGUI, F. J. Optical Fiber Sensors Based on Nanoparticle-Embedded Coatings. **Journal of Sensors**, p. 18, set. 2015.
- VELAMURI, A. *et al.* Study of bending losses in optical fibers using comsol. *In*: **COMSOL Conference**. [S.l.: s.n.], 2018. p. 1–5.
- WANG, L. *et al.* Facile, green and clean one-step synthesis of carbon dots from wool: application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect. **Talanta**, Elsevier, v. 160, p. 268–275, 2016.

WANG, Y. *et al.* Aggregation affects optical properties and photothermal heating of gold nanospheres. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 898, 2021.

WEI, J. **SPR Sensorgram Explained**. 2021. Disponível em: <https://www.affiniteinstruments.com/post/spr-sensorgram-explained>.

WU, H. *et al.* Citric acid-assisted ultrasmall ceo2 nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of glyphosate. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 425, p. 130640, 2021.

WU, W.-T. *et al.* Effect of surface coverage of gold nanoparticles on the refractive index sensitivity in fiber-optic nanoplasmonic sensing. **Sensors**, MDPI, v. 18, n. 6, p. 1759, 2018.

Yael, J. A. *et al.* Abiotic degradation of glyphosate into aminomethylphosphonic acid in the presence of metals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 40, p. 9651–9656, 2014. PMID: 25226508.

ZHANG, Y.-n. *et al.* Optical fiber sensors for measurement of heavy metal ion concentration: A review. **Measurement**, Elsevier, v. 158, p. 107742, 2020.

ZHENG, J. *et al.* 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.