



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-graduação Ciência e Tecnologia de Materiais



**SENSOR DE COBRE POR DEPOSIÇÃO A PLASMA PARA MONITORAMENTO
ELETROQUÍMICO DE SUBSTÂNCIAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL**

MAYRA CRISTINA SANTOS RESENDE

Uberaba – MG
2025



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-graduação Ciência e Tecnologia de Materiais



MAYRA CRISTINA SANTOS RESENDE

**SENSOR DE COBRE POR DEPOSIÇÃO A PLASMA PARA MONITORAMENTO
ELETROQUÍMICO DE SUBSTÂNCIAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Metálicos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais. Orientadora: Prof. Dra. Natália Bueno Leite Slade

Uberaba, MG
2025

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

R341s Resende, Mayra Cristina Santos
Sensor de cobre por deposição a plasma para monitoramento
eletroquímico de substâncias de relevância ambiental / Mayra Cristina
Santos Resende. -- 2025.
101 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2025
Orientadora: Profa. Dra. Natália Bueno Leite Slade

1. Eletrodos. 2. Eletroquímica. 3. Glifosato. 4. Plasma. 5. Cobre.
I. Slade, Natália Bueno Leite. II. Universidade Federal do Triângulo
Mineiro. III. Título.

CDU 544.6:520.62

Mayra Cristina Santos Resende

**SENSOR DE COBRE POR DEPOSIÇÃO A PLASMA PARA MONITORAMENTO
ELETROQUÍMICO DE SUBSTÂNCIAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais em 27/02/2025, na área de concentração "Materiais Metálicos," da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba/MG, 27 de fevereiro de 2025

Banca Examinadora:

Dra. Natália Bueno Leite Slade – Orientadora
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Rogério Valentim Gelamo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dra. Rita Maria Mourão Salazar Branquinho
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciência e Tecnologia - Campus de Caparica



Documento assinado eletronicamente por **ROGERIO VALENTIM GELAMO**, **Professor do Magistério Superior**, em 26/03/2025, às 09:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **NATALIA BUENO LEITE SLADE**, **Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**, em 26/03/2025, às 12:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rita Maria Mourão Salazar Branquinho**, **Usuário Externo**, em 28/03/2025, às 12:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1477353** e o código CRC **0F1FEAF9**.

*A Deus,
aos meus avos Geraldo,
Maria Lazara e Paulina em memória.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todo sustento e força até esse momento.

A minha mãe, Luciene, por todo carinho e escuta em todas as vezes que precisei.
Em memória minha vó, Paulina, que sempre me apoiou em meus sonhos e que infelizmente não conseguiu vibrar mais uma vez por essa conquista.

Ao Pedro, meu amor, por todo carinho e compreensão em meus momentos de dificuldades,
obrigada por todo apoio e suporte.

Ao Professor Dr. Rogério Gelamo pela orientação desde do início, paciência e confiança,
contribuindo para o início da minha trajetória acadêmica.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma, em especial à Camila
Silva e Gabriel, por toda ajuda, amizade, discussão e momentos de alegria.

Aos meus amigos que estiveram comigo nessa caminhada Ana Carolina, Carlos Arduini,
Carlos Henrique obrigada por todos os conselhos, apoio e amizade. Espero que vocês
alcancem seus objetivos pessoais e profissionais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (PGCTM) da
Universidade Federal do Triângulo Mineiro.
À FAPEMIG pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

Estudos recentes na área da eletroquímica têm apresentado resultados promissores na otimização da quantificação de substâncias químicas utilizando sensores eletroquímicos. Esses sensores têm se mostrado eficientes em comparação aos métodos de quantificação química convencionais, oferecendo alta reprodutibilidade, sensibilidade e a possibilidade de análises *in loco*. Neste trabalho, desenvolveu-se a produção de um sensor eletroquímico flexível, fabricado pela deposição do metal cobre sobre o substrato de policloreto de vinila (PVC) utilizando a técnica de pulverização catódica (*sputtering*). O sensor desenvolvido foi caracterizado eletroquimicamente por meio de técnicas de voltametria, utilizando o par redox ferrocianeto/ferricianeto de potássio, demonstrando que o eletrodo atende aos perfis voltamétricos esperados, sensibilidade analítica e estabilidade. Os dados obtidos mostraram que o eletrodo produzido apresenta resultados atrativos, podendo ser utilizado como um sensor eletroquímico. A utilização dessa técnica para produção de sensores apresenta uma abordagem inovadora com potencial no desenvolvimento de dispositivos analíticos e com uma alternativa sustentável de mais baixo custo. Por fim, estudos foram realizados sobre a utilização de eletrodos de cobre em aplicação eletroanalítica, com o objetivo de investigar a viabilidade de empregar o sensor na detecção de analitos de interesse químico. A aplicação do sensor para detecção de Glifosato, foi realizado através de técnicas eletroquímicas em meio solução tampão PBS 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, obtendo-se nas melhores condições uma faixa linear de 2,0 – 4,0 μmol L⁻¹, com um limite de detecção de 0,27 μmol L⁻¹. Deste modo, espera-se que a técnica apresentada auxilie no desenvolvimento de novos sensores com baixo custo e benefícios para sociedade.

Palavras-chaves: sensor eletroquímico; eletrodo; eletroquímica; pulverização catódica.

ABSTRACT

Recent studies in the area of electrochemistry have shown promising results in optimizing the quantification of chemical substances using electrochemical sensors. These sensors have proven to be efficient compared to conventional chemical quantification methods, offering high reproducibility, sensitivity and the possibility of on-site analysis. In this work, the production of an easy-to-produce flexible electrochemical sensor was developed, manufactured by deposition of copper metal on a polyvinyl chloride (PVC) substrate using the sputtering technique. The developed sensor was electrochemically characterized using voltammetry techniques, using the ferrocyanide/potassium ferricyanide redox couple, demonstrating that the electrode meets the expected voltammetric profiles, analytical sensitivity and stability. The data obtained showed that the electrode produced presents attractive results and can be used as an electrochemical sensor. The use of this technique to produce sensors presents an innovative approach with potential in the development of analytical devices and a sustainable alternative. Finally, studies were carried out on the use of copper electrodes in electroanalytical applications, with the aim of investigating the feasibility of using the sensor to detect analytes of chemical interest. The application of the sensor for the detection of Glyphosate, a herbicide widely used in several crops, was carried out by means of electrochemical techniques in a PBS buffer medium 0.1 mol L^{-1} as a supporting electrolyte, obtaining in the best conditions a linear range of $2.0 - 4.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, with a detection limit of $0.27 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Thus, it is expected that the presented technique will aid in the development of new sensors with low cost and benefits for society.

Keywords: electrochemical sensor; electrode; electrochemistry; characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação ilustrativa de um sistema de pulverização catódica	22
Figura 2 - Formula estrutural do Glifosato. Nome IUPAC N-(fosfonometil)glicina.	24
Figura 3 - Translocação por floema.....	25
Figura 4 – Substrato de policloreto de vinila (PVC) puro e substrato com molde para deposição do filme	28
Figura 5 - Filme depositado sobre o substrato (PVC) ainda com o molde à esquerda e sem molde à direita.	29
Figura 6 – Sensor fabricado (Eletrodo de Cu).....	29
Figura 7 - Câmara de pulverização catódica (<i>sputtering</i>) utilizado para a fabricação dos sensores, localizada no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM/Uberaba/MG (LFFPP).....	30
Figura 8 - Célula eletroquímica.....	31
Figura 9 - Eletrodos auxiliar e referência junto a célula montada.....	31
Figura 10 – Microscópio de força atômica Shimadzu SPM9700, utilizado para avaliação da morfologia superficial do substrato e do filme de cobre.....	34
Figura 11 - Imagem da morfologia do substrato de policloreto de vinila (PVC) puro obtida por AFM.	35
Figura 12 - Imagem da morfologia do filme fino de cobre obtida por AFM.....	36
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos em ausência (—) e presença (—) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [5 mmol L^{-1}] em solução de NaOH [$1,0 \text{ mol L}^{-1}$](pH=13,00); velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	39
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo estudado na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em concentração [5 mmol L^{-1}] e [$1,0 \text{ mol L}^{-1}$] de NaOH, em 50 mV s^{-1}	40
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos referente a estabilidade do filme de cobre do sensor ao longo de 113 varreduras.....	41
Figura 16 - Porcentagem de carga versus o número de varreduras do eletrodo Cu.	42
Figura 17 - Voltametrias cíclicas consecutivas para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [5 mmol L^{-1}] em NaOH [$1,0 \text{ mol L}^{-1}$]; $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ a 100 mV s^{-1}	43
Figura 18 - Relação de corrente I_p e raiz quadrada da velocidade de varredura.....	46
Figura 19 - Inclinação da reta $\log(i)$ por $\log(v)$	47

Figura 20 - A esquerda voltamograma cíclico obtido do estudo de velocidade em 5 mmol L ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ em 1 mol L ⁻¹ de NaOH. de 10 a 100 mV s ⁻¹ . A direita gráfico corrente (i) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (v)	48
Figura 21 - Gráfico de Nyquist desenvolvido a partir dos dados EIS. Condição: [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [5 mmol L ⁻¹] em meio alcalino (NaOH) de concentração[1,0 mol L ⁻¹] nas frequências de 0,01 Hz e 100.000 Hz com amplitude de 5 mV	49
Figura 22 - Circuito elétrico equivalente proposto para a cela eletroquímica estudada	50
Figura 23 - Dados de repetibilidade obtidos de CV sucessivo (n=10) usando solução [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [5 mmol L ⁻¹]; eletrólito de suporte NaOH [1,0 mol L ⁻¹]. Condições CV: 0,2 - 0,8 , v= 50 mV s ⁻¹	51
Figura 24 - Dados de reprodutibilidade obtidos a partir de voltamogramas cíclicos sucessivos (n = 10) usando solução [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ a 5 mmol L ⁻¹ ; eletrólito de suporte NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Condições CV: 0,2 - 0,8 ,v= 50 mV s ⁻¹	52
Figura 25 - Voltamograma Cíclico obtido para curva analítica do eletrodo estudado em solução com o par redox [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 5 mmol L ⁻¹ a 25 mmol L ⁻¹ ; eletrólito de suporte NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Condições CV: 0,2 - 0,8 v= 50 mV s ⁻¹	53
Figura 26 - Regressão da curva analítica do eletrodo estudado em solução com o par redox ferro/ferricianeto de potássio	54
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre na presença de solução de NaOH 0,1 mol. L ⁻¹ , (pH 13,0) com velocidade de varredura, 50 mV s ⁻¹	55
Figura 28 - Imagem do sensor após processo eletroquímico em meio NaOH 0,1 mol L ⁻¹	56
Figura 29 – Imagem da morfologia da camada passivadora de óxidos na superfície do eletrodo obtida por AFM.	57
Figura 30 - Voltamogramas com eletrodo de Cu na presença de glifosato obtido em diferentes concentrações: na ausência de Glifosato (—); na presença de [0,0006 mol L ⁻¹] de Glifosato a [0,0024 mol L ⁻¹] em meio: tampão fosfato [0,1 mol L ⁻¹] e pH 7,3 ± 0,1 na velocidade de varredura = 50 mV s ⁻¹	58
Figura 31 - Resposta de otimização de parâmetros de DPV para Glifosato 6,0 μmol L ⁻¹ em solução de PBS 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) obtida em diferentes incrementos de amplitude, tempo, potencial de passo e velocidade da varredura.....	60
Figura 32 - Voltamogramas de pulso diferencial para glifosato em diversas concentrações (A) em uma solução de PBS 0,1 mol L ⁻¹ com pH em 7,0. (B) Ajustes lineares da corrente de pico em função da concentração de glifosato.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de reagentes	32
Tabela 2 - Testes de diagnósticos em CV para processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.....	44
Tabela 3 - Dados tratados do sensor submetido a consecutivas varreduras em velocidades variando de 10 mV s ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹	45
Tabela 4 - Correntes e potenciais de pico anódicos e catódicos para o eletrodo produzido em solução em [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ a 5 mmol L ⁻¹ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ ; v = 50 mV s ⁻¹	45
Tabela 5 - Tabela de coeficientes de determinação (R ²). Fonte: Elaborada do autor	46
Tabela 6 - Equações da reta e coeficientes de determinação (R ²) respectivos a Figura 18.....	48
Tabela 7 - Valores obtidos das medidas de EIS	50
Tabela 8 - Equações da reta para a curva de calibração e seus respectivos coeficientes de determinação (R ²)	54
Tabela 9 Parâmetros testados e níveis selecionados para o método eletroquímico de determinação de glifosato.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária

AFM - Atomic Force Microscopy, em inglês:- Microscópio de Força Atômica

A – Área

CV – Voltametria Cíclica, em inglês "Cyclic Voltammetry"

Cu – Símbolo do Elemento Cobre

cm – Centímetro

DropView® - Nome do Software

DPV - Voltametria de pulso diferencial, do inglês "*differential pulse voltammetry*"

E – Potencial de eletrodo

E_{pc} - pico catódico

E_{pa} - pico anódico

ΔE – Variação de potencial

EPSPs - 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy*)

[Fe(CN)₆]³⁻/Fe(CN)₆]⁴⁻ - sonda ferricianeto-ferrocianeto de potássio

i - Corrente

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

K - Kelvin

LFPP - Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM/Uberaba/MG

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

L - Litro

mm – Milímetro

mg – Migrama

mL - Mililitro

mA – Miliampere

mHz - MiliHertz

MHz – MegaHertz

mV - Milivolt

NaOH - Hidróxido de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

n – Número de amostras ou análises realizadas

nm - Nanômetro

O-ring - Anel de vedação

PVC - Policloreto de vinila

P.A – Pureza Analítica

PETG - Nome do material usado em filamentos por impressora 3D: filamentos de tereftalato de polietileno modificado com glicol (PETG)

PBS - Tampão fosfato, do inglês "phosphate buffer solution"

pH - Potencial hidrogeniônico

Q_r - Carga voltamétrica

Redox - Processo de Oxidoredução

R_{ct} – Resistência a transferência de carga

R_s – Resistencia da solução

R² – Coeficiente de determinação de linearidade

RSD – Desvio padrão relativo (Relative standard deviation)

SPE – do inglês, *screen printed electrode* – eletrodos impressos

Sat. – Saturado

T_f – Temperatura de fusão

T - Torr

UFTM - Universidade Federal do Triângulo Mineiro

USB - Universal Serial Bus

v – Velocidade de varredura

V - Volt

μ – Micro

μm - Micrômetro

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Sensores eletroquímicos	19
3.2 Dispositivos Portáteis	20
3.3 Pulverização catódica (<i>Sputtering</i>).....	21
3.4 Cobre metálico	23
3.5 Herbicida Glifosato	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1 Produção do sensor	27
4.2 Célula eletroquímica	30
4.3 Reagentes e soluções.....	32
4.4 Caracterizações eletroquímicas	33
4.5 Caracterização morfológica	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Caracterização Morfológica.....	35
5.2 Caracterização eletroquímica do sensor.....	37
5.3 Estudo de estabilidade do sensor e reversibilidade	40
5.4 Estudo do transporte de massa do eletrodo.....	47
5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	49
5.6 Repetibilidade e reprodutibilidade	50
5.7 Estudo da aplicação do sensor	55
5.8 Técnica escolhida para determinação de Glifosato	59
5.9 Curva de Calibração com uso da voltametria de pulso diferencial para determinação de glifosato	61
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

A química em diferentes áreas busca constantemente por otimização de processos, possuindo grande atuação na quantificação de diversas substâncias. Nesse sentido são exploradas maneiras de otimizar fatores como tempo, custo, praticidade e resultados, dentro de todas as áreas. Há uma crescente demanda na química por métodos de análises rápidas, práticas, sensíveis e capazes de determinar substâncias em amostras reais (Dias, 2020).

Sendo assim, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos como os eletrodos impressos (EI) vem se destacando na área de eletroanalítica nos últimos anos, pois em relação aos métodos de quantificação eletroquímica convencionais estes possuem alta reprodutibilidade, sensibilidade, são flexíveis, possuem rapidez, facilidade e possibilidade de análises no local (Squissato, 2019). Um sensor eletroquímico consiste em um dispositivo que determina a presença/resposta de uma espécie química em quantidade através de uma medida física ou química, a qual o sinal elétrico é convertido por um transdutor (Matias, 2010).

A tecnologia de serigrafia, introduzida na década de 1990 como pioneira na produção de sensores impressos na área da microeletrônica (Almeida, 2016), tornou-se uma ferramenta versátil e eficiente para diversas aplicações. Portanto, o uso dessa tecnologia permitiu um avanço para o desenvolvimento de sensores impressos em telas descartáveis por deposição de diferentes tintas em uma superfície/substrato como plásticos e cerâmicas. Esse processo permite produção de eletrodos com geometrias variadas e características personalizadas, incluindo eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo em um único dispositivo (Almeida, 2016). A fabricação dos Eletrodos Impressos (EI) pode ocorrer por meio de diversas técnicas, sendo o "*screen-printing*" uma das abordagens mais comuns. Essa técnica envolve a deposição de várias camadas de tintas sobre um substrato. A deposição por pulverização catódica (*sputtering*), que se baseia no bombardeio iônico de um alvo por plasma gasoso, resultando na ejeção de material que é então depositado sobre o substrato (Santana, 2011). Essa técnica é bastante usada principalmente na microeletrônica por permitir a deposição de grandes variedades de materiais e modificação de superfície por deposição de filmes semicondutores e metálicos. Em eletroquímica, essa técnica permite uma melhora nos limites de detecção e sensibilidades dos dispositivos (Squissato, 2019). Atualmente em uma busca na literatura científica, autores descrevem diferentes aplicações deste tipo de eletrodo como sensores eletroquímicos dependendo do objetivo da análise, nas áreas biomédicas, ambientais e industriais.

No trabalho de Almeida, o autor mostra o uso de eletrodos impressos para determinação de metais e antioxidantes em combustíveis fósseis e renováveis empregando as técnicas eletroanalíticas (Almeida, 2016). Já Squissato (2019) demonstra aplicação de eletrodo impresso descartável em amostras das áreas ambientais, alimentícias e combustíveis. Outros trabalhos empregam eletrodos como sensores para contaminantes ambientais como herbicidas, pesticidas e metais pesados presentes em água superficiais (Squissato, 2019).

A funcionalidade, assim como a sensibilidade inerente dos sensores, assume um papel central na sua utilização, especialmente quando se lida com substâncias identificadas como potenciais contaminantes, devido às baixas concentrações presentes em solo, águas subterrâneas e superficiais, sendo assim sua sensibilidade precisa ser eficiente (Brett, 1996; He *et al.*, 2023). No Brasil como no mundo o uso de agrotóxicos de vários tipos é utilizado em várias culturas, podendo deixar trações no meio ambiente e produção agrícola (Garcia; Rollemberg, 2007).

O Glifosato é um herbicida sistêmico, não seletivo mais utilizado no mundo. Usado para controle de ervas daninhas em diversos tipos de cultura (Coutinho; Mazo, 2005). É absorvido pela planta agindo em vários sistemas enzimáticos, em concentrações altas pode resultar na presença de resíduos tanto na colheita como em ecossistemas vivos (Amarante Junior, 2002). No meio ambiente pela sua ampla utilização pode ser encontrado em solo e facilmente em águas superficiais e subterrâneas possibilitando a contaminação (Garcia; Rollemberg, 2007). Assim, tornando-se importante o estudo bem como sua detecção e quantificação em amostras de águas naturais. Estudos ressaltam que esse herbicida possui efeitos tóxicos com diferentes intensidades ambientais. Segundo Poorahong *et al.* (2015) afirma que a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA dos EUA) estabeleceu um nível máximo de contaminantes (MCL) de glifosato na água potável em $0,7 \text{ mg. L}^{-1}$ (Poorahong *et al.*, 2015).

Sendo assim, nesse trabalho é explorada a fabricação de um sensor eletroquímico (conjunto de eletrodos formando um dispositivo sensor descartável) flexível através da deposição de filmes metálicos de cobre pela técnica de *sputtering* em material base de policloreto de vinila (PVC). Os eletrodos foram caracterizados através de medidas eletroquímicas que serão detalhadas no capítulo específico. O sensor produzido foi avaliado quanto aos seus limites de detecção e quantificação do herbicida glifosato, com o objetivo de desenvolver um dispositivo eletroquímico de baixo custo e alta confiabilidade para a análise de resíduos do herbicida em águas superficiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sensor eletroquímico baseado em filmes finos de cobre sobre um substrato flexível, projetado para mensurar espécies de relevância ambiental.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento e caracterização de sensor eletroquímico de Cu fabricado pela técnica de pulverização catódica (*sputtering*);
- Empregar técnicas eletroquímicas como ferramenta para obtenção de informações químicas, como sensibilidade analítica e estabilidade.
- Determinar a reprodutibilidade e repetibilidade, otimização de parâmetros de funcionalidade;
- Avaliar e aplicar o sensor para mensurar espécies químicas de relevância ambiental.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Sensores eletroquímicos

O uso de técnicas analíticas, como espectroscopia e cromatografia, para a detecção das espécies químicas presentes em diversos tipos de matrizes é comumente utilizado em várias áreas. Entretanto, ainda que essas técnicas sejam vantajosas em relação a sensibilidade, os processos experimentais exigem alto custo de operação, grande quantidade de analitos, alto uso de reagentes no pré-tratamento da amostra, vasta experiência do analista e impossibilidade de análise em *in loco* (Lowinsohn; Bertotti, 2006; Marques; Oliveira, 2013). As técnicas eletroquímicas tais como, condutometria, potenciometria e voltametria se apresentam como uma alternativa promissora quando comparada com às técnicas acima citadas, fundamenta-se nas propriedades elétricas mensuráveis a partir dos fenômenos recorrentes da interação química do meio com os componentes do sistema (Skoog; West; Holler, 2013).

Nesse sentido, sensores eletroquímicos vêm destacando-se em pesquisas na área eletroanalítica, possibilitam resposta analítica rápida, confiável, demanda de pequena quantidade de amostras e baixo custo de preparo, além de possibilidade de realização de análises iniciais em campo (Castro, 2011). Por definição sensor é um dispositivo que transforma a resposta de uma espécie química em um sinal correspondente, gerando dados analisáveis que possibilita a compreensão de sua concentração e composição. Entretanto, um sensor é em geral composto por um receptor que interage com a substância de interesse, gerando uma informação química, e por um transdutor que converte o sinal produzido pelo receptor em dados mensuráveis, conhecidos como resposta analítica (Amaral *et al.*, 2023).

O funcionamento desses sensores baseia-se em células eletroquímicas utilizadas em análise voltamétrica do tipo eletrolítica, caracterizada pela passagem de corrente elétrica. Essas células podem conter dois ou três eletrodos. Em células de dois eletrodos, são empregados eletrodo de trabalho e eletrodo de referência. Nessas condições, o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho, porém as correntes resultantes das varreduras passam pelo eletrodo de referência, aumentando a resistência da célula gerando distorções nos sinais. Essas limitações são minimizadas em sistemas de três eletrodos. Além do eletrodo de trabalho e referência, um eletrodo auxiliar (contra-eletrodo), geralmente feito de materiais como platina e carbono vítreo. Essa configuração aumenta a resistência do eletrodo de referência e permite que a corrente aplicada passe entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar isole o eletrodo de referência.

Portanto, eletrodo de referência mantém seu potencial constante durante as varreduras garantindo maior precisão nas medições (Pereira, 2019).

A literatura relata uma grande diversidade de sensores, baseando-se em tamanho, configuração, tipos do material produzido e mecanismo de aplicação como, SPE do inglês *Screen Printed Electrode*, eletrodos a base de carbono, eletrodos descartáveis de papel filtro, eletrodos serigrafados e até microeletrodos (Tran; Le; Tran, 2021; Oliveira, 2019). Esta diversidade pode ser produzida em laboratório e obtidos comercialmente (Cinti *et al.*, 2016). A aplicação desses sensores para a determinação de espécies químicas tem sido relatada por diversos grupos de pesquisa.

Pesquisas relatam a realização de modificação de eletrodos serigrafados para detecção de fosfato em água. Queiroz desenvolveu microeletrodo de ouro modificado com óxido de grafeno e microeletrodo de Pt para monitoramento e quantificação de espécies de relevância ambiental (Queiroz, 2022). Já Camargo preparou e caracterizou biossensores de grafeno polipirrol acetilcolinesterase para determinação de pesticidas em amostras de frutas e vegetais (Camargo, 2017).

Essa crescente aplicação de sensores eletroquímicos demonstra o aumento no uso e a viabilidade de produção em larga escala e descartáveis. A maioria desses sensores é baseada na capacidade de análise *in loco*, com muitos deles sendo baseados em eletrodos SPE, do inglês *Screen Printed Electrodes*.

3.2 Dispositivos Portáteis

O desenvolvimento de dispositivos portáteis de baixo custo tornou-se uma área de grande interesse para o monitoramento *in loco* de substâncias e para aplicações em diversas áreas. Características como baixo custo, simplicidade de uso, alta detectabilidade e sensibilidade frente às espécies químicas, além da rapidez na resposta, são fundamentais para o desenvolvimento e a comercialização desses dispositivos. Outras vantagens destes dispositivos é que as amostras não necessitam de grande quantidade de reagentes minimizando o custo no preparo e tempo de análise (Blasques *et al.*, 2023; Pereira, 2022).

A implementação desses dispositivos portáteis e descartáveis representa uma inovação significativa nos métodos analíticos, pois são rápidos, relativamente baratos e de fácil utilização. Estes dispositivos são eficazes no monitoramento de substâncias em diversas áreas de aplicação, tais como saúde pública, preservação ambiental e controle de qualidade industrial (Ma *et al.*, 2016).

Na produção dos sensores, a escolha do material base é crucial, pois sua superfície sofrerá modificação. O substrato deve apresentar características apropriadas, como inércia, facilidade de produção, repetibilidade e viabilidade para produção em larga escala (Amaral, 2023). A literatura descreve uma ampla variedade de materiais e possibilidades de substratos para a produção de sensores, incluindo materiais convencionais como ouro, platina, mercúrio, carbono vítreo, e mais recentemente, polímero condutor, fita adesiva, vidros condutores, e papéis como papelão e papel cromatográfico (Souza, 1997; Matias, 2010).

O avanço tecnológico mesmo que tenha vantagens em fabricação em larga escala de dispositivos portáteis descartáveis, resulta no aumento de resíduos devido ao descarte inadequado desses materiais. Portanto, considera-se o uso de materiais recicláveis e sustentáveis uma solução viável. No entanto a escolha dos materiais utilizados na produção do dispositivo é essencial para desenvolver tecnologias que atendam às necessidades analíticas e contribuam para a sustentabilidade ambiental.

Nesse contexto, os substratos de materiais poliméricos, como PET (politereftalato de etileno) e PVC (policloreto de vinila), são frequentemente utilizados devido às suas boas propriedades, incluindo aderência e flexibilidade, tornando-os adequados para a construção de sensores descartáveis. Sendo polímeros recicláveis quando descartados corretamente (Santana *et al.*, 2018).

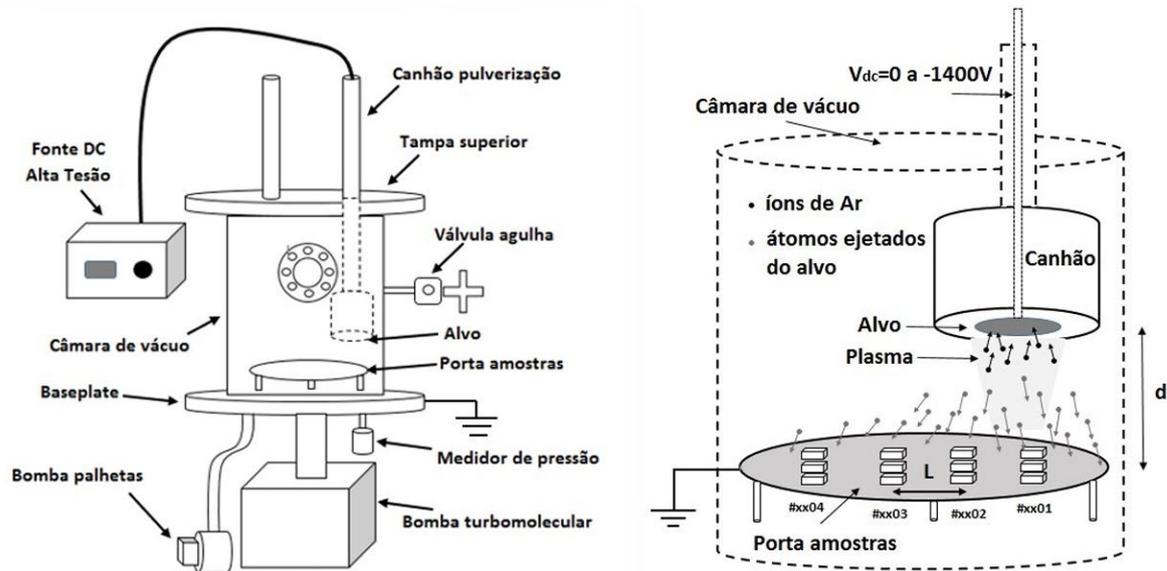
3.3 Pulverização catódica (*Sputtering*)

A Pulverização Catódica (*Sputtering*) técnica utilizada para deposição de filmes finos em diversos materiais, consiste na ejeção dos átomos de um material alvo sólido sobre um substrato gerando gradualmente um filme fino em camadas com espessura na ordem de nanômetros até micrometros, com aplicação em diversos setores industriais e na pesquisa científica, tais como, microeletrônica, embalagens e filmes que aumenta a resistência a corrosão (Lima; Guarany; Araújo, 2006).

O processo de pulverização catódica envolve colisões binárias entre íons de alta energia e átomos de um material alvo, resultando na ejeção de átomos do alvo, processo conhecido como *sputtering*. Os átomos ejetados atingem o substrato na forma atômica ou molecular devido ao vácuo. Esses átomos se difundem na superfície do substrato, formando ilhas que crescem e se fundem à medida que mais material é depositado, resultando na formação de um filme fino e homogêneo (Machuno, 2016). Na Figura 1 a seguir é ilustrado um sistema de vácuo

desenvolvido e instalado no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM/Uberaba/MG, o qual foi utilizado para produção de filmes finos desse trabalho.

Figura 1 - Representação ilustrativa de um sistema de pulverização catódica



Fonte: Machuno, 2016

No processo de deposição por meio dessa técnica, a fonte de alta tensão é conectada ao polo negativo da fonte de potência de corrente contínua ou corrente alternada em rádio frequência, juntamente com canhão onde é colocado o alvo composto pelo material que dará origem ao filme depositado. O alvo atua como cátodo, enquanto o porta-amostra atua como ânodo, como ilustrado na Figura 1 (Machuno.2016). O campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre o alvo e o restante câmara acelera os átomos presentes no meio, que colidem com os átomos de um gás inerte mantido sob pressão adequada no interior da câmara, normalmente Argônio, gerando o plasma de descarga luminosa. A colisão remove elétrons, resultando na ionização dos mesmos. Esses íons positivos do gás colidem com o alvo, causando a ejeção de átomos da superfície do alvo, que atravessam a descarga elétrica do plasma e se depositam no substrato, formando um filme, bem como em toda a superfície da câmara (Santana, 2011).

Essa técnica permite a deposição de uma variedade de materiais, possibilitando a criação de filmes com múltiplos componentes e materiais refratários, além de garantir boa adesão do filme uniformidade e controle da espessura (Sousa; Soares, 1990).

3.4 Cobre metálico

O cobre representado pelo símbolo Cu é um elemento metálico que se encontra no grupo 11 metais de transição pertencente ao quarto período da tabela periódica. Apresenta propriedades físicas e químicas como, número atômico $Z= 29$, massa molar $MM= 63,546 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão $T_f=1358 \text{ K}$. Na natureza, o cobre é encontrado na crosta terrestre, um material dúctil, maleável, de coloração avermelhada com configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ (Rodrigues; Silva; Guerra, 2012).

Extraído por processos metalúrgicos, sendo os principais produtores Estados Unidos, Peru, China, Austrália, Indonésia e Chile (Rodrigues; Silva; Guerra, 2012). No Brasil as minas de produção estão localizadas nos estados do Pará, Goiás e Bahia. Sendo empregado na indústria em sistemas elétricos, como geradores, transmissão de energia elétrica, cabos condutores, fios e transformadores. Sua utilização deve-se às suas propriedades, térmica e elétrica, flexível, resistente a corrosão, usado com outros metais em combinações na produção de variadas ligas metálicas (Silva *et al.*, 2019).

Embora a aplicação do cobre está diretamente ligada a sistemas elétricos já é registrado o uso em áreas da saúde como agente antimicrobiano, dispositivos intrauterinos de cobre (DIU) (Depner *et al.*, 2015; Giordano; Giordano; Panisset, 2015). Na eletroquímica o cobre vem sendo usado em sensores e eletrodos modificados com partículas de cobre para determinação de substâncias de relevância ambiental e fármacos.

Estudos recentes demonstram o uso de eletrodos de cobre para detecção de moléculas diversas como, aminoácidos, proteínas, ânions inorgânicos, álcoois até carboidratos. Na maioria dos casos o analito forma complexos com íons de Cu^{+2} (Virgilio Sierra, 2008). Dantas (2014) mostrou o uso de eletrodos de cobre como alternativas viáveis para quantificação destas espécies químicas como glicerol em biodiesel e peróxido de hidrogênio em amostras de antissépticos bucais, sendo um procedimento simples e de baixo custo. Estudos realizados por Virgilio Sierra *et al.* (2008) relataram resultados interessantes relacionado a eletro oxidação de glifosato em eletrodos de níquel e cobre, destacando o eletrodo de cobre na formação de espécies capazes de complexar com glifosato (Virgilio Sierra, 2008). Garcia e Rollemberg (2007) mostraram a determinação do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre juntamente com a técnica de voltametria sem necessidades de reações prévias com sensibilidade, rapidez, baixo custo e simplicidade no método. Marques (2021) estudou estratégias para produção de eletrodos modificados com filme mesoporoso de cobre para determinação de nitratos

demonstrando método simples de alta eficiência e de baixo custo, podendo utilizar o sensor para análises iniciais de nitrato.

Diante disso, há interesse no estudo e aplicação do cobre, bem como dos óxidos de cobre, na área de eletroquímica como sensores para a determinação de espécies químicas em diversas amostras. Podem ser utilizados tanto para análise amostral quanto como primeira etapa de determinação em certos processos.

3.5 Herbicida Glifosato

Os herbicidas são compostos químicos com atividade biológica significativa na agricultura, inibem o desenvolvimento de ervas daninhas, que competem com as culturas por água, nutrientes e luz causando doenças nas plantas e perda de produtividade. Em dosagens corretas, os herbicidas controlam um grupo específico de espécies, preservando a cultura e, conseqüentemente, aumentando a produtividade. No entanto, se essas dosagens não forem respeitadas, podem ocorrer danos irreversíveis à cultura, bem como à sua produtividade (Correia, 2021).

O Glifosato de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (Figura 2), classificado como herbicida sistêmico, não seletivo, pós-emergente, é o mais utilizado mundialmente na agricultura devido ao seu amplo espectro de ação, permitindo o controle eficaz de plantas daninhas. A absorção do herbicida ocorre pelas folhas e tecidos das plantas, sendo translocado via floema para as raízes e rizomas (Figura 3). O herbicida atua na inibição enzimática da 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs), enzima responsável pela síntese de aminoácidos essenciais ao crescimento e desenvolvimento da planta (Toni; Santana; Zaia, 2006).

Figura 2 - Formula estrutural do Glifosato. Nome IUPAC N-(fosfometil)glicina.

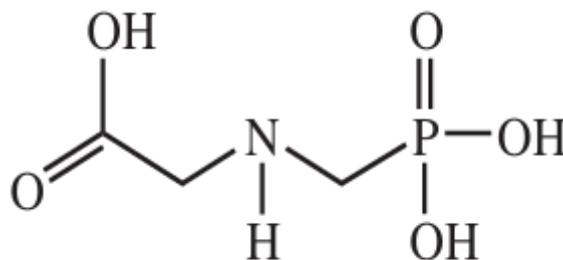
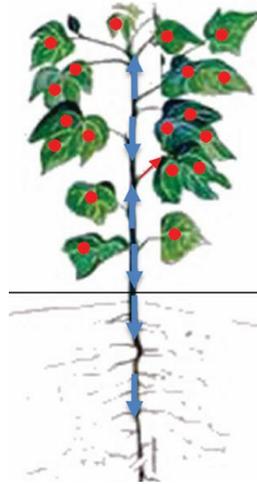


Figura 3 - Translocação por floema



Fonte: Correia, 2021

No momento da aplicação, parte do herbicida é depositada no ambiente, influenciando seu destino, metabolização e degradação. A toxicidade do glifosato, tanto no Brasil quanto em outros países, é estudada e regulamentada devido à sua ampla utilização.

No Brasil Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) finalizou em 2019 a reavaliação do glifosato. A nota técnica N° 12/2020/SEI/CREAV/GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA resume as conclusões da reavaliação do Glifosato, discute as contribuições recebidas e recomenda medidas para mitigar riscos à saúde e propõe uma minuta de Resolução da Diretoria Colegiada - RDC n° 10, de 22 de fevereiro de 2008. Portanto, verificou-se que o glifosato não apresenta toxicidade e danos à saúde, determinando novos parâmetros de referência toxicológica (Anvisa, 2020).

No âmbito ambiental, tanto no solo quanto na água, o glifosato tem sido estudado para avaliar seus efeitos nesses ecossistemas. No solo, as moléculas de glifosato são adsorvidas e degradadas por ação de micro-organismos, o que reduz as possibilidades de lixiviação e mobilidade da molécula, sendo seu tempo de meia-vida de aproximadamente 30 dias. Algumas bactérias já isoladas demonstram propriedade de degradação do glifosato no solo (Oliveira, 2020; Andrighetti, 2011). No entanto, as consequências negativas ocorrem porque muitos micro-organismos no solo são benéficos, aumentam a disponibilidade de nutrientes (Vargas, 2017). A mobilidade do glifosato no solo depende do tipo de solo, devido à grande diversidade de micro-organismos e à composição físico-química do solo (Araújo, 2002). Na água, o glifosato é adsorvido pelas partículas suspensas, podendo permanecer de 7 dias a 10 semanas. Por ser

solúvel em água, é considerado um contaminante nocivo ao ecossistema aquático (Oliveira, 2020). Existem poucos estudos sobre a presença de agrotóxicos, incluindo o glifosato, na água, indicando a necessidade de mais pesquisas e monitoramento para uma maior compreensão dos riscos e efeitos toxicológicos em ecossistemas aquáticos e em águas doces destinadas ao tratamento e distribuição para uso humano (Vargas; Hartmann, 2017).

Portanto, a ampla utilização do herbicida glifosato aumenta a necessidade de estudos relacionados às características químicas dessa molécula e sua determinação e quantificação em solo e água. A determinação do glifosato nesses ambientes é essencial para avaliar o comportamento dessa molécula frente aos ecossistemas. No entanto, a análise da molécula de glifosato é realizada por meio da técnica de cromatografia líquida, método de medida convencional de alto custo e demanda grandes quantidades de reagentes.

No desenvolvimento de técnicas rápidas, de baixo custo e com possibilidade *in loco*, trabalhos como de Blasques *et al.* (2023) demonstram a utilização de sensor de superfície de SiO₂ modificada com nanopartículas de Sm₂O₃ e C-grafite (SSMG) detecção eletroquímica de glifosato, utilizando técnicas de voltametria. Bettazzi *et al.* (2018) desenvolveram um imunoenensaio eletroquímico e sensor para a determinação do herbicida glifosato em amostras de cerveja. Esse ensaio de baixo custo serve como base para rastreamentos rápidos em matrizes alimentares. Um eletrodo de pasta de carbono modificado eletroquimicamente por meio de amperometria, com deposição de uma camada de cobre, foi aplicado em amostras de glifosato original e genérico da Monsanto Roundup®—EUA e Rotam Agrochemicals—Hong Kong, resultando em determinações confiáveis e precisas da molécula de glifosato (Moharram; El-Hallag; Selim, 2021).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Produção do sensor

O dispositivo foi fabricado utilizando a técnica de pulverização catódica, também conhecida como *sputtering*, utilizando um alvo de cobre para depositar esse material na forma de filme fino sobre um substrato de policloreto de vinila (PVC).

O substrato utilizado, policloreto de vinila (PVC), é um polímero termoplástico sintético obtido por sintetização de radicais de cloreto e petróleo, sendo um material que não é 100% derivado do petróleo. Possui propriedades flexíveis, atóxico, alta resistência química e impermeabilidade a gases e líquidos (Cremona, 2018). Além disso, sua utilização esta como o segundo termoplástico mais consumido no mundo com aplicações em diversas áreas, contribuindo para os estudos relacionados aos mecanismos de degradação do mesmo (Rodolfo; Mei, 2007).

O PVC utilizado como substrato possui vantagens como, leveza que facilita no manuseio, resistência a maioria dos reagentes químicos podendo ser inserido em meios ácidos e básicos, além disso é reciclável. Para a deposição dos filmes o substrato foi cortado nas dimensões de 21,0 x 17,5 cm utilizando uma tesoura. Os substratos foram polidos com lixa para lixamento metalográfico, visando melhorar a porosidade da superfície e favorecer a aderência do filme, conforme pratica observada na rotina do laboratório.

A limpeza do substrato é um fator importante para adesão do filme, processo que deve eliminar impurezas que possam interferir na qualidade do filme depositado. Dessa forma foi realizada a limpeza visando extrair essas impurezas, como poeira deixada pelo lixamento do substrato e gorduras provenientes do ambiente. Posteriormente ao processo de lixamento o substrato foi lavado com água e detergente usando o lado macio da esponja, para retirar os resíduos de fácil remoção como a poeira e gorduras. Em seguida foi lavado com o auxílio de uma pisseta de água deionizada até completa eliminação do detergente aparente. A seguir, foi realizada uma limpeza usando álcool isopropílico (PA) para eliminar impurezas que ainda pudessem existir, esse processo com álcool foi em um total de cinco vezes.

Por fim, foi realizada uma verificação a olho nu, para avaliar se o substrato apresentava alguma impureza visível, caso ainda fosse observado algo, repetia-se a etapa com o álcool, quantas vezes fossem necessárias. Após a verificação e confirmação da limpeza do substrato, o mesmo foi colocado sobre uma folha sulfite para secagem a temperatura ambiente, com papel toalha sobre sua superfície. Com o substrato pronto colocou-se a chapa que consiste no molde

do sensor, com configuração e produção de 90 sensores. A Figura 4 demonstra o substrato puro e com o molde, antes da deposição do filme.

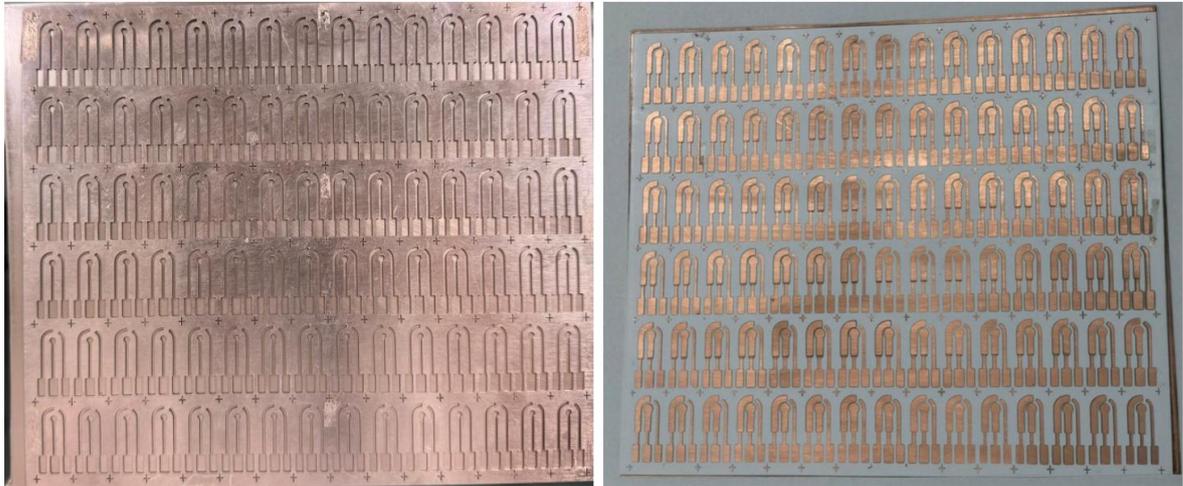
O alvo utilizado consiste de uma chapa circular, com diâmetro de 2 polegadas e espessura máxima de 5 mm, do material Cobre comercialmente adquirido da empresa Kurt Lesker (USA) de alta pureza (99,99 %). O filme foi depositado por pulverização catódica (*sputtering*) no reator fabricado no próprio laboratório (Figura 7) disponível no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM/Uberaba/MG (LFFPP) sobre o substrato e o molde a uma tensão de 500 V e 150 mA, sobre pressão de $3,5 \cdot 10^{-3}$ T de Argônio por 12 minutos. Ao final do processo (Figura 5), a chapa molde era retirada do substrato, sendo observado a olho nu a deposição do filme e a obtenção de 90 sensores. Para evitar reação do filme de cobre com o ar, o substrato já depositado com filme foi armazenado em envelopes.

Figura 4 – Substrato de policloreto de vinila (PVC) puro e substrato com molde para deposição do filme



Fonte: Da autora, 2025

Figura 5 - Filme depositado sobre o substrato (PVC) ainda com o molde à esquerda e sem molde à direita.

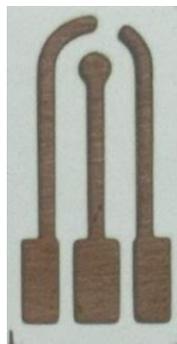


Fonte: Da autora, 2025

As amostras para uso foram cortadas na dimensão 13,0 mm x 28,0 mm conforme Figura 6, utilizando luvas cirúrgicas visando evitar o contato direto com o metal, essas dimensões foram escolhidas por serem o tamanho ideal para encaixe na célula e conexão com potenciostato.

As Figuras 6 e 7, apresentadas a seguir, demonstram respectivamente o sensor obtido e a câmara de vácuo utilizada no processo de pulverização catódica (*sputtering*). A configuração do sensor, foi elaborada pensando em um sensor com sistema de três eletrodos, um eletrodo de trabalho central, um contra-eletrodo e um pseudo-referência.

Figura 6 – Sensor fabricado (Eletrodo de Cu).



Fonte: Da autora, 2025

Figura 7 - Câmera de pulverização catódica (*sputtering*) utilizado para a fabricação dos sensores, localizada no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM/Uberaba/MG (LFFPP)



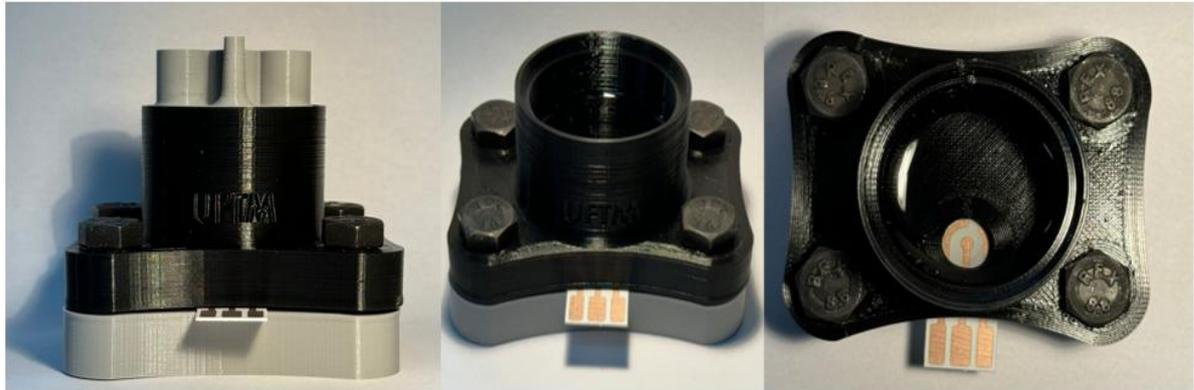
Fonte: Da autora, 2025

4.2 Célula eletroquímica

Todos os experimentos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de capacidade de 15 mL, desenvolvida no grupo de pesquisa (Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM/Uberaba/MG) em impressora 3D e filamento polietileno tereftalato de etileno glicol (PETG) preto e cinza.

A célula (Figura 8) apresenta um pequeno orifício onde o eletrodo de trabalho entra em contato com a solução eletrolítica. Esse orifício é vedado por um suporte feito do mesmo material e fixado com quatro parafusos. A área geométrica do eletrodo de trabalho ($A = 2,58$ mm) que entra em contato com a solução é delimitada por esse orifício com área de $A = 9,25$ mm e por um O-ring, que auxilia na vedação e evita vazamentos. O O-ring é disposto entre a célula e a superfície do eletrodo.

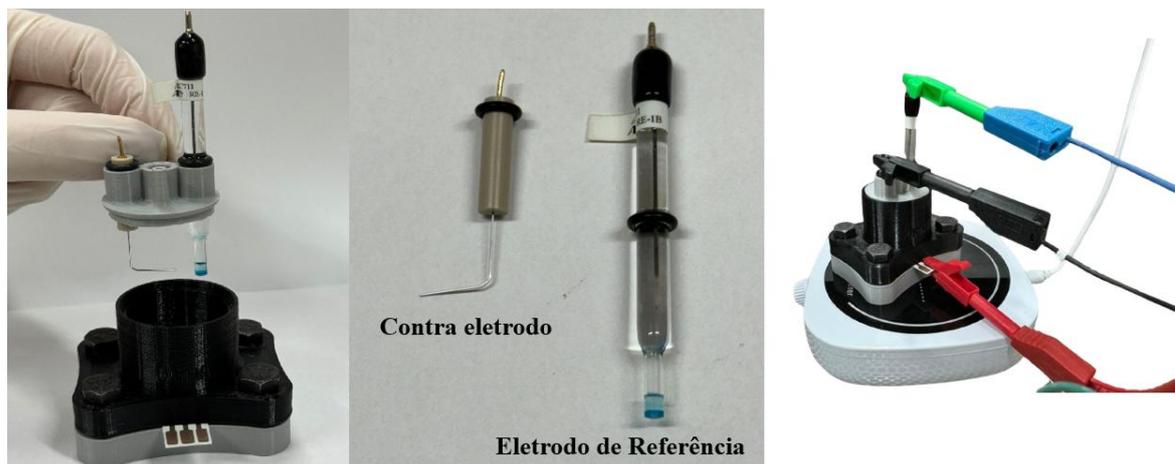
Figura 8 - Célula eletroquímica



Fonte: Da autora, 2025

Os eletrodos auxiliar e de referência são imersos pela parte superior da célula Figura 9. O eletrodo de referência utilizado foi comercial ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{NaCl}(\text{sat.})$) e como eletrodo auxiliar (contra eletrodo), foi utilizado um fio de platina. Após a montagem da célula eletroquímica, esta foi conectada a um potenciostato da marca Metrohm Dropsens, modelo $\mu\text{Stat-i 400s}$, por meio dos cabos respectivos a cada eletrodo como demonstrado a direita na Figura 9. Quando se utilizava o eletrodo (pseudo-referência) disponíveis no sensor, a conexão era realizada via USB. O sistema foi monitorado pelo software DropView®.

Figura 9 - Eletrodos auxiliar e referência junto a célula montada



Fonte: Da autora, 2025

4.3 Reagentes e soluções

Todos as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica (PA) sem prévia purificação, dissolvidos em água deionizada processada pelo sistema de purificação osmose reversa da marca Labor. A Tabela 1 apresenta todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho, assim como informações referentes ao teor e procedência.

Tabela 1 - Lista de reagentes

Reagente	Teor (%)	Marca
Ácido Clorídrico	37,00	Synth
Alvo de Cobre	99,99	Kurt Lesker
Argônio	99,99	White Martins
Álcool Isopropílico	99,5	Dinâmica
Ferricianeto de Potássio	99,00	Dinâmica
Ferrocianeto de Potássio	99,00	Dinâmica
Fosfato Monobásico de Potássio Anidro	99,99	Êxodo Científica
Fosfato Bibásico de Potássio Anidro	98,00	Êxodo Científica
Glifosato	98,00	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sódio	97,00	Neon
Lixa	800 Grana	Fortel

Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ da marca dinâmica juntamente com eletrólito de suporte hidróxido de sódio (NaOH) $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$ da marca Neon, preparada utilizando água deionizada, obtida pelo sistema de purificação osmose reversa da marca Labor.

Para o estudo eletroquímico empregando eletrodo de cobre para determinação da espécie química glifosato foi preparada uma solução tampão fosfato como eletrólito, à qual o glifosato foi posteriormente adicionado em concentrações determinada no estudo.

Para a solução tampão, os reagentes P.A. utilizados foram fosfato monobásico de potássio anidro e fosfato bibásico de potássio anidro, que foram empregados para o preparo da solução tampão fosfato $[0,1 \text{ mol L}^{-1}]$ com pH 7,3. O Glifosato foi preparado em solução aquosa

com concentração de $[0,1 \text{ mol L}^{-1}]$ para posteriormente ser adicionado ao tampão fosfato, visando a determinação eletroquímica da espécie.

4.4 Caracterizações eletroquímicas

A caracterização eletroquímica do sensor foi realizada por meio de medidas eletroquímicas, tais como, voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, realizadas em um potenciostato da marca Metrohm Dropsens e modelo $\mu\text{Stat-i 400s}$ monitorado pelo software DropView®. Foi utilizada a célula eletroquímica como anteriormente citada de material PETG impressa em impressora 3D, composta de três eletrodos: eletrodo de filme fino de cobre (Cu) produzido por *sputtering* como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência Ag|AgCl|NaCl(sat.) e um fio de platina como contra-eletrodo, sempre com volume de 5,0 mL de solução. Para esse estudo, foi utilizada solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[5 \text{ mmol L}^{-1}]$, preparada em solução de (NaOH) a $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$. Os dados foram tratados e os gráficos plotados no software Origin 8.0

Experimentos de CV foram realizados para caracterizar eletroquimicamente o sensor obtido e avaliar o comportamento eletroquímico das moléculas frente ao eletrodo de trabalho produzido de cobre. Também foram realizados estudos referentes a aplicação do sensor em presença do herbicida Glifosato por CV, em solução de tampão fosfato $[0,1 \text{ mol L}^{-1}]$ como eletrólito. Para esse estudo comparou-se os perfis voltamétrico na presença e ausência de Glifosato no intervalo de potencial de -0,3 a 0,2 V e com pH 7,4.

Para a escolha da técnica de detecção de Glifosato dentre CV e DPV, foi considerado fatores como sensibilidade, seletividade, limites de detecção e a reprodutibilidade dos resultados. Ambas as técnicas apresentam vantagens, no entanto, a DPV foi escolhida por fornecer maior sensibilidade e melhor resolução para as análises realizadas com o sensor.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em meio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[5 \text{ mmol L}^{-1}]$, preparado em solução de (NaOH) a $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$, utilizando um sinal sinusoidal nas frequências entre 10mHz a 1MHz e um potencial de amplitude de 5 mV.

4.5 Caracterização morfológica

A morfologia do filme depositado em PVC foi investigada empregando a microscopia de força atômica (AFM) técnica de análise de superfície utilizando o equipamento Shimadzu

SPM 9700 (Figura 10) no modo dinâmico em temperatura ambiente. Essa técnica envolve a varredura da superfície de uma amostra com utilização de um cantilever com uma ponta extremamente fina de 1 micrometro.

Figura 10 – Microscópio de força atômica Shimadzu SPM9700, utilizado para avaliação da morfologia superficial do substrato e do filme de cobre.



Fonte: Da autora, 2025

Para essa caracterização existem duas maneiras de se obter imagens, sendo elas: no modo de contato e modo de não-contato (dinâmico). No modo contato a ponta da cantilever toca diretamente a superfície da amostra, proporcionando imagens de alta resolução, mas podendo causar danos à amostra. No modo de não contato, a ponta oscila a uma frequência característica a uma pequena distância da superfície, reduzindo o risco de danificar a amostra e sendo ideal para estudar materiais delicados (Pinto, 2013). Durante essa varredura, são detectadas variações na interação entre a ponta e a superfície, que são captadas por um sistema computacional. Essas informações são então processadas para gerar uma imagem topográfica detalhada da amostra. (Lokhande, 2016) (Gontijo, 2018)

A técnica AFM varre a superfície da amostra por uma ponta de prova nas direções X e Y e controlando a distância Z entre a superfície e a ponta. A operação da microscopia de força atômica (AFM) envolve a utilização de uma cantilever com uma ponta extremamente fina, geralmente feita de silício ou nitreto de silício. Durante a varredura, a ponta do cantilever é aproximada da superfície da amostra. As forças de interação entre a ponta e a superfície causam desvios na cantilever. Um laser é refletido na parte superior da cantilever e detectado por um

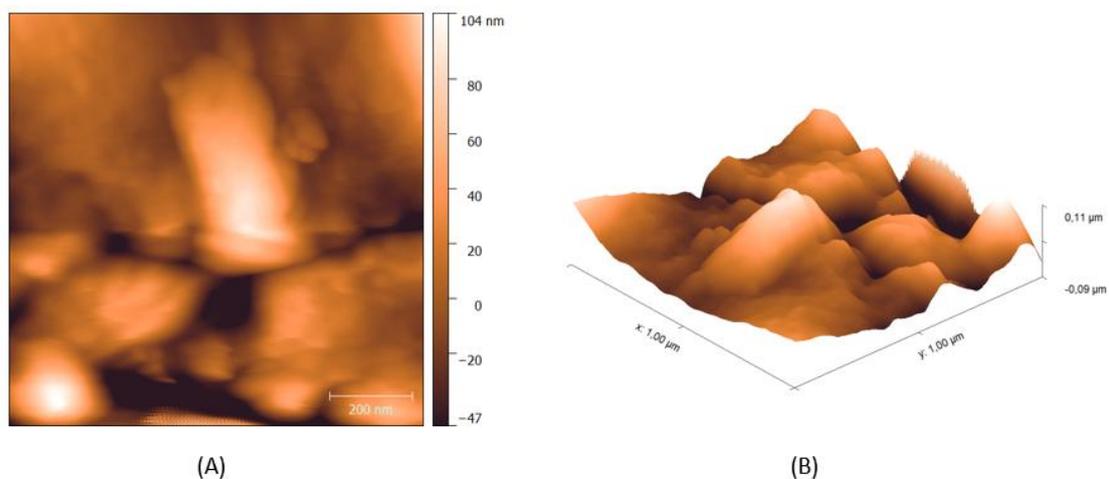
fotodiodo, permitindo medir esses desvios com alta precisão. O sistema computacional então processa esses dados para construir uma imagem topográfica da superfície da amostra, revelando detalhes em escala nanométrica (Silva, 2001) (Pinto, 2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Morfológica

A morfologia do filme fino à base de cobre do eletrodo foi caracterizada utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). A superfície do substrato de PVC puro também foi analisada. A Figura 11 demonstra as imagens obtidas por AFM da superfície do substrato PVC puro em uma área de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}$. Na Figura 11 (A), uma imagem do substrato é representada, apresenta baixa aglomeração de partículas na superfície. Observa-se uma superfície de boa qualidade, com algumas áreas apresentando elevações em alguns micrômetros. Essas elevações não são caracterizadas como defeitos do substrato, mas sim como características intrínsecas do material. Na Figura 11 (B) é apresentada a topografia do substrato com uma rugosidade média (R_a) de 21,72 nm e a presença de cavidades na superfície do substrato, tais cavidades caracterizam espaços vazios, são interessantes pois possibilitam uma maior permeação do filme no substrato.

Figura 11 - Imagem da morfologia do substrato de policloreto de vinila (PVC) puro obtida por AFM.



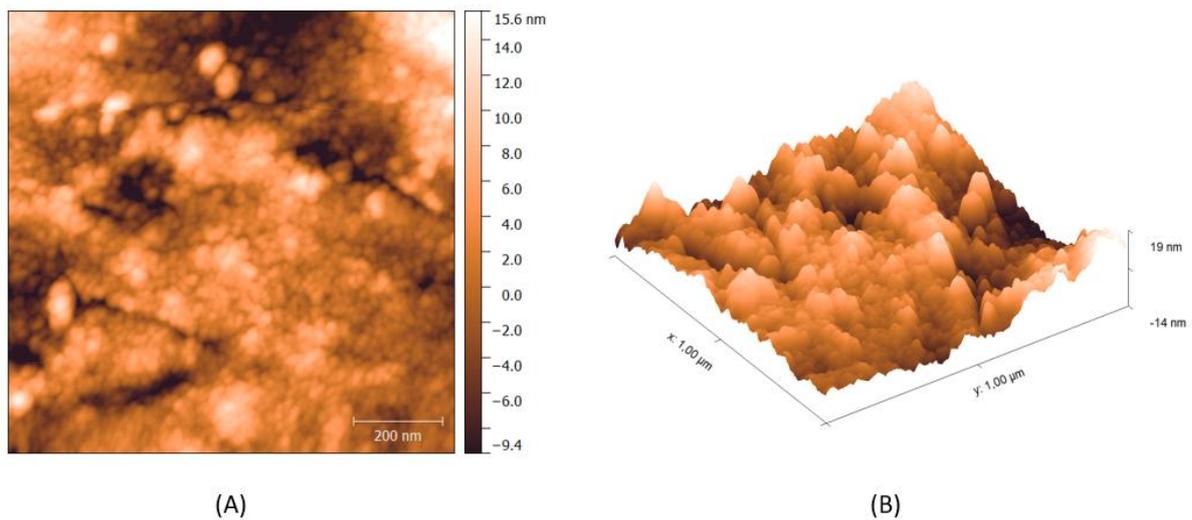
Fonte: Elaborada do autor, 2025

Nota: (A) morfologia do substrato puro

(B) imagem tridimensional

Na Figura 12, é apresentada a imagem obtida do filme de cobre por Microscopia de Força Atômica (AFM) numa área $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}$. Observa-se claramente a diferença entre o substrato puro e o filme depositado. A imagem evidencia a formação de aglomerados de partículas de cobre, revelando uma estrutura granular com grãos de crescimento na ordem de 2,71 nm. A medição foi realizada por AFM modo dinâmico, permitindo a obtenção da topografia do filme e as dimensões dos grãos com alta resolução. Observa-se também uma boa distribuição do filme no substrato e que nenhuma fissura significativa foi formada. Na Figura 12 (B), demonstra a imagem tridimensional da área estudada releva topografia rugosa do filme (Ra) de 3,70 nm, com presença de cavidades, tais cavidades são interessantes, pois podem fornecer sítios ativos capazes de realizar a interação e imobilização de espécies, em sensores eletroquímicos aumenta a condutividade do dispositivo (Silva,2024).

Figura 12 - Imagem da morfologia do filme fino de cobre obtida por AFM.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025

Nota: (A) morfologia do filme de cobre

(B) imagem tridimensional

A caracterização por AFM revela que o filme depositado apresenta boa uniformidade na distribuição do metal (Cu) sobre o substrato de PVC. Ressalta-se que a morfologia do filme analisado foi obtida em um sensor virgem, sem utilização prévia.

5.2 Caracterização eletroquímica do sensor

Foram realizadas caracterizações eletroquímicas utilizando a técnica de voltametria cíclica (CV) para estudar o comportamento eletroquímico do sensor produzido. O método escolhido se baseia na utilização de propriedades elétricas que são mensuráveis, como a corrente elétrica, diferenças de potencial e a acumulo de carga na interface do eletrodo, entre outras (Aleixo, 2003). Essas propriedades são observadas quando uma espécie química redox interage de forma física e/ou química na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e solução. Essas interações acontecem quando aplicamos mudanças controladas no sistema, como, por exemplo, a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos de uma célula eletroquímica. Em seguida, podemos relacionar essas medidas, chamadas de sinais eletroanalíticos, com parâmetros químicos intrínsecos da espécie em questão (Setznagl, 2018; Pacheco, 2013).

A Voltametria Cíclica (CV) desempenha um papel fundamental na análise qualitativa de processos eletroquímicos. Entre as diversas técnicas voltamétricas disponíveis, a CV é amplamente preferida para investigar processos eletroquímicos, devido à sua capacidade de fornecer informações rápidas e significativas sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações de transferência de elétrons em interfaces sólido-líquido e a ocorrência de reações químicas associadas a processos de adsorção. Em termos simples, a CV envolve a aplicação de uma variação de potencial elétrico em forma de onda triangular a um eletrodo de trabalho, o que resulta em reações de oxidação e redução de espécies químicas na solução ou adsorvidas na superfície do eletrodo. Assim, a voltametria cíclica é uma ferramenta valiosa para obter informações qualitativas em estudos eletroquímicos devido à sua eficiência em desvendar aspectos termodinâmicos, cinéticos e químicos desses processos (Souza, 2011; Pacheco, 2013).

Os métodos voltamétricos envolvem a capacidade de mensurar a corrente elétrica em relação ao potencial elétrico aplicado, resistência e quantidade de carga elétrica. Os parâmetros críticos a serem observados nesse contexto incluem os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), bem como as correntes de pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}). Estes elementos desempenham um papel essencial na caracterização do processo eletrolítico (Skoog, 2006; Dias, 2020).

Diante disso, a caracterização eletroquímica é um campo essencial para a compreensão e estudo aprofundado de processos eletroquímicos, fornece informações valiosas sobre as

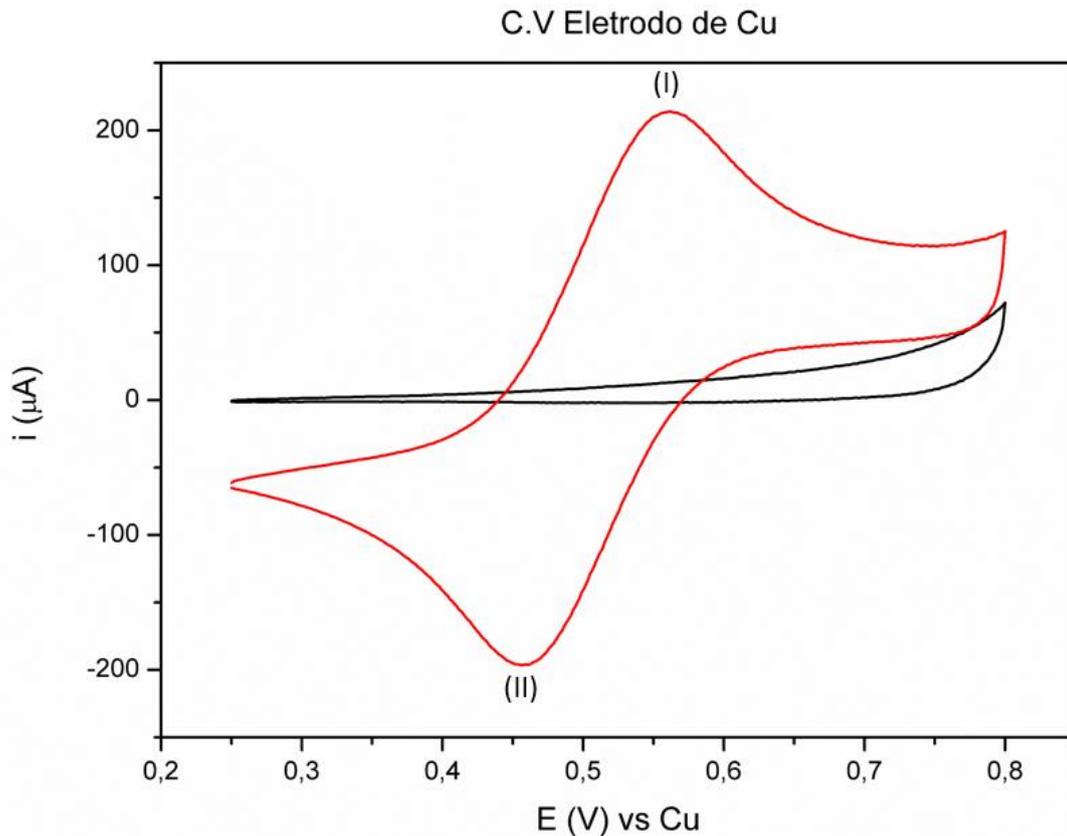
propriedades termodinâmicas e cinéticas de reações redox, bem como sobre as interações químicas que ocorrem em interfaces sólido-líquido do sensor produzido.

O estudo e processo de caracterização do sensor desenvolvido, bem como seu funcionamento, envolveu a aplicação da CV na célula eletroquímica montada conforme Figura 9 demonstrada anteriormente, contendo a solução redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ com concentração 5 mmol L^{-1} e NaOH a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, uma solução de comportamento reversível, amplamente conhecida e utilizada em estudos eletroquímicos.

O eletrólito de suporte NaOH foi selecionado devido ao seu elevado grau de solubilidade e ionização. Em termos gerais, um eletrólito é uma substância que, quando dissolvida em meio aquoso, permite a passagem de corrente elétrica, exibindo uma condutividade significativamente maior que a do solvente. Assim, uma solução eletrolítica possui uma condutividade elétrica considerável. O eletrólito de suporte, no caso NaOH, é utilizado em uma concentração elevada, aproximadamente cem vezes maior que a do analito de interesse. Essas propriedades garantem a manutenção de uma força iônica alta e constante na solução (Agostinho *et al.*, 2004).

Inicialmente uma varredura foi realizada na faixa entre 0,2 e 0,8 V, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A Figura 13 ilustra o comportamento eletroquímico do eletrodo em relação às diferentes soluções analisadas: na ausência do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e na presença do par redox, na ausência a apenas o eletrólito de suporte NaOH. O resultado apresentado para a solução de eletrólito de suporte NaOH [$1,0 \text{ mol L}^{-1}$] ao empregar a CV no eletrodo Cu, pode ser observado que nenhum processo redox esteve presente. Já na presença da solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ com concentração de [5 mmol L^{-1}] e eletrólito de suporte NaOH à concentração de [1 mol L^{-1}], os processos redox da solução estão presentes, compostos por um pico de oxidação e um pico de redução. O primeiro sinal redox (I) é um pico anódico de oxidação em torno de $+0,56 \text{ V}$. Na varredura inversa o sinal (II) corresponde ao pico catódico de redução em torno de $+0,45 \text{ V}$.

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos em ausência (—) e presença (—) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [5 mmol L^{-1}] em solução de NaOH [$1,0 \text{ mol L}^{-1}$](pH=13,00); velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2025

Nota: (I) pico anódico de oxidação

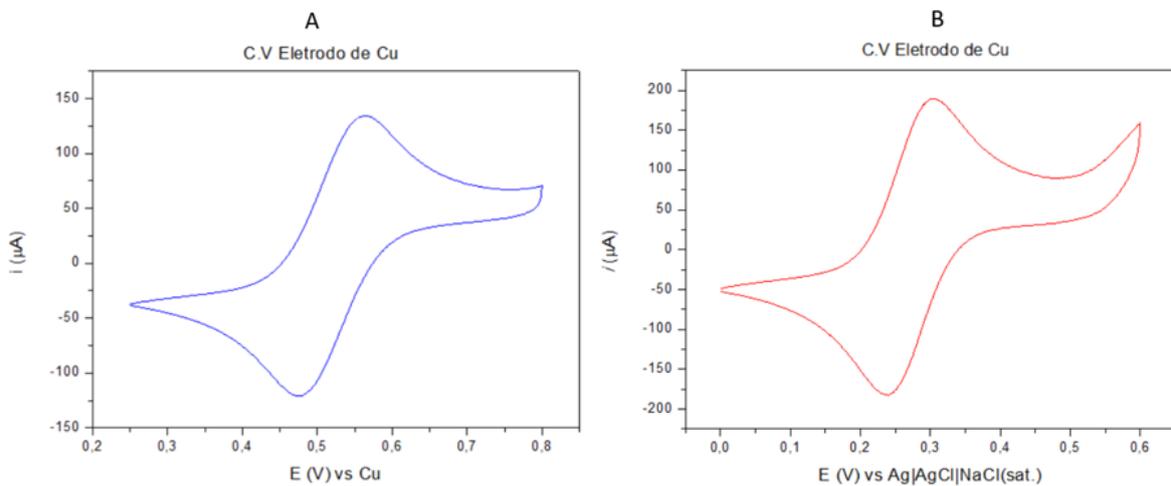
(II) pico catódico de redução

O eletrodo de cobre demonstrou um perfil condizente com o esperado para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ compostos por um pico de oxidação e um pico de redução (Machado, 2014).

A próxima análise (Figura 14) demonstra os perfis eletroquímicos obtidos após a voltametria cíclica (CV) para o eletrodo de cobre frente a solução redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ de [5 mmol L^{-1}] e eletrólito de suporte NaOH a concentração de [1 mol L^{-1}], comparando o uso de um eletrodo de pseudo-referência com o uso do eletrodo de referência padrão (Ag|AgCl|NaCl(sat.)). A Figura 14 (A) apresenta o perfil obtido por meio da CV utilizando o eletrodo de trabalho composto exclusivamente de cobre, juntamente com o eletrodo de referência sendo um pseudo-referência de cobre produzido junto ao sensor durante a deposição. O que se pode concluir é que o sensor respondeu satisfatoriamente ao perfil esperado para a

solução redox quando foi utilizado um pseudo-referência. Para a imagem (B) na Figura 14, temos o resultado obtido ao utilizar um eletrodo de referência externo composto por Ag|AgCl|NaCl(sat.), que foi acoplado à célula eletroquímica juntamente com o eletrodo de trabalho de cobre. O resultado obtido apresentou um perfil eletroquímico compatível com o esperado para a solução de par redox, demonstrando a adequada funcionalidade do eletrodo referência padrão. É importante ressaltar que o eletrodo de referência de cobre foi desativado durante o teste com eletrodo externo.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo estudado na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em concentração $[5\text{mmol L}^{-1}]$ e $[1,0\text{mol L}^{-1}]$ de NaOH, em 50 mV s^{-1} .



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Nota: (A) utilização do pseudo-referência

(B) utilização do eletrodo referência padrão Ag|AgCl|NaCl(sat.)

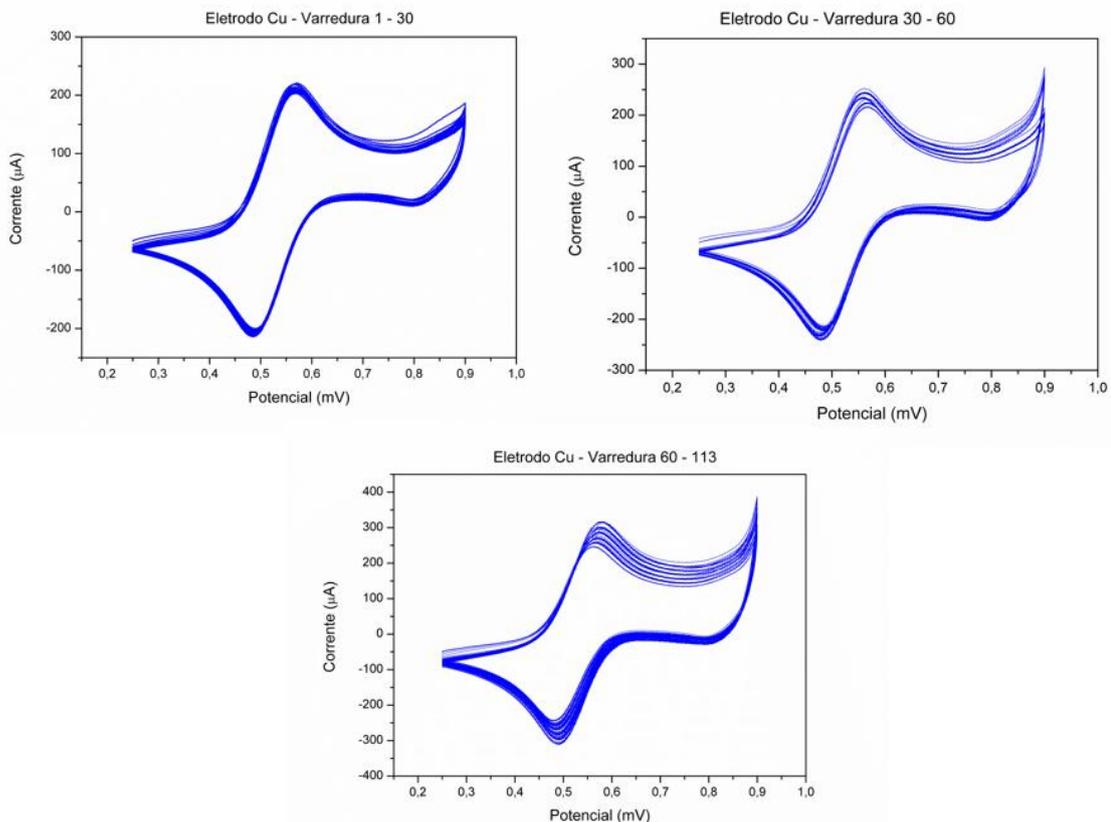
A análise do perfil voltamétrico (Figura 14) demonstra uma onda sem distorções, acompanhada da esperada alteração de potencial (Blasques, 2023). As diferenças nos potenciais dos picos anódicos e catódicos, quando confrontados com o eletrodo de referência externo, sugerem uma influência da composição singular do pseudo-referência utilizado.

5.3 Estudo de estabilidade do sensor e reversibilidade

A estabilidade do filme foi estudada por meio da CV, o qual o sensor foi submetido a uma análise abrangente, envolvendo um total de 113 varreduras em uma solução contendo o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ com uma concentração de 5 mmol L^{-1} e solução de NaOH a

1,0 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. A avaliação da estabilidade desse eletrodo é de extrema importância, uma vez em que se busca um sensor capaz de realizar inúmeras leituras ao longo do tempo, mantendo-se consistente e confiável durante todo o processo. Os voltamogramas cíclicos na Figura 15 ilustram o comportamento do eletrodo após esse extenso número de varreduras. Os resultados demonstram um aumento das correntes de picos anódico e catódico, bem como o deslocamento dos potenciais, ocasionado pelo número de ciclos. Visualmente, foi possível observar que o filme permaneceu estável ao longo dos ciclos.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos referente a estabilidade do filme de cobre do sensor ao longo de 113 varreduras



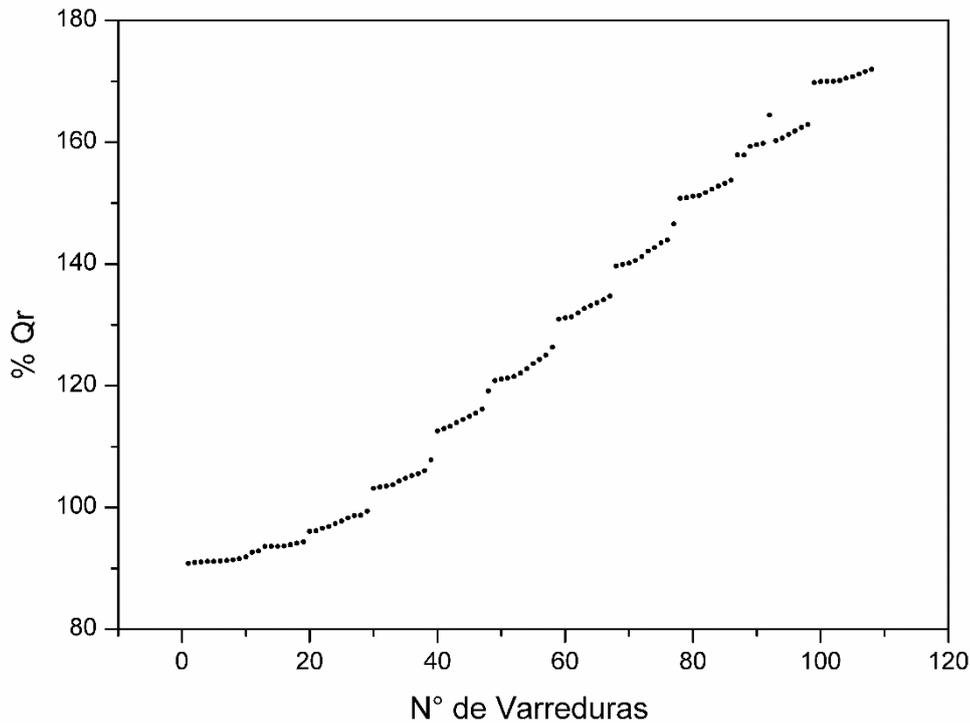
Fonte: Elaborada pela autora, 2025

A partir do ensaio de estabilidade do filme foi possível analisar os resultados frente a carga elétrica. Na Figura 16, estão ilustrados os registros das cargas em relação ao número de ciclos de varredura. Com o intuito de apresentar a análise comparativa dos desgastes sofridos, são exibidos os valores percentuais de carga ao longo das varreduras desde do primeiro ciclo ao último (113). Os valores percentuais foram determinados utilizando a seguinte equação:

$$Q_r = 100 - \left[\frac{Q_1 - Q_n}{Q_1} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde Q_r é a carga voltamétrica, Q_1 é a carga obtida após eletrólise e Q_n é a carga obtida após n ciclos de potencial (Ferreira, 2015).

Figura 16 - Porcentagem de carga versus o número de varreduras do eletrodo Cu.



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

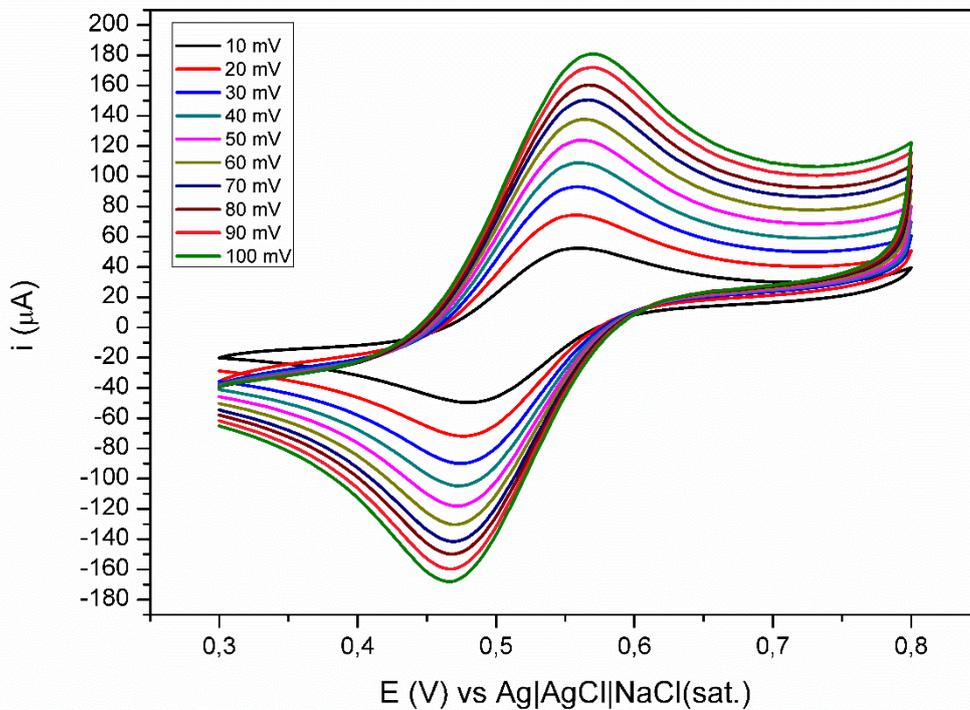
Ao analisar os registros das cargas observadas no gráfico representado na Figura 16, é possível inferir que ao longo dos ciclos de varredura há uma acumulação progressiva de carga no sensor. Esse fenômeno pode ser atribuído à natureza do processo de transferência de massa que ocorre na interfase do eletrodo em contato com a solução durante as varreduras. Com base nesses resultados, determinou-se que um número razoável de ciclos que não interfira no acúmulo de carga no sensor e minimize as interferências que podem ocorrer no processo de transferência de massa do eletrodo com a solução é de 10 ciclos consecutivos. Estes ciclos demonstram uma relação de $\%Q_r$ linear com pouca progressão.

Em um sistema eletroquímico, as reações envolvidas no eletrodo de trabalho e solução eletrolítica, podem ser considerados reversíveis, quase-reversível e irreversível, estudo esse que auxiliam na compreensão sobre a transferência de massa do analito para superfície do eletrodo e a transferência de carga entre o analito e o eletrodo. Em um sistema reversível, o equilíbrio

dinâmico entre a superfície do eletrodo e a quantidade de espécie eletroativa faz com que a corrente seja influenciada apenas pela difusão das espécies. Assim, a intensidade da corrente está relacionada com a transferência de elétrons da solução redox e o transporte de massa da espécie eletroativa para a superfície do sensor (Setznagl, 2018; Ferreira, 2015).

Deste modo, os estudos da cinética envolvida na transferência de carga no sensor foram realizados por CV em uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[5 \text{ mmol L}^{-1}]$ com NaOH $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$, submetida a consecutivas varreduras em velocidades variando de 10 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} . Na Figura 17 apresenta os resultados obtidos para o sensor e utilizados para investigar a cinética envolvida no transporte de massa e carga na superfície do eletrodo produzido (Cu). Os ensaios para este estudo foram realizados, no mínimo, em triplicata para assegurar a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados. Aqui, apresentamos os dados representativos de um desses sensores.

Figura 17 - Voltametrias cíclicas consecutivas para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[5 \text{ mmol L}^{-1}]$ em NaOH $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$; $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ a 100 mV s^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora, 2025

Para os diagnósticos de reversibilidade consideram os picos anódicos e catódicos, bem como as correntes anódicas e catódicas em função do incremento da velocidade de varredura. Essas relações são aplicadas para determinar se o sistema é reversível, quase-reversível ou irreversível como discutido anteriormente, este estudo compreende sobre a transferência de massa do analito para superfície do eletrodo. Trabalhos como o de Souza (2011) e Ferreira (2015) descritos na literatura demonstram esses critérios de reversibilidade. Em resumo, na Tabela 2 demonstra os diagnósticos que podem ser aplicados.

Tabela 2 - Testes de diagnósticos em CV para processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis

Processos reversíveis	Processos irreversíveis	Processos quase-reversíveis
$I_{pa} / I_{pc} = 1$	Ausência do pico reverso	$I_{pa} / I_{pc} = 1$; se $\alpha = 1$
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v$
E_p independente de v	E_p depende de v	E_{pc} se desloca negativamente com aumento de v
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$	$ E_p - E_{p/2} = (48/n\alpha) V$	$\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$
$E = E_p - E_{p/2}$	$E = E_p - E_{p/2}$	$E = E_p - E_{p/2}$
Equação Randles-Sevcik	Equação Randles-Sevcik	Equação Randles-Sevcik

Fonte: Adaptada de Souza, 2011; Ferreira, 2015

Aplicando os testes de reversibilidade no sensor produzido, relacionando os dados de corrente e potencial obtidos através do teste de velocidade Figura 17, é possível observar na Tabela 3 os resultados para o sensor produzido em diferentes velocidades. Os dados tratados do sensor, indicando que o processo que ocorre é reversível. Para a relação I_{pa}/I_{pc} do eletrodo, os resultados próximos ao valor teórico de 1 confirmam a reversibilidade do processo. Além disso, observa-se que E_p é independente da velocidade de varredura, corroborando a natureza reversível do processo.

Tabela 3 - Dados tratados do sensor submetido a consecutivas varreduras em velocidades variando de 10 mV s⁻¹ a 100 mV s⁻¹

Velocidades	Ipa(μA)	Ipc(μA)	Epa(V)	Epc(V)	ΔE(V)	Ipa/Ipc
10	53,38	-51,52	0,55	0,47	0,080	1,04
20	74,61	-74,69	0,56	0,47	0,090	1,00
30	93	-95,5	0,56	0,47	0,090	1,10
40	111,99	-106	0,56	0,47	0,090	1,06
50	127,91	-119,68	0,56	0,47	0,090	1,07
60	142,94	-131,95	0,56	0,47	0,090	1,08
70	154,5	-143,35	0,56	0,47	0,090	1,08
80	168,79	-151,27	0,56	0,47	0,090	1,12
90	174,56	-161,83	0,56	0,46	0,100	1,08
100	182,38	-169,56	0,56	0,46	0,100	1,08

Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Como os testes foram realizados em triplicata, a Tabela 4 apresenta os resultados para três amostras do sensor na velocidade padrão de 50mV s⁻¹. Esses dados tratados indicando que o processo que ocorre na velocidade padrão é reversível para os três sensores. Para a relação Ipa/Ipc dos três eletrodos, os resultados próximos ao valor teórico de 1 confirmam a reversibilidade do processo. Além disso, observa-se que Ep é independente da velocidade de varredura, corroborando a natureza reversível do processo.

Tabela 4 - Correntes e potenciais de pico anódicos e catódicos para o eletrodo produzido (Cobre) em solução de [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ a 5 mmol L⁻¹ em NaOH 1,0 mol L⁻¹; v = 50 mV s⁻¹.

Eletrodo	Ipa (μA)	Epa(mV)	Ipc (μA)	Epc(mV)	ΔE (mV)	Ipc/Ipa
Cobre (1)	123,93	0,56	-116,00	0,46	0,1	1,07
Cobre (2)	127,91	0,56	-119,68	0,47	0,090	1,07
Cobre (3)	128,06	0,56	123,56	0,46	0,10	1,04

Fonte:

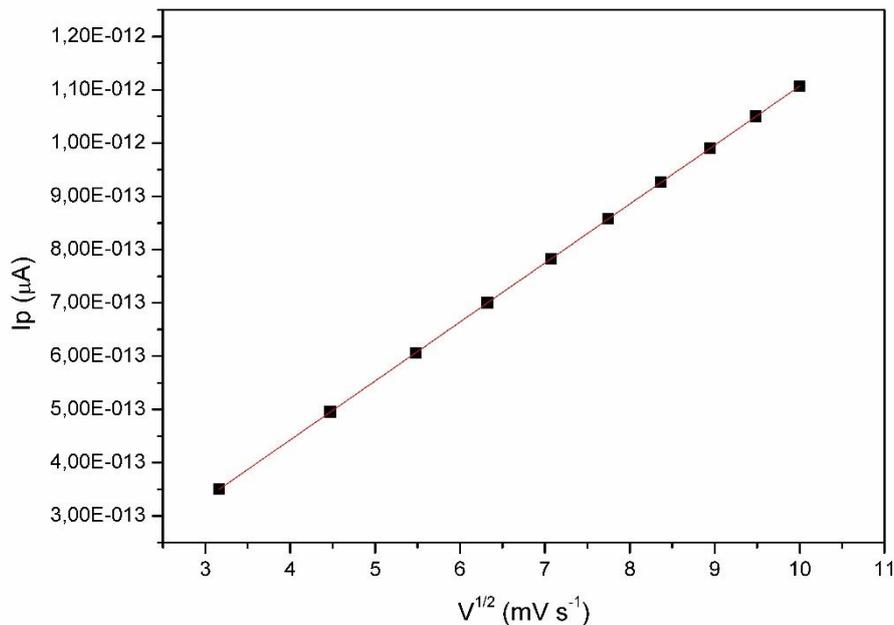
Elaborada pela autora, 2025

O último diagnóstico estudado demonstra a relação da corrente (Ip) para sistemas reversíveis nas medidas de voltametrias cíclicas sendo proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura (v^{1/2}) Figura 18. Onde Ip pode ser calculada de acordo com a equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,686 \times 10^{-5} \cdot C \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (2)$$

Onde C é a concentração da espécie em solução (mol. L^{-1}), A é a área do eletrodo (cm^2), n é o número de elétrons envolvidos no processo, D é o coeficiente de difusão da espécie eletrolítica ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) (Ferreira, 2015).

Figura 18 - Relação de corrente I_p e raiz quadrada da velocidade de varredura



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Tabela 5 - Tabela de coeficientes de determinação (R^2). Fonte: Elaborada do autor

Eletrodo	Cu
R^2	0,999

Fonte: Elaborada pela autora, 2025

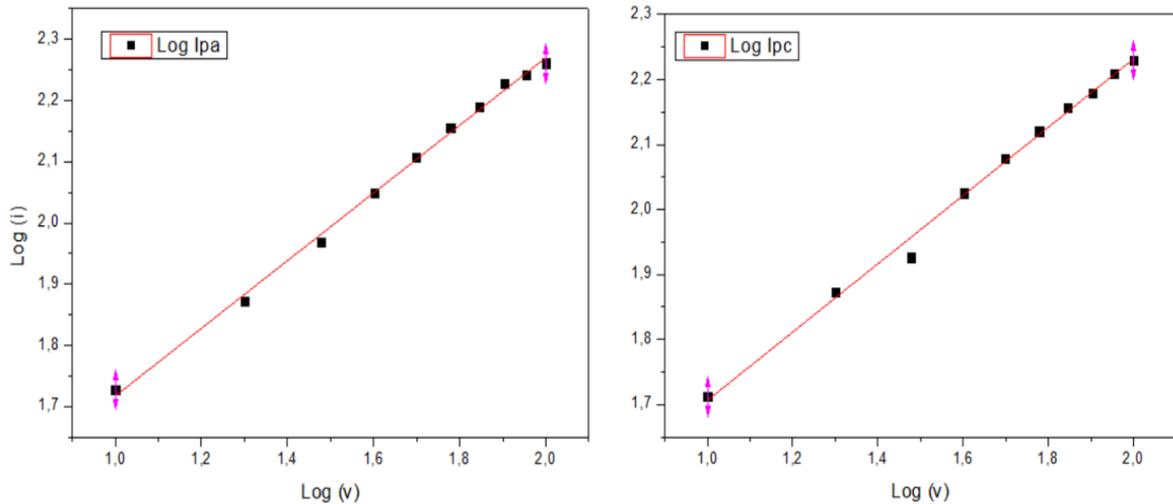
Os dados apresentados na Figura 18 e tabela 4 revelam que a corrente I_p varia linearmente com a raiz da velocidade de varredura, o que confirma a natureza reversível da reação. Além disso, o valor do coeficiente de determinação (R^2) se aproxima de 1. Portanto, com base nesse diagnóstico, podemos considerar o processo como reversível, indicando que as espécies oxidadas e reduzidas são estáveis, e a cinética do processo de transferência de elétrons é rápida (Ferreira, 2015; Matias *et al.*, 2010).

A área eletroativa do sensor foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 2), o valor obtido foi de $0,51 \text{ cm}^2$ vale ressaltar que a área geométrica do eletrodo é menor $0,258 \text{ cm}^2$ do que a área superficial eletroativa. Pode-se observar que há um aumento na área eletroativa. Tal aumento provavelmente devido a rugosidade da superfície do filme e do material PVC, onde foram observadas na superfície do filme de cobre através de imagens de AFM (Figura 11). Esse aumento da área eletroativa é benéfico para a adsorção de analitos, aumentando a resposta eletroquímica (Blasques *et al.*, 2023).

5.4 Estudo do transporte de massa do eletrodo

Com base nas informações derivadas do estudo de velocidade realizado na voltametria cíclica, conduzido em diferentes velocidades ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$), é possível investigar o tipo de transporte de massa que ocorre no sensor, ao relacionar os logaritmos de corrente ($\log(i)$) com os logaritmos de velocidade ($\log(v)$), Figura 19.

Figura 19 - Inclinação da reta $\log(i)$ por $\log(v)$



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Com os dados tratados e demonstrados, observa-se que a inclinação das retas apresentados na Figura 19, obtida ao relacionar os logaritmos ($\log(i)$) das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) com os logaritmos da velocidade ($\log(v)$), apresenta um coeficiente angular próximo a 0,5, conforme mostrado na Tabela 5. Isso sugere que o processo de transferência de massa ocorre predominantemente por difusão (Perreira, 2019). O coeficiente

angular com valores iguais a 1,0 e 0,5 correspondam, respectivamente, a processos eletroquímicos governados por adsorção e difusão (Gosser, 1994; Fava, 2016).

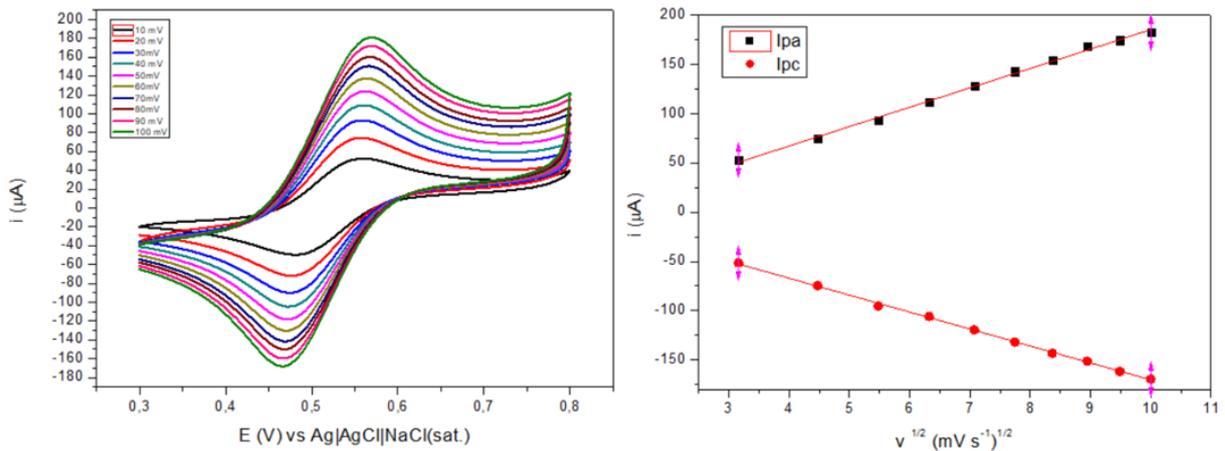
Tabela 6 - Equações da reta e coeficientes de determinação (R^2) respectivos a Figura 18.

Eletrodo	Cu
Equação I_{pa}	$y = 1,1641 + 0,5529x$
R^2	0,9972
Equação I_{pc}	$y = 1,1812 + 0,5252x$
R^2	0,9948

Fonte: Elaborada pela autora, 2025

O perfil observado na imagem 20 indica que ambos os processos de oxidação e redução apresentam uma relação linear da corrente do pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. Tal comportamento demonstra que a reação eletroquímica é controlada pelo processo de difusão da espécie $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ em direção à superfície do eletrodo (Blasques, 2023)

Figura 20 - A esquerda voltamograma cíclico obtido do estudo de velocidade em 5 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ em 1 mol L^{-1} de NaOH. de 10 a 100 mV s^{-1} . A direita gráfico corrente (i) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (v).



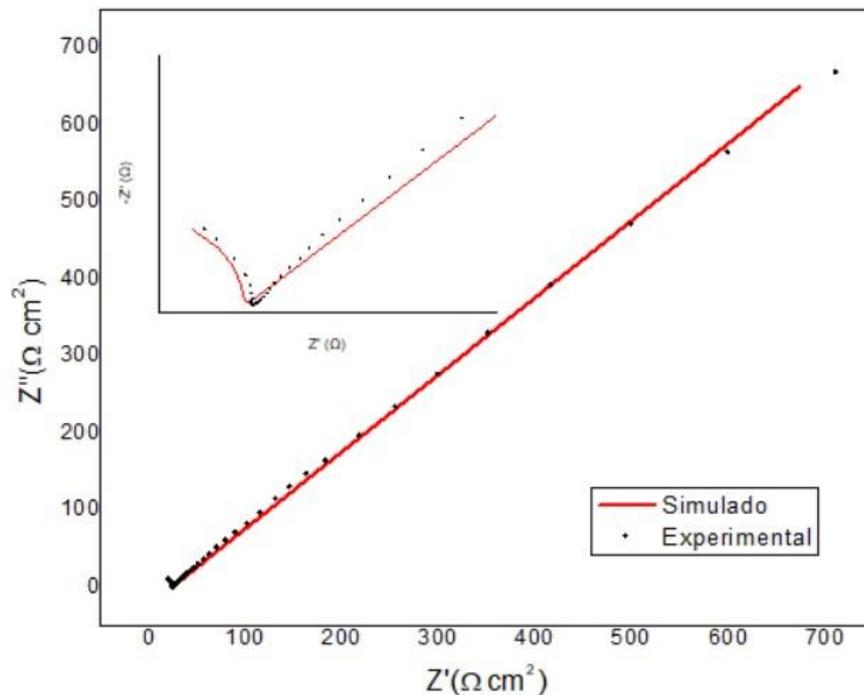
Fonte: Elaborada pela autora, 2025

5. 5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é utilizada para analisar vários sistemas, proporcionando informações sobre os processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo - solução. Com o experimento de EIS consegue se obter os valores de resistência de transferência de carga para a reação de oxirredução da solução do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de potássio na superfície do eletrodo (Giroto; Paoli, 1999).

Na Figura 21 é apresentado os resultados da EIS em forma de diagrama de Nyquist, que relaciona a impedância real (Z') com a impedância imaginária (Z''). A formação de um semicírculo em altas frequências relacionadas a resistência de transferência de carga, em medias e baixas frequências e observada uma regressão linear com ângulo de 45° relacionado com o controle difusional da velocidade de reação (Pereira, 2019; Silva, 2013).

Figura 21 - Gráfico de Nyquist desenvolvido a partir dos dados EIS. Condição: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[5 \text{ mmol L}^{-1}]$ em meio alcalino (NaOH) de concentração $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$ nas frequências de 0,01 Hz e 100.000 Hz com amplitude de 5 mV.

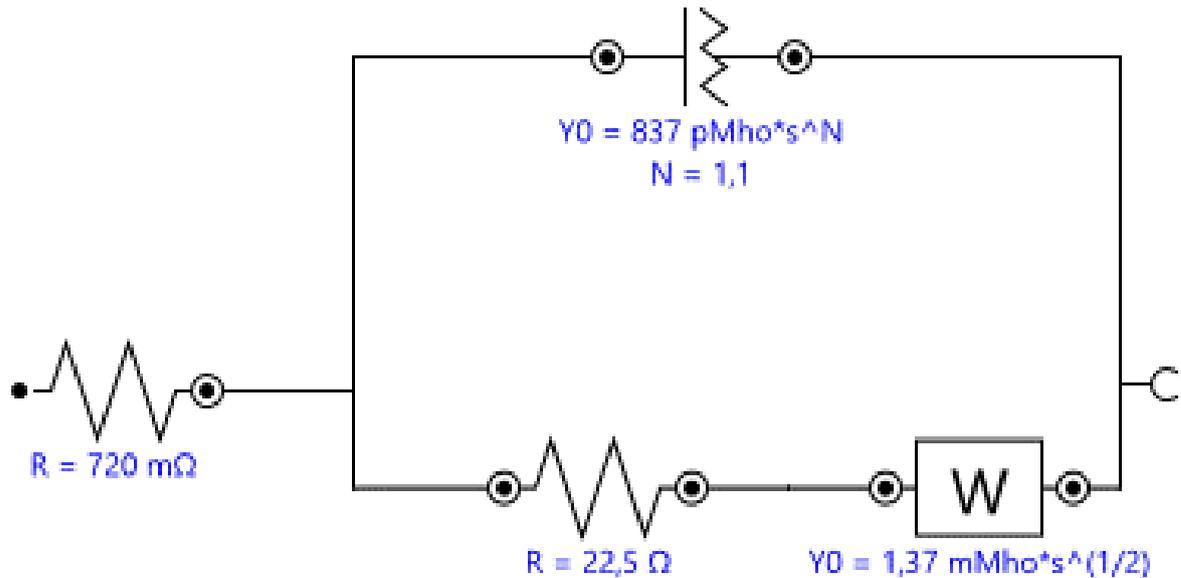


Fonte: Elaborado pela autora, 2025

O circuito de Randles apresentado na Figura 22 foi proposto como equivalente ao perfil apresentado no diagrama de Nyquist. Os valores obtidos representados na tabela 6,

compreendem uma resistência da solução (R_s) de $0,72 \Omega\text{cm}^2$ e uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) associada ao sensor de $22,461 \Omega\text{cm}^2$. O valor de R_{ct} está relacionado à superfície do eletrodo; quanto menor o seu valor, maiores são as modificações ou defeitos presentes em sua superfície, a qual afeta na velocidade de resposta do analito (Perreira, 2019) (Silva, 2013).

Figura 22 - Circuito elétrico equivalente proposto para a cela eletroquímica estudada



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Tabela 7 - Valores obtidos das medidas de EIS

	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$
Cu	0,72	22,461

Fonte: Elaborada pela autora, 2025

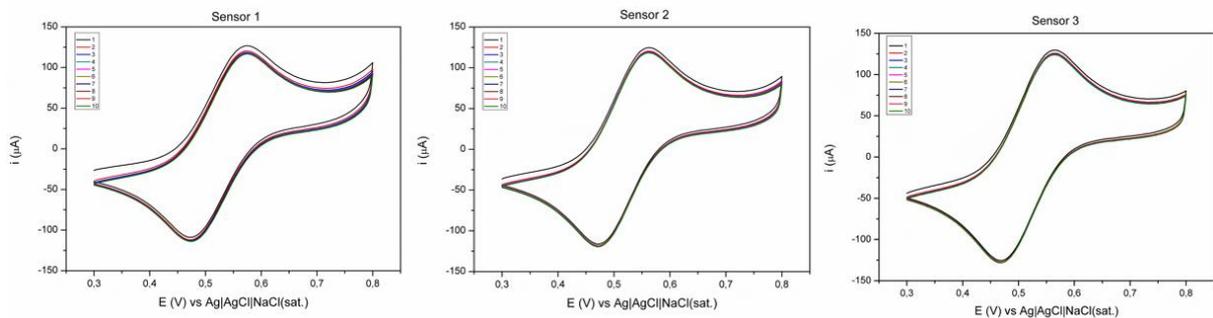
Após descrever o sistema e o tipo de transporte que ocorre na interface entre o eletrodo e a solução, é pertinente prosseguir com a análise do comportamento do eletrodo produzido em termos de repetibilidade, reprodutibilidade e sua resposta analítica frente ao aumento da concentração do analito.

5.6 Repetibilidade e reprodutibilidade

Os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade para o sensor de Cu foram realizados utilizando Voltametria Cíclica (CV) em uma solução redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a 5 mmol L^{-1} e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Os testes foram conduzidos nas

condições de 0,2 a 0,8 V e com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Para avaliar a precisão do sensor, foi realizado um estudo de repetibilidade realizado em 10 ciclos consecutivos de CV no mesmo sensor. A Figura 23 mostra os voltamogramas e o respectivo gráfico de corrente de pico em função do número de ciclos.

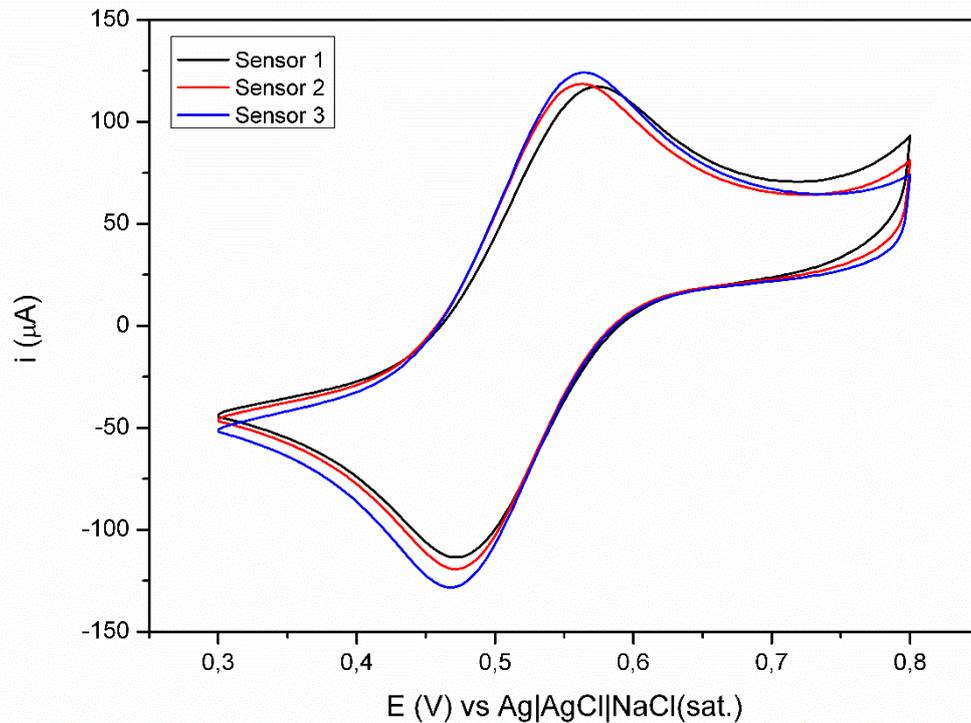
Figura 23 - Dados de repetibilidade obtidos de CV sucessivo (n=10) usando solução [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ [5 mmol L⁻¹]; eletrólito de suporte NaOH [1,0 mol L⁻¹]. Condições CV: 0,2 - 0,8 , v= 50 mV s⁻¹



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Como observado e de acordo com o RSD obtido (1,45% sensor 1, 1,87% sensor 2 e 2,60% sensor 3), o sensor proposto apresenta precisão satisfatória e pode ser aplicado para medição consecutivas sem perde o desempenho. Além disso a avaliação de reprodutibilidade do sensor foi realizado teste entre os três sensores diferentes realizando medições de CV em solução de redox de [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ a [5 mmol L⁻¹] e NaOH [1,0 mol L⁻¹] como eletrólito de suporte, o voltamograma apresentado na Figura 24 demonstra o resultado no ensaio, obtendo um RDS de (2,77%) indica que o sensor é reprodutível (Blasques,2023).

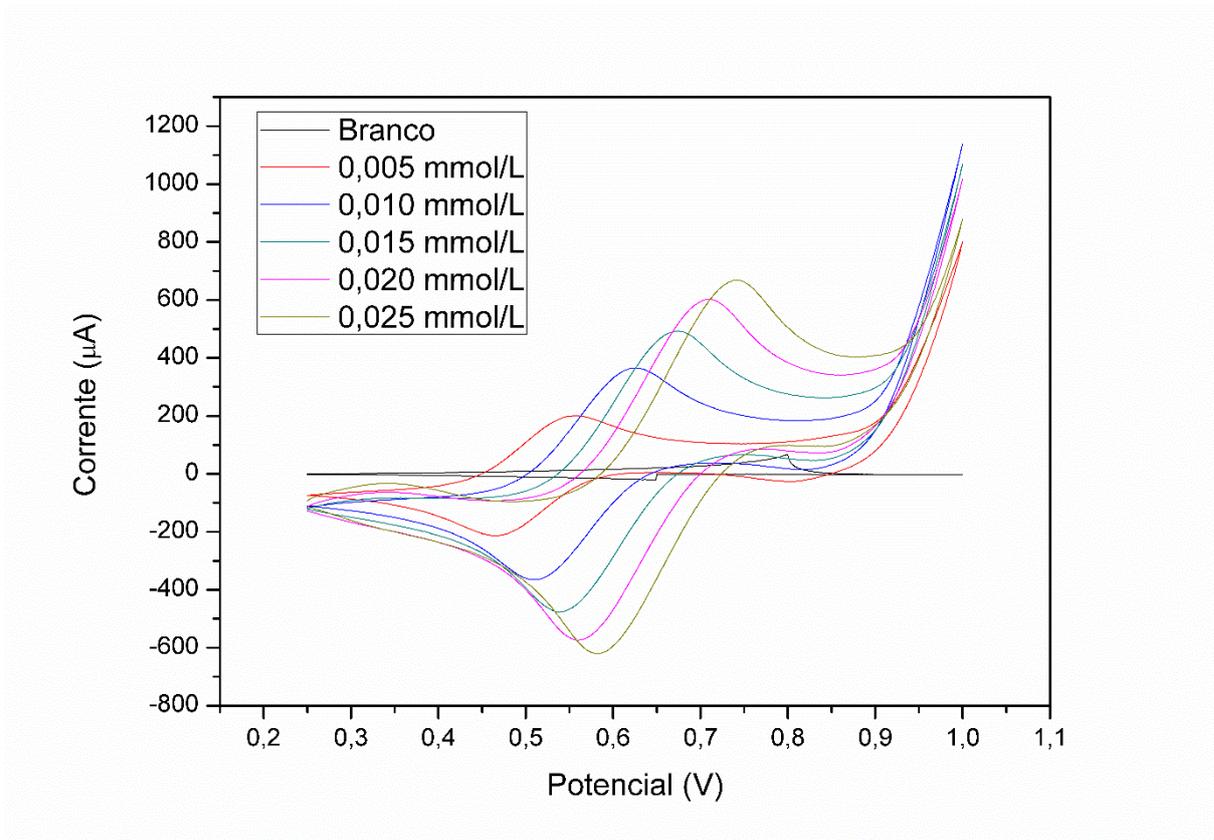
Figura 24 - Dados de reprodutibilidade obtidos a partir de voltamogramas cíclicos sucessivos ($n = 10$) usando solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a 5 mmol L^{-1} ; eletrólito de suporte $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Condições CV: $0,2 - 0,8$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025

Após abordar a descrição do sistema e do tipo de transporte que ocorre na interface entre o eletrodo e a solução, é pertinente prosseguir com a análise do comportamento do eletrodo produzido em relação à curva de calibração analítica. Nesse contexto, o ensaio de curva analítica foi executado utilizando a soluções contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em concentração de 5 a 20 mmol L^{-1} , com um eletrólito suporte composto por hidróxido de sódio a uma concentração de 1 mol L^{-1} . A Figura 25 demonstra a curva de calibração obtida para o eletrodo em estudo, por meio da técnica de CV.

Figura 25 - Voltamograma Cíclico obtido para curva analítica do eletrodo estudado em solução com o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mmol L⁻¹ a 25 mmol L⁻¹; eletrólito de suporte NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições CV: 0,2 - 0,8 v= 50 mV s⁻¹



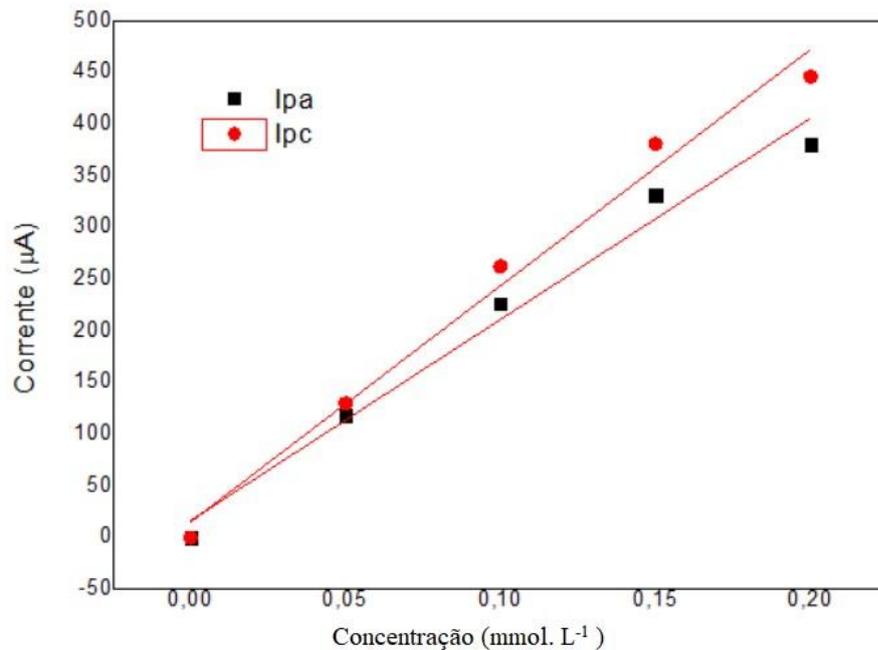
Fonte: Elaborado pela autora, 2025

Ao analisar a curva de concentração, é evidente que todas as concentrações testadas apresentam o padrão esperado para uma curva analítica, ou seja, um aumento gradual na corrente à medida que a concentração da solução aumenta. É possível observar um deslocamento no potencial à medida que as concentrações aumentam. Isso ocorre devido à oxidação das moléculas de cobre presente filme do sensor, que leva à formação de uma camada passivadora no eletrodo. Essa camada reduz a condutividade elétrica e, conseqüentemente, provoca o deslocamento do pico. Para minimizar esse efeito, é necessário utilizar uma técnica de pulso, a fim de superar os efeitos da camada passivadora e obter medidas mais precisas.

Na Figura 26, apresentamos uma análise da curva analítica por regressão linear que relaciona a corrente elétrica com a concentração, com o objetivo de compreender melhor como a corrente elétrica se altera em função da concentração da substância em estudo. O coeficiente angular "a" é relevante, pois ele indica a taxa de variação da corrente em relação à concentração. Esse coeficiente é crucial para determinar a sensibilidade da técnica eletroanalítica utilizada,

bem como para quantificar a resposta do sistema às variações na concentração da substância analisada.

Figura 26 - Regressão da curva analítica do eletrodo estudado em solução com o par redox ferro/ferricianeto de potássio



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Tabela 8 - Equações da reta para a curva de calibração e seus respectivos coeficientes de determinação (R²)

Eletrodo	Cu
Equação I _{pa}	$y = 16,533 + 1949,8 x$
R ²	0,9825
Equação I _{pc}	$y = 15,293 + 2288,9 x$
R ²	0,9865

Fonte: Elaborada pela autora, 2025

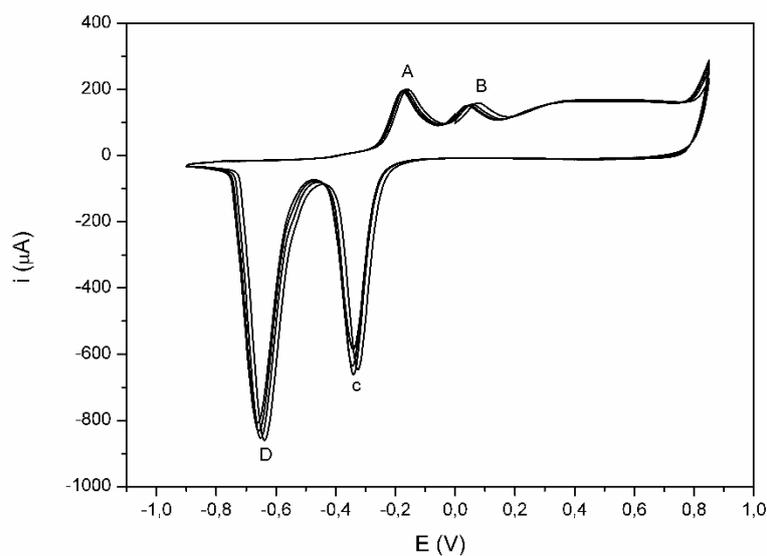
Após a conclusão dos ensaios de funcionamento do sensor, os resultados obtidos demonstram que o sensor produzido é funcional. Dessa forma, busca-se demonstrar sua aplicação na detecção de substâncias específicas, com o objetivo de utilizar o sensor para determinar e até quantificar espécies de interesse.

5.7 Estudo da aplicação do sensor

Após a obtenção de resultados condicentes em todas as etapas da caracterização eletroquímica do eletrodo, é relevante destacar a exploração prática do sensor eletroquímico na avaliação de uma espécie química de interesse. Neste contexto, as informações subsequentes descrevem as medidas executadas com o propósito de determinar a presença da espécie química glifosato, um herbicida amplamente empregado na agricultura para o controle de ervas daninhas.

O cobre na forma metálica possui estado de oxidação Cu^0 , porém nos estados de oxidação temos Cu^{+1} , Cu^{+2} e Cu^{+3} . O estado de oxidação +3 de configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^8$ e altamente oxidante e geralmente encontrados em complexos (Vieira, 2014). Uma vez que a espécie de glifosato forma complexos com íons de cobre, realizou-se a modificação da superfície do eletrodo através de um processo de oxidação eletroquímica, por meio da CV em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de $[0,1 \text{ mol L}^{-1}]$. A Figura 27 apresenta voltamograma obtido na referida solução, no qual são identificados picos anódicos (Epa) e catódicos (Epc) associados à formação de óxidos e hidróxidos de cobre (Garcia, 2007, Paixão,2004).

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre na presença de solução de NaOH $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, (pH 13,0) com velocidade de varredura, 50 mV s^{-1}

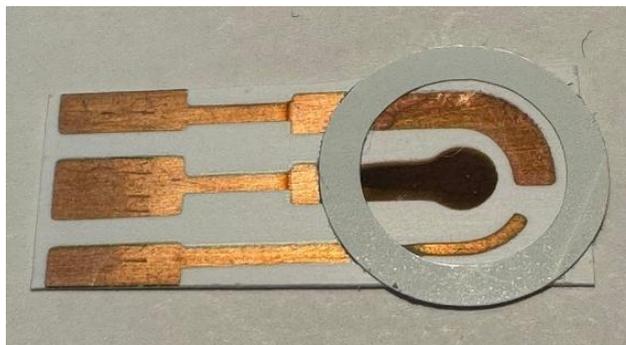


Fonte: Elaborado pela autora, 2025

Conforme mencionado anteriormente, os picos anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) correspondem aos processos de oxidação e redução do cobre (Cu), que envolvem a formação de uma camada de passivação na superfície do eletrodo (Garcia, 2007). O pico anódico A, localizado em $-0,16$ V, está associado à formação do óxido de $Cu_2O(I)$, enquanto o pico anódico B, situado em $0,05$ V, está relacionado à deposição dos óxidos de $CuO(II)$. Os picos catódicos C, em $-0,34$ V, e D, em $-0,65$ V, identificados na voltametria de inversão, correspondem aos processos de redução das espécies de $CuO(II)$ para $Cu_2O(I)$ e $Cu(0)$, respectivamente (Dantas, 2014)(Vanysek, 2000).

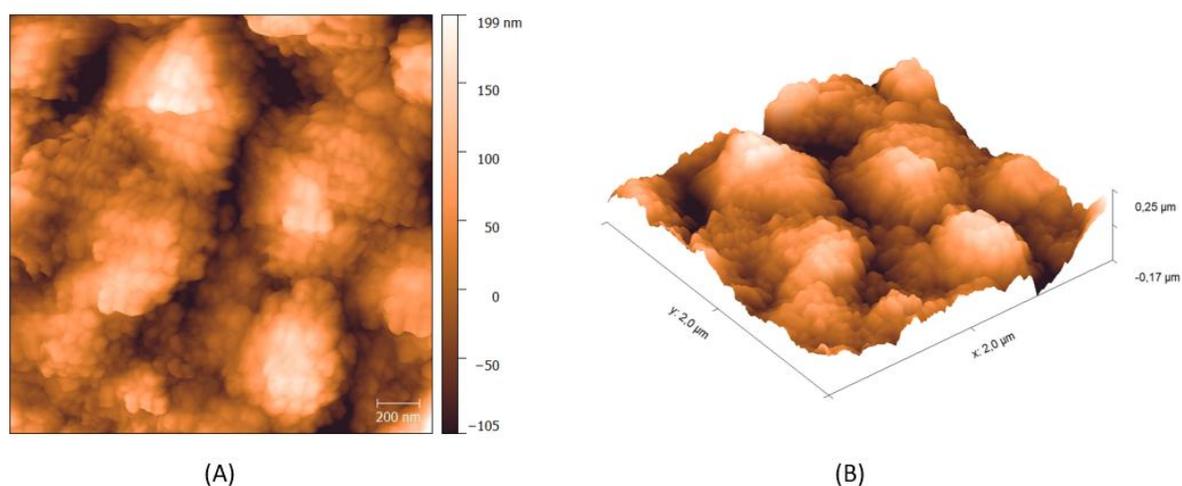
A morfologia do sensor após a modificação da superfície com NaOH e a formação da camada passivadora é apresentada na Figura 28. O sensor foi caracterizado por microscopia de força atômica (AFM), e as imagens obtidas são mostradas na Figura 29 (A) e (B) em uma área de $2,0 \times 2,0 \mu m$. Através das imagens AFM apresentadas nas Figuras 29 (A) e (B), é possível observar que o filme de cobre foi coberto homogeneamente pela camada passivadora. Esse fato é evidenciado pelo crescimento do grão na ordem de $59,57$ nm e pela coloração marrom na Figura 28, confirmando o processo eletroquímico de oxidação do filme de cobre por voltametria cíclica (CV) em meio básico NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), conforme apresentado na Figura 27. Além disso, a Figura 11 (B) demonstra a topografia da camada com uma rugosidade média (R_a) de $47,90$ nm, significativamente maior do que a do filme de cobre puro. A presença de cavidades na superfície é interessante, pois possibilita uma maior permeação da espécie glifosato com os íons cúpricos, levando à formação do complexo $[CuGlif]^-$

Figura 28 - Imagem do sensor após processo eletroquímico em meio NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

Figura 29 – Imagem da morfologia da camada passivadora de óxidos na superfície do eletrodo obtida por AFM.



Fonte: Elaborada pela autora, 2025

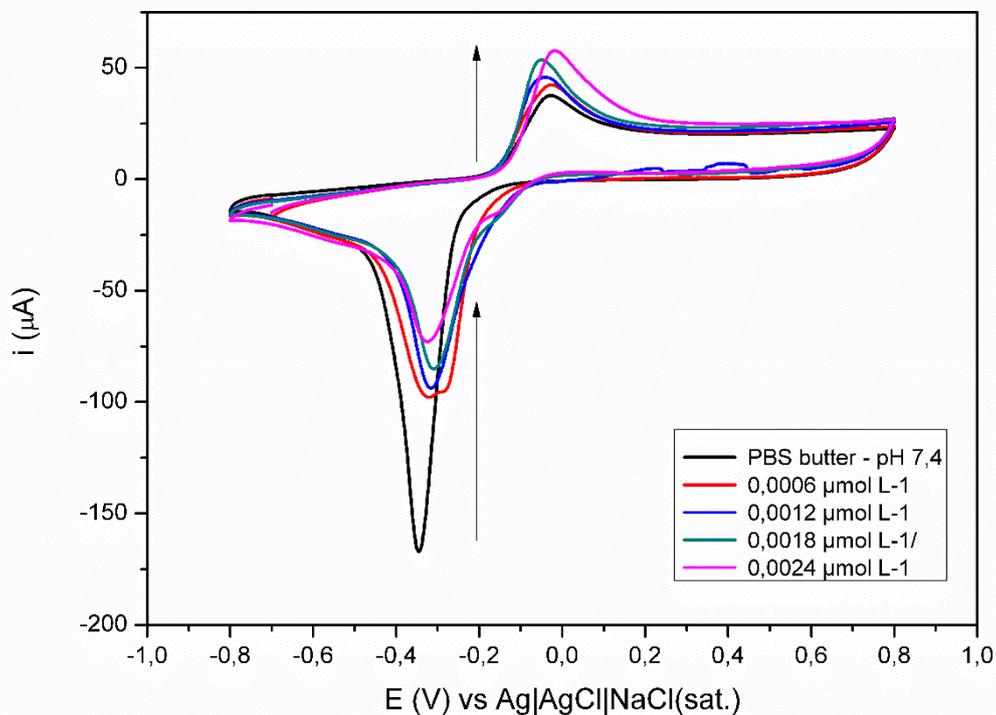
Nota: (A) morfologia da camada passivadora de óxidos de cobre

(B) imagem tridimensional

Após a formação da camada passivadora e análise da formação dos óxidos, o sensor foi avaliado quanto a detecção do analito glifosato. Inicialmente, foi avaliado por CV em solução tampão fosfato $[0,1 \text{ mol L}^{-1}]$ de pH 7,3 na ausência e na presença de Glifosato a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A célula eletroquímica foi montada como discutida anteriormente juntamente com os eletrodos e conectada no potenciostado da marca Metrohm Dropsens, modelo $\mu\text{Stat-i 400s}$ e o sistema foi monitorado pelo software DropView®. A CV foi realizada na janela de potencial de 1,0 a -1,0 V. A Figura 30 apresenta os voltamogramas obtidos do eletrodo de Cu na ausência (—) de glifosato e presença de glifosato em diferentes concentrações $[0,0006 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,0024 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}]$. É possível observar que na Figura 30, na presença do tampão fosfato na ausência de glifosato a apresenta de um pico anódico, situado em $-0,027 \text{ V}$, relacionado ao óxido de CuO(II) , enquanto o pico catódico em $-0,34 \text{ V}$, identificado na voltametria de inversão, corresponde ao processo de redução das espécies de CuO(II) para $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ (Dantas, 2014; Vanysek, 2000). Pode se observar que o processo de oxidação do cobre e formação dos óxidos conforme demonstrado na camada passivadora permanece na CV em meio tampão fosfato. Na Presença de Glifosato em uma concentração de $[0,0006 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}]$ pode-se observar que o processo de oxidação do Cu (pico anódico), situado em $-0,027 \text{ V}$, apresenta um valor de corrente de pico maior correspondendo a um aumento de 11%, na voltametria de inversão, o pico catódico presente em $-0,32 \text{ V}$ apresenta um valor de corrente de pico menor em relação à ausência da espécie Glifosato. Com o aumento da concentração de

glifosato, observa-se um incremento na corrente de pico anódico e uma diminuição na corrente de pico catódico, conforme ilustrado na Figura 30 para diferentes concentrações da espécie de Glifosato.

Figura 30 - Voltamogramas com eletrodo de Cu na presença de glifosato obtido em diferentes concentrações: na ausência de Glifosato (—); na presença de $[0,0006 \text{ mol L}^{-1}]$ de Glifosato a $[0,0024 \text{ mol L}^{-1}]$ em meio: tampão fosfato $[0,1 \text{ mol L}^{-1}]$ e pH $7,3 \pm 0,1$ na velocidade de varredura = 50 mV s^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora, 2025

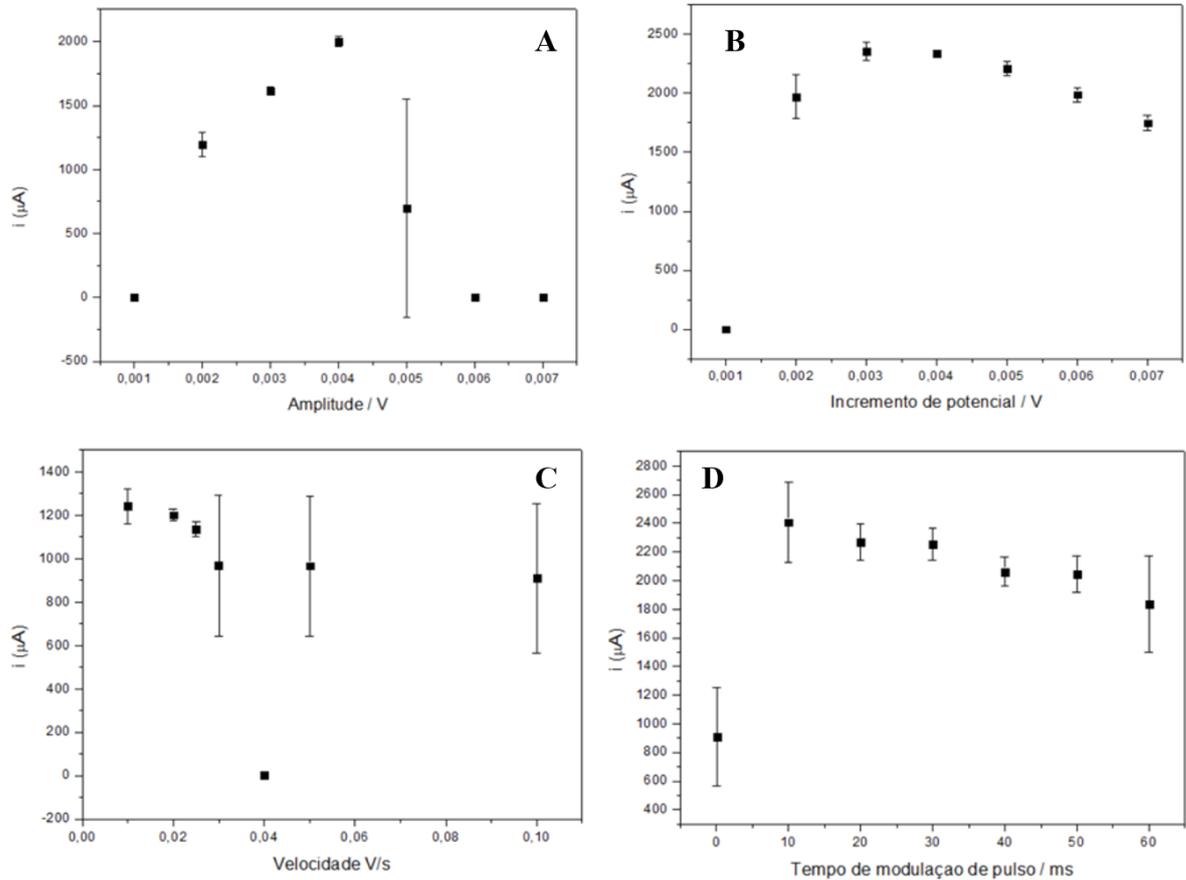
Com base nos resultados, o sensor eletroquímico desenvolvido demonstra uma resposta sensível à presença de Glifosato. A presença de Glifosato pelo sensor é caracterizada pelas observações no aumento na corrente de pico anódico e diminuição na corrente de pico catódico utilizando a técnica CV concentração na qual o sensor evidencia o aumento contínuo da corrente de pico anódico e a diminuição da corrente de pico catódico com o aumento da concentração de glifosato. Resultados esses que indicam que o sensor detecta a presença de glifosato, sendo capaz de diferenciar entre a ausência e a presença do analito, bem como responder a variações em sua concentração.

5.8 Técnica escolhida para determinação de Glifosato

A técnica escolhida para detecção de Glifosato e para realização de curva de calibração foi a voltametria de pulso diferencial (DPV) técnica eletroquímica amplamente utilizada devido à sua alta sensibilidade e capacidade de detectar espécies químicas em baixas concentrações. Na DPV a corrente é medida antes e após cada pulso de potencial, calculando a diferença entre essas medições (Alves,2022). Essa diferença reduz interferências e melhora a sensibilidade. O pico observado no voltamograma está diretamente relacionado à concentração da espécie eletroativa do analito (Akhavan, 2012) (Gonçalves,2023).

Após a escolha da técnica, foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais de DPV (amplitude, tempo, potencial de passo e velocidade da varredura) com objetivo de garantir uma melhor resposta e sensibilidade. Para isso, o estudo foi realizado em solução tampão fosfato (PSB) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) em presença de $6,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Glifosato mantendo três parâmetros fixos enquanto o quarto foi variado. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 31 correspondentes a resposta de corrente. Observa-se que o aumento dos valores do potencial de passo levou a um aumento na resposta da corrente, e um potencial de passo de $0,004 \text{ V}$ foi escolhido, pois, para valores maiores, observou-se que a corrente cai, assim como o aumento na linha de erro dentre as medidas (Figura 31-B). O mesmo aumento na resposta da corrente foi observado para a variação da amplitude, onde um máximo na resposta da corrente é atingido em $0,004 \text{ V}$ de amplitude (Figura 25-A). Portanto, este valor foi selecionado como ótimo. Aumentos no tempo de modulação a corrente de pico do Glifosato (Figura 31-D) obtém valores de maior corrente entre 10 a 30 ms. Entre os valores de maior corrente e menor desvio padrão foi escolhido o tempo de 30 ms, uma vez que resposta eletroquímica para esse parâmetro foi linear e oscilando no desvio padrão o perfil voltamétrico também foi levado em consideração na escolha do parâmetro.

Figura 31 - Resposta de otimização de parâmetros de DPV para Glifosato $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) obtida em diferentes incrementos de amplitude, tempo, potencial de passo e velocidade da varredura.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros testados e os valores selecionados para o método DPV que infere na melhor resposta para a espécie glifosato estudada.

Tabela 9 Parâmetros testados e níveis selecionados para o método eletroquímico de determinação de glifosato.

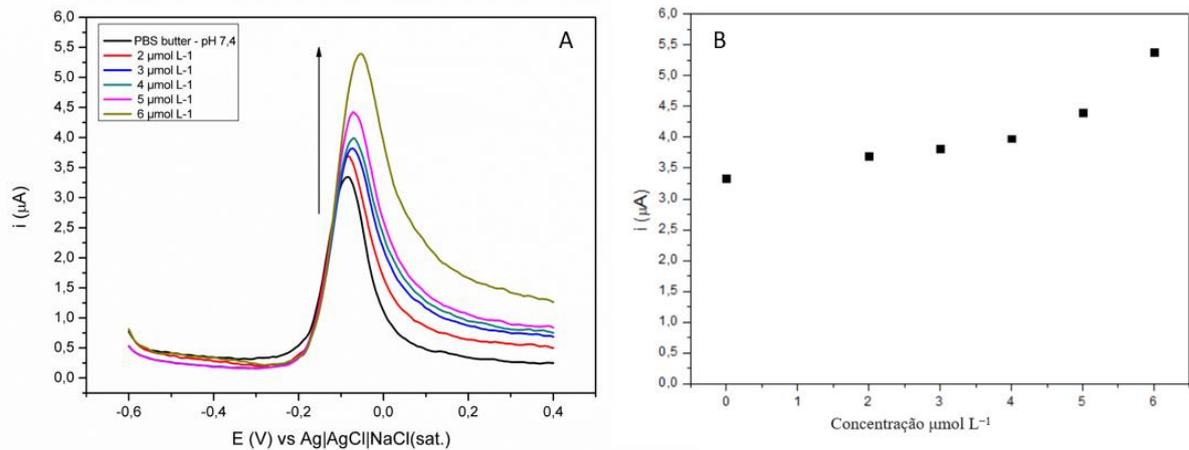
Parâmetro	Faixa estudada	Valor selecionado
Amplitude (E_{pulse})	0,001 – 0,007 V	0,004 V
Incremento de potencial (E_{step})	0,001 – 0,007 V	0,004 V
Velocidade (Srate)	0,01 – 0,10 V/s	0,02 V/s
Tempo de modulação de pulso (T_{puls})	0 – 60 ms	30 ms

Fonte: Elaborado pela autora, 2025

5.9 Curva de Calibração com uso da voltametria de pulso diferencial para determinação de glifosato

Após a otimização dos parâmetros a técnica escolhida, foi realizada uma curva de calibração para a quantificação de glifosato para diferentes concentrações. Foram realizadas medidas sucessivas de glifosato em diferentes concentrações no intervalo de 2,0 a 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de PBS 0,1 mol L^{-1} em pH = 7,0, aplicando-se os parâmetros da DPV selecionados nas etapas de otimização. É possível observar um aumento linear na corrente de pico com a adição crescente de glifosato (Figura 32-A) e uma boa estabilidade do sensor. A curva (Figura 32-B) apresentou um coeficiente de determinação de linearidade ($R^2=0,8226$), e a regressão mostra que os dados seguem a equação $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,3017 C_{\text{Glifosato}} (\mu\text{mol L}^{-1}) + 3,0943$.

Figura 32 - Voltamogramas de pulso diferencial para glifosato em diversas concentrações (A) em uma solução de PBS 0,1 mol L^{-1} com pH em 7,0. (B) Ajustes lineares da corrente de pico em função da concentração de glifosato.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025

Após a análise de regressão linear da curva o LD e o LQ foram calculados de acordo com a IUPAC, sendo o desvio padrão do sinal do branco (tampão PBS) dividido pela inclinação da curva de calibração segundo o método estatístico (Long,1983) o valor e dado respectivamente pelas equações a seguir:

$$LD = \frac{3 \sigma}{b} \qquad LD = \frac{10 \sigma}{b}$$

onde σ e o desvio padrão do branco e b o coeficiente angular da reta obtida através da regressão linear da curva de calibração. Substituídos os valores das equações acima, obteve-se os valores

de LD e LQ de $0,27 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($45,67 \text{ mg L}^{-1}$) e $2,13 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($360,28 \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente, demonstrando que o sensor de filme de cobre apresenta potencial para detecção de glifosato. Observa-se na regressão linear que o sensor mantém um comportamento linear na faixa de $2,0$ a $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de cobre metálico são relatados na literatura, alcançando limites de detecção de $0,35 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Garcia, 2007) e $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Virgilio Sierra, 2008) com o uso da técnica DPV. Além disso estudos recentes exploram sensores que combinam Grafeno e Cobre. Por exemplo, Setznagl (2018) desenvolveu um dispositivo baseado em nanopartículas de cobre suportadas sobre grafeno para a detecção de Glifosato, alcançando um limite de detecção (LD) na ordem de $24,7 \text{ n}\mu\text{mol L}^{-1}$ usando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV). Gonçalves (2023) empregou um nanocompósito de grafeno/óxido de cobre amassado com o mesmo objetivo alcançando um limite de detecção (LD) de $0,30 \text{ pM}$. O sensor desenvolvido nessa dissertação, apresentou um limite de detecção de $0,27 \mu\text{mol L}^{-1}$, posicionando-se como solução intermediária em termos de sensibilidade. Embora menos sensível do que os sensores baseados em grafeno e cobre, ele supera os sensores de cobre metálico relatados por Garcia (2007) e Virgilio Sierra (2008). Além disso, o método de fabricação adotado neste trabalho apresenta vantagens importantes: permite a produção de 90 sensores por batelada utilizando exclusivamente cobre metálico e substrato de PVC, com deposição realizada por *sputtering*. Fatores que tornam o sensor desenvolvido uma alternativa prática e sustentável, ao mesmo tempo que oferece desempenho competitivo em relação a métodos descritos na literatura.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho descreve a fabricação de um sensor eletroquímico por meio da técnica de pulverização catódica, visando obter novos sensores completos para aplicação de interesse analítico. O sensor produzido evidencia um desempenho linear na faixa de 2,0 a 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ boa repetibilidade e reprodutibilidade, valores de 2,60% e 2,77%, respectivamente além de baixo custo de produção e preparo de amostras para análise. O desenvolvimento de sensores a base de filme fino utilizando a técnica de pulverização catódica é pouco relatada na literatura, o trabalho demonstra uma abordagem inovadora e viável para fabricação de eletrodos. Como substrato, utilizou-se PVC material de baixo custo, com propriedades flexíveis, atóxico de alta resistência química e reciclável.

O sensor de cobre apresentou resultados promissores quanto à caracterização eletroquímica e à sua aplicação. Ao ser aplicado na detecção de uma espécie de interesse ambiental, especificamente o Glifosato, o sensor demonstrou possibilidade de detecção do analito em amostras de adição de padrão preparadas no laboratório, apresentando um excelente desempenho. Foram obtidos valores de LD e LQ de 0,27 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (45,67 mg L^{-1}) e 2,13 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (360,28 mg L^{-1}) respectivamente.

Como perspectiva futura, propõe-se o desenvolvimento de um o método analítico do sensor na detecção do analito Glifosato em amostras reais e com interferentes, demonstrando sua eficiência analítica. Portanto, o dispositivo eletroquímico proposto pode ser estudado e aplicado em diferentes analitos uma vez em que é demonstrado na literatura a utilização de eletrodos de cobre com capacidade de determinação de diferentes espécies químicas, exemplos como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), eletro-oxidação de glicerol em superfícies de cobre, detecção amperométrica de etanol, aminoácidos, proteínas, ânions inorgânicos, álcoois até carboidratos.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, Silvia M. L.; VILLAMIL, Ruth F. V.; AGOSTINHO NETO, Augusto; ARANHA, Hernani. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química nova**, São Paulo, v. 27, p. 813-817, 2004.
- ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, Campinas, n. 3, p. 1-21, 2003.
- ALMEIDA, Eduardo Santos. **Uso de eletrodos impressos para determinação de metais e antioxidante em combustíveis fósseis e renováveis empregando técnicas eletroanalíticas**. 2016. 124 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016. DOI <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.103>.
- AMARAL, Eduardo Matheus Ferreira *et al.* Sensores Eletroquímicos e Biossensores: Seus Princípios Básicos de Funcionamento e Algumas Aplicações: Princípios básicos sobre sensores eletroquímicos e biossensores. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 15, n. 3, 2023.
- AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química nova**, São Paulo, v. 25, p. 589-593, 2002.
- ANDRIGHETTI, Marília Scopel. **Biodegradação de Glifosato por Bactérias Isoladas de Solos Cultivados com Macieira com Diferentes Históricos de Aplicação deste Herbicida**. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e Meio Ambiente.) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2011.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Nota técnica nº 12 /2020/SEI/CREAV /GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA**: reavaliação do Glifosato após a consolidação das contribuições da Consulta Pública nº 613, de 28 de fevereiro de 2019 e as recomendações para proposição de Resolução da Diretoria Colegiada (RDC). Brasília, DF: ANVISA, 2020.
- ARAÚJO, Ademir Sérgio Ferreira de. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-05092002-161341/publico/ademir.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2024.
- AKHAVAN, Omid; GHADERI, Elham; RAHIGHI, Reza. Toward single-DNA electrochemical biosensing by graphene nanowalls. **ACS nano**, v. 6, n. 4, p. 2904-2916, 2012.
- ALVES, Eliézer de Oliveira. **Detecção e degradação eletroquímica de dexametasona usando eletrodos de diamante dopado com boro**. 2022. Dissertação (Mestrado de Pós-graduação em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2022.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. (Oxford University Press, 1996). BETTAZZI, Francesca; NATALE, Aline Romero; TORRES, Eduardo; PALCHETTI, Ilaria. Glyphosate determination by coupling an immunomagnetic assay with electrochemical sensors. **Sensors**, Basel, v. 18, n. 9, p. 2965, 2018.

BLASQUES, Rodrigo Vieira. **Desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos descartáveis e reutilizáveis para detecção de biomarcadores de interesse clínico**. Tese (Doutorado do Programa de PósGraduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023. Disponível em:

https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/18940/Tese%20Doutorado%20Rodrigo%20Blasques_Corrigida.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 17 jul. 2024.

BLASQUES, Rodrigo Vieira *et al.* Electrochemical Glyphosate Sensor Based on Hybrid Material SiO₂/Sm₂O₃/Carbon Modified with Meldola Blue. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 35, n. 5, p. e202200373, 2023.

CAMARGO, João Pedro Corrêa. **Preparação e caracterização de biossensores baseado na eletrodeposição de grafeno/polipirrol/acetilcolinesterase para determinação de pesticidas em amostras de frutas e vegetais**. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2017.

CASTRO, Pollyana Souza. **Fabricação de microeletrodos para aplicações em microscopia eletroquímica de varredura**. Dissertação (Mestrado do Instituto de Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CINTI, Stefano *et al.* Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 919, p. 78-84, 2016.

CORREIA, Núbia Maria. Herbicidas. **Informe Agropecuário**, [S.l.], v. 42, n. 315, p. 48-58, 2021.

COUTINHO, Cláudia F. B.; MAZO, Luiz Henrique. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 1038-1045, 2005.

CREMONA, Marco. **Desenvolvimento de eletrodos e substratos poliméricos flexíveis aplicados à Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos**. 2018. Tese (Doutorado do Programa do Pós-Graduação em Física) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2018.

DANTAS, Luiza Maria Ferreira. **Uso de eletrodos de cobre e eletrodos modificados como sensores eletroquímicos**. 2014. Tese (Doutorado do Instituto de Química) -Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

DEPNER, Ronise Faria Rohde; DEPNER, Rômulo Alexandre; LUCCA, Vivian; LOVATO, Maristela. O cobre como superfície de contato antimicrobiana e sua potencial aplicação na Medicina Veterinária. **Veterinária e Zootecnia**, Botucatu, v. 22, n. 4, p. 532-543, 2015.

DIAS, Anderson Almeida *et al.* **Fabricação e caracterização de eletrodos flexíveis visando o desenvolvimento de sensores vestíveis e sistemas microfluídicos integrados**. 2020. 96 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020.

FAVA, Elson Luiz. **Desenvolvimento e caracterização de sensores eletroquímicos modificados com meso-tetra-(2-tienil)-porfirinato de cobre (II) para a determinação de dopamina em amostras biológicas sintéticas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/7980>.

FERREIRA, Deusmaque Carneiro. **Imunossensor para diagnóstico da anaplasmosse bovina a partir de plataforma de grafite funcionalizada com poli (ácido 3-hidroxibenzoico)**. 2015. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. DOI <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.78>.

PINTO, Erveton Pinheiro, RAMOS, Glenda Quaresma, FONSECA FILHO, Henrique Duarte da. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, Macapá, v. 3, n. 2, p. 41-50, jul.-dez. 2013.

GARCIA, Andresa Fabiana; ROLLEMBERG, Maria do Carmo. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. **Química Nova**, São Paulo v. 30, p. 1592-1596, 2007.

GIORDANO, Mario Vicente; GIORDANO, Luiz Augusto; PANISSET, Karen Soto. Dispositivo intrauterino de cobre. **Femina**, Rio de Janeiro, v. 43(*suppl.1*), p. 15-20, 2015.

GIROTTO, Emerson M.; PAOLI, Marco A. de. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, São Paulo, v. 22, p. 358-368, 1999.

GONTIJO, José Marcelo et al. **Fabricação e caracterização de supercapacitores flexíveis com eletrodos compostos por multicamadas de grafeno e filmes finos de óxido metálico**. 2018. 109f. Dissertação (Mestrado em Inovação Tecnológica) - Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2018.

GOSSER, David K. Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic. **Chemistry**, [S.l.], v. 24, n. 7, p. 1237-1238, ago. 1994.

GONÇALVES, Daniel A. et al. Ultrasensitive electrochemical detection of glyphosate using crumpled graphene/copper oxide nanocomposite. **Materials Today Communications**, v. 36, p. 106746, 2023.

He, Q. et al. Research on the construction of portable electrochemical sensors for environmental compounds quality monitoring. **Mater. Today Adv.** 17, 100340 (2023).

LIMA, E. C.; GUARANY, C. A.; ARAÚJO, E. B. Construção de um sistema de pulverização catódica DC de baixo custo para deposição de filmes metálicos. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 4, 203-208, 2006.

LOKHANDE, Vaibhav C. *et al.* Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 682, p. 381-403, 2016.

LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 1318-1325, 2006.

LONG, G. L., WINEFORDNER, J. D. "Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition". *Anal. Chem.*, 55: 712A, 1983.

MA, Min *et al.* A disposable molecularly imprinted electrochemical sensor based on screen-printed electrode modified with ordered mesoporous carbon and gold nanoparticles for determination of ractopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 775, p. 171-178, 2016.

MACHADO, Geraldo Beyer. **Preparação e aplicações dos silsesquioxanos dicarboxilatos de cadeia longa derivados do precursor dicatiônico bis (3-N-propiltrihidroxisilil)-1, 4 diazoniabicyclo**. 2014. Tese (Doutorado do Instituto de Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

MACHUNO, Luís Gustavo Baptista *et al.* Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, p. 492-500, 2016.

MARQUES, L. M. M.; OLIVEIRA, A. R. M. DE. Técnicas cromatográficas e o desafio na determinação de -compostos presentes em matrizes complexas: Relato de um caso prático do produto natural piperlongumina. **Scientia Chromatographica**, [S.l.], v. 5, n. 2, p. 101-109, 2013.

MARQUES, Marina Marcelino. **Estratégias para a produção de eletrodos modificados com filme mesoporoso de cobre para determinação de nitrato**. 2021. Dissertação (Mestrado do Química-Ciências e Tecnologia da Sustentabilidade) - Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2021.

MATIAS, Ana Elisa Barreto *et al.* **Desenvolvimento e caracterização de sensores quimicamente modificados para análise de sulfeto**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

MOHARRAM, Youssef Ibrahim; EL-HALLAG, Ibrahim Shibl; SELIM, Sameh Mahmoud. Quantitative evaluation of generic glyphosate using carbon paste electrode electrochemically modified with copper ions. **Russian Journal of Electrochemistry**, New York, v. 57, p. 644-653, 2021.

OLIVEIRA, Tássia Regina de; FONSECA, Wilson Tiago; SETTI, Grazielle de Oliveira; FARIA, Ronaldo Censi. Fast and flexible strategy to produce electrochemical paper-based analytical devices using a craft cutter printer to create wax barrier and screen-printed electrodes. **Talanta**, London, v. 195, p. 480-489, 2019.

OLIVEIRA, Thamires Sá de. **Avaliação de risco agudo em peixes frente ao uso de produtos a base de Glifosato utilizando a ferramenta Pesticide in Water Calculator (PWC) para estimativa de exposição em um cenário brasileiro**. 2020. Dissertação (Mestrado em Sanidade, Segurança Alimentar e Ambiental no Agronegócio) – Programa de Pós-Graduação, Instituto Biológico, São Paulo, 2020.

PACHECO, Wagner Felipe *et al.* Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PEREIRA, Daniel Francisco. **Desenvolvimento de eletrodos impressos em papel a partir de tinta de grafite modificada com magnetita para a determinação de vitaminas.** 2022. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

PEREIRA, Jian Felipe da Silva. **Melhora da performance eletroquímica de folhas de grafite:** Ativação eletroquímica versus ativação por plasma. 2019. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2496>

PIROVANI, Layara Lima; PAES JUNIOR, Herval Ramos. Preparação e caracterização de filmes de óxido de estanho dopados com flúor para aplicação como óxido condutor transparente. *In: CONGRESSO FLUMINENSE DE PÓS-GRADUAÇÃO-CONPG.* 2017. **Anais [...].** Niterói: CONPG, 2017.

POORAHONG, Sujittra; THAMMAKHET, Chongdee; THAVARUNGKUL, Panote; KANATHARANA, Proespichaya. One-step preparation of porous copper nanowires electrode for highly sensitive and stable amperometric detection of glyphosate. **Chemical papers**, London, v. 69, p. 385-394, 2015.

PAIXÃO, Thiago Regis Longo Cesar da. **Utilização de eletrodos de Cu e Au em eletroanalítica: detecção amperométrica de etanol em ar exalado e outras aplicações.** 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

QUEIROZ, Jorge Leandro Aquino de. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos miniaturizados para o monitoramento de espécies de relevância ambiental.** 2022. 104f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

RODOLFO JR., Antonio; MEI, Lúcia Helena I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, p. 263-275, 2007.

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Cobre. **Química nova na escola**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

SANTANA, Péricles Lopes *et al.* Análise comparativa entre o grau de molhabilidade dos polímeros reciclados PVC e PET tratados por imersão ou deposição de filmes orgânicos em plasmas fluorados. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Campinas, v. 37, n. 3, p. 120-128, set./dez., 2018.

SANTANA, Romeu Jesus. **Desenvolvimento de filme fino de a-Si: H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas.** 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

SETZNAGL, Sarah. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivo eletroquímico baseado em nanopartículas de cobre suportadas sobre grafeno para detecção do herbicida glifosato.** 2018. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2018.

SILVA, Luciana A; VICTORA, Mauricio M.; LOPESA, Wilson Araujo; CUNHA, Silvio. Cobre: produção industrial e aplicações. **Química Nova**, São Paulo v. 42, n. 10, p. 1154-1161, 2019.

SILVA, Tiago Augusto da. **Desenvolvimento e caracterização de sensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono alinhados com DNA para a detecção de bisfenol A**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-28112013-114944/>. Acesso em: 18 jul. 2024.

SKOOG, Douglas A.; WEST, D. M; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

SOUSA, Marina; SOARES, Olivério. **Pulverização catódica: Notas introdutórias**. Faculdade de Ciências do Porto, Centro de Física da Universidade do Porto – INIC, v.13, p 123-128, 1990.

SOUZA, Maria de Fátima Brito. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química nova**, São Paulo v. 20, p. 191-195, 1997.

SOUZA, Pedro Henrique Moreno de. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas**. 2011. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SILVA, Marcelo de Assumpção Pereira da. **Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica**. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-06062007-191316/>.

SILVA, Camila Cristina da et al. **Estudo do efeito do pré-tratamento ácido em eletrodos de folha de grafite pirolisadas na detecção de catecol e resorcinol**. 2024. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2024. Disponível em: <http://bdtd.uftm.edu.br/handle/123456789/1802>

SQUISSATO, André Luiz. **Eletrodos impressos descartáveis: aplicações em amostras ambientais, alimentícias e combustíveis**. 2019. 183 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2223>.

TONI, Luís R. M.; SANTANA, Henrique de; ZAIA, Dimas A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 829-833, 2006.

TRAN, Hai D.; LE, Anh HQ; TRAN, Uyen PN. Preparation of Electrode Material Based to Bismuth Oxide-Attached Multiwalled Carbon Nanotubes for Lead (II) Ion Determination. **Journal of Nanomaterials**,[S.l.], v. 2021, p. 1-12, 2021.

VARGAS, Luana; HARTMANN, Marília Teresinha. Avaliação Da Toxicidade De Glifosato Para Duas Espécies De Anfíbios Anuros Brasileiras. **Jornada de Iniciação Científica e Tecnológica**, [S.l.], v. 1, n. 7, 2017.

VIEIRA, Paulo Victor Coutinho. **Deposição e caracterização de filmes de óxidos de cobre por spray pirólise**. 2014. Dissertação (Mestrado de Pós-graduação em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

VIRGILIO SIERRA, Edgar; ALEJANDRO MÉNDEZ, Manuel; MANUEL SARRIA, Víctor; TERESA CORTÉS, María. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. **Química Nova**, São Paulo v. 31, p. 220-226, 2008.

VANYSEK, Petr. **Electrochemical series**. CRC handbook of chemistry and physics, v. 8, p. 8-33, 2000.