



2

UNIVERSIDADE CEUMA - UNICEUMA

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO

4

COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM MEIO AMBIENTE

6

Ana Márcia Rabelo Vieira Mendes

8

Sílica modificada com azul de meldola e nanopartículas de Sm_2O_3

como sensor eletroquímico de agrotóxicos

10

12

Orientador: Dr. Paulo Cesar Mendes Villis

Coorientadora: Dra. Maria Raimunda Chagas Silva

14

16

18

20

São Luís/MA

2021

22 RESUMO

O material cerâmico, denominado **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** (área superficial
24 $235 \pm 10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), obtido pelo processo sol-gel e imobilizado por adsorção em corante
catiônico Meldola Azul (MB) tem o objetivo de desenvolver sensores eletroquímicos
26 na detecção de pesticidas. A textura macroscópica/microscópica, a estrutura molecular
/ cristalina e as propriedades físico-químicas de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** foram
28 caracterizadas por técnicas espectroscópicas, térmicas e eletroquímicas, tais como:
espectroscopia na região do infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR) e as
30 propriedades eletroquímicas por Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria de Pulso
Diferencial (VPD). O VPD apresentou os melhores resultados e a resposta linear ao
32 Glifosato na faixa de concentração de I_{ap} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) de 0,99 - 7,94 ($\mu\text{mol L}^{-1}$; $R^2 =$
0,9963; $n = 8$). Os valores calculados para o limite de detecção ($LD = 3\sigma/\text{declive}$) e o
34 limite de quantificação ($LQ = 10\sigma/\text{declive}$) foram de 0,051 e 0,169 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (50,84 e
169,47 nmol L^{-1} , respectivamente). **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** foi utilizado com
36 potencial promissor para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, utilizando
eletrodos de trabalho de pasta de carbono para detecção de Glifosato.

38 **Palavras-chave:** nanomaterial; sensor; nanopartículas de óxido de samário; azul de
meldola; glifosato

40

42

44

46

48 **Capítulo I: Artigo a ser submetido ao Journal Applied Electrochemistry ISSN**
0021-891X.

50

52 **MELDOLA BLUE MODIFIED SILICA AND Sm₂O₃ NANOPARTICLES**
AS AN ELECTROCHEMICAL PESTICIDE SENSOR

54 **Ana Márcia Rabelo Vieira Mendes¹, Rodrigo Vieira Blasques², Maria Alessandra**
Azevedo Pereira¹, Bianca Martins Nascimento¹, Thiago da Cruz Canevari³, Leliz
Ticona Arenas⁴, María Isabel Pividori⁵, Wolia Costa Gomes¹, Maria Raimunda
Chagas Silva¹ e Paulo Cesar Mendes Villis^{1*}

58 ¹ *Electrochemistry and Biotechnology Laboratory – EBL, University of CEUMA - UNICEUMA,*
65.065-470, São Luís, MA, Brazil

60 ² *Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Federal*
University of Rio de Janeiro (UFRJ), 21.941-450, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

62 ³ *Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, Higienópolis, São Paulo, SP, Brazil*

64 ⁴ *Laboratory of Solids and Surfaces, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul –*
UFRGS, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

⁵ *Grup de Sensors i Biosensors, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain*

Abstract

66 The ceramic material, called **SiO₂/NPs_{Sm₂O₃}/C-graphite/MB** (specific surface area
 235 ±10 m²g⁻¹), obtained by the sol-gel process and immobilized by adsorption in
 68 Meldola Blue cationic dye (MB) has the objective of developing electrochemical
 sensors in the detection of pesticides. The macroscopic/microscopic texture, the
 70 molecular/crystalline structure and the physical-chemical properties of
SiO₂/NPs_{Sm₂O₃}/C-graphite/MB were characterized by spectroscopic, thermal and
 72 electrochemical techniques, such as: spectroscopy in the infrared region with Fourier
 transformation (FT-IR) and the electrochemical properties by Cyclic Voltammetry
 74 (CV) and Differential Pulse Voltammetry (VPD). VPD showed the best results and the
 linear response to Glyphosate in the concentration range from I_{ap} (μA.cm⁻²) of 0.99 -
 76 7.94 (μmol L⁻¹; R² = 0.9963; n = 8). The calculated values for the detection limit (LD
 = 3σ / slope) and the quantification limit (LQ = 10σ/slope) were of 0.051 and 0.169
 78 μmol L⁻¹ (50.84 and 169.47 nmol L⁻¹, respectively). **SiO₂/NPs_{Sm₂O₃}/C-graphite/MB**
 was used with promising potential for the development of electrochemical sensors,
 80 using working electrodes paste carbon for the detection of Glyphosate.

82 **Keywords:** ceramic material; samarium oxide nanoparticles; sensor; Meldole Blue;
 pesticide

84 ***Correspondence:** Electrochemistry and Biotechnology Laboratory (EBL), University of CEUMA
 (UNICEUMA), 65.065-470, São Luís, MA, Brazil. Telephone/Fax: +55 98 3214-4127.

E-mail address: paulo.villis@ceuma.br (P. C. M. Villis).

86 1. INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos de uma maneira geral têm beneficiado a agricultura com a proposta
88 de aumentar a produtividade e a qualidade dos produtos ou até mesmo, no intuito de
reduzir o trabalho e a energia despendida no processo produtivo [1]. De fato, estes
90 objetivos foram alcançados, principalmente nas últimas décadas, com o
desenvolvimento da agricultura no País. No entanto, o uso indiscriminado de
92 agrotóxicos, sem um estudo mais criterioso, tem causado impactos ocupacionais e
ambientais assim como um comprometimento cada vez maior da qualidade
94 ambiental e da vida das populações [2, 3].

Em virtude disso, a análise eletroquímica, é descrita como uma alternativa para a
96 análise de agrotóxicos e seus subprodutos, tendo como atrativos a velocidade, a
sensibilidade e o baixo custo operacional, quando comparado com outras
98 metodologias analíticas, tais como, as técnicas cromatográficas [4, 5].

Os primeiros compostos utilizados como agrotóxicos eram substâncias tóxicas de
100 origem natural, tais como o piretro e a nicotina, além de espécies inorgânicas
contendo mercúrio, enxofre ou cobre. Graças ao avanço tecnológico, novos
102 compostos foram desenvolvidos atualmente, os mais usados são os das classes dos
organofosforados e organoclorados, que compreendem uma grande variedade de
104 compostos químicos com diferentes grupos funcionais e com diferentes modos de
ação, biotransformação e eliminação. Os agrotóxicos geralmente são tóxicos e
106 causam problemas de poluição ambiental e a saúde do manipulador [4].

O Glifosato (GF) (Figura 1) pertence ao grupo químico das glicinas substituídas
108 N(fosfometil)glicina, cuja fórmula molecular é $C_3H_8NO_5P$. É classificado como um
agrotóxico organofosforado, mais especificamente, um fosfonato. É um produto
110 muito conhecido e aceito no mercado, largamente utilizado devido a sua capacidade
de remover as ervas daninhas antes do plantio propriamente dito, assim como se
112 tornou prática frequente seu uso no controle de ervas daninha em pastagens,
canteiros e jardins nas cidades [2].

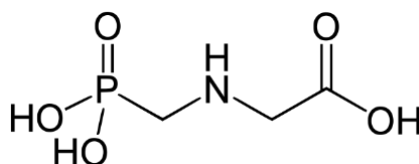


Figura 1. Estrutura molecular do Glifosato (GF)

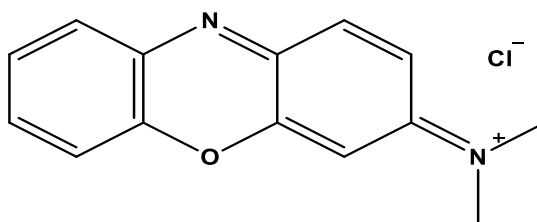
O Glifosato é classificado como herbicida de uso agrícola, de toxicidade I, pouco tóxico, faz parte do mercado mundial de agrotóxicos. Apresenta baixa toxicidade para mamíferos, peixes e pássaros, mostrando não haver bioacumulação nos alimentos e ser biodegradado em produtos naturais, tem baixa permanência no ambiente, pois se degrada rapidamente, sobretudo no meio aquático. Recentemente, Muñoz et al. mostraram que o glifosato tem efeitos na saúde humana, principalmente como um desregulador endócrino (EDC) e sua capacidade cancerígena [6]. Contudo, vale ressaltar que mesmo não tendo alta persistência ativa no ambiente, suas composições são tóxicas para alguns tipos de peixes e outros organismos aquáticos [7] e que é um agrotóxico não eletroativo e de difícil detecção com métodos eletroquímicos convencionais. Atualmente os métodos mais utilizados de detecção são a cromatografia (HPLC), cromatografia gasosa e a eletroforese capilar [8].

Neste contexto, a síntese de um material em escala nanométrica e o uso em eletrodos cerâmicos a base de sílica tem despertado grande interesse nos últimos anos em decorrência das suas propriedades químicas e físicas incomuns, tais como alta área superficial, porosidade controlada e resistência mecânica. Estas propriedades químicas e físicas são importantes para conseguir um melhor sensor eletroquímico [1, 9–12].

Enquanto materiais nanoestruturados têm atraído muita atenção aos pesquisadores, o potencial destes materiais ativados por íons samários não foram totalmente explorados. As terras raras (RE) são íons dopantes populares, não apenas devido as suas propriedades espectroscópicas interessantes, mas também devido a sua potencial aplicação no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos, tais como amplificadores de fibra, lasers, até lasers de conversão e fósforos [13–20], já os corantes catiônicos, como o Azul de Meldola (MB), adsorvidos na superfície de um eletrodo, ajudando na eletro-oxidação de determinados analitos, aumentando a velocidade de reação [21].

O azul de Meldola (8-dimetilamino-2,3-benzofenoxzina), abreviado como MB ou AM, é um corante pertencente à família das feroxazinas, cujo potencial formal é de -175 mV vs. ECS (eletrodo de referência calomelano saturado) em pH = 7, de massa molar 310,78 g/mol, foi sintetizado originalmente pelo pesquisador Raphael Meldola

em 1879 [22]. Ele é um mediador redox de fenoxazina contendo o grupo naftalina
 148 [22, 23]. Sua forma oxidada, que possui coloração azul, é facilmente reduzida à
 forma incolor, chamada de azul de leucometileno. Em sua estrutura, pode-se verificar
 150 um benzeno fundido a uma fenoxazina na posição angular e um substituinte
 dimetilamino (região catiônica da molécula). A Figura 2 apresenta a estrutura
 152 molecular do corante Azul de Meldola.



154 **Figura 2.** Estrutura molecular do corante catiônico MB

Certos corantes orgânicos, como o MB [24], quando fixados a superfície de um
 156 eletrodo, devido ao seu baixo potencial formal, têm sido utilizados como mediador
 de transferência de elétrons, permitindo a eletro-oxidação de determinados analitos,
 158 com isso aumentando a velocidade de reação permitindo a transferência de elétrons
 na superfície eletródica em um processo redox [25].

160 O MB é utilizado como corante na fabricação de tintas, papéis e em indústrias
 têxteis. Além disso, considerando o campo de desenvolvimento de sensores e
 162 biossensores, o MB também é vastamente aplicado como componente para detecção
 de moléculas de interesse, como por exemplo, glicose, piruvato, NO, glutamato,
 164 etanol e NADH [26]. Como exemplo, pode-se citar o estudo que mostrou a
 modificação da superfície de um compósito cerâmico-carbono condutor, composto
 166 por SiO₂/TiO₂/grafite, com o objetivo de imobilizar as espécies Sb₂O₅ em sua
 superfície, utilizando para adsorção o corante catiônico eletroativo (azul de meldola)
 168 e construção de um eletrodo cerâmico de carbono para imobilização em sua
 superfície [27–29].

170 O trabalho investiga o novo nanomaterial cerâmico denominado **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-**
grafite/MB como potencial promissor para o desenvolvimento de sensores
 172 eletroquímicos, através da construção de eletrodos de pasta de carbono, utilizando-o
 para a detecção de agrotóxicos, como o Glifosato.

174 2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes, Química e Soluções

176 Os sais do íon metálico e as nanopartículas do óxido de samário (NPsSm_2O_3), assim
 como os demais reagentes para os experimentos e ensaios foram de pureza analítica e
 178 adquiridos comercialmente: ortossilicato de tetraetila (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%);
 nanopartículas de óxido de samário (III) (Sigma-Aldrich, 99% $\leq$ 100 nm); grafite em
 180 pó (Sigma-Aldrich, 99,99%) e azul de meldola (Merck, 99%).

Os solventes utilizados foram o etanol absoluto (Sigma-Aldrich, 99,9%), metanol
 182 absoluto (Sigma-Aldrich, 99,9%) e o HCl (Merck, 37%). A solução tampão fosfato-
 salino (PBS, pH $7,3 \pm 0,1$) foi preparada pela combinação de KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$,
 184 Na_2HPO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Assim como, a de
 Ferrocianeto de potássio $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e, cada concentração da solução tampão era
 186 M/15 ($M = \text{mol L}^{-1}$). Os valores de pH das soluções resultantes foram determinados
 usando um medidor de pH e ajustados em conformidade. Todas as soluções aquosas
 188 foram preparadas com água ultrapura, obtida de um sistema Milli Q Plus (Millipore).

2.2 Instrumentação

190 O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado para calcular as áreas de
 superfície específicas (S_{BET}), e o método BJH foi empregado para estudar a
 192 distribuição de poros de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** . As amostras foram
 previamente desgaseificadas a 120°C sob vácuo, durante 12 h em um instrumento
 194 Tristar Kr 3020 Micromeritics, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
 (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

196 A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi
 realizada na forma sólida em pastilhas de KBr (2,0 a 3,0 mg do composto para cada
 198 100,0 mg de KBr), em um Espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21, com 4 cm^{-1}
 de resolução e 50 varreduras acumulativas, da Universidade Federal do Maranhão
 200 (UFMA), São Luís, MA, Brasil.

Difração de raios-X em pó (DRX) foi realizada via método por pó com radiação
 202 $\text{CuK}\alpha$ (tubo selado) em um difratômetro automático de pó da marca Rigaku Denki de

geometria $\theta - 2\theta$ com detector de cintilação, do Instituto Federal do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

As morfologias do **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios-X (EDS) Bruker X-Flash 4300, com detector silicone drift, janela ultrafina de 40 mm². As amostras foram montadas sobre uma porta amostra de alumínio, utilizando-se fota de carbono duplas face, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

Os resultados da Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN ²⁹Si), em estado sólido, foram obtidos a temperatura ambiente em um aparelho Espectrômetro Bruker AC 300P, operando em 59,6 MHz para ²⁹Si, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo, SP, Brasil.

O estudo de comportamento térmico foi realizado por análise termogravimétrica em um analisador térmico simultâneo *Jupiter* (Modelo STA 449 F3), executado através do *Software Proteus* , onde 26 mg de amostra foi avaliada em cadinhos de alumina tarados anteriormente. As condições de análise foram: Temperatura inicial 24,5 °C, temperatura final 1298,5 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹; Nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹. As curvas foram avaliadas no software TA 60 (Shimadzu - Japão), da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil.

As medições eletroquímicas foram realizadas num potenciostato-galvonostato *Autolab* Tipo PGSTAT101, da marca Methrom com software *Nova 2.1* para coleta e análise de dados, da Universidade CEUMA – UNICEUMA, São Luís, MA, Brasil. Todos os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho de pasta de carbono (ET) , eletrodo de referência Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) e contra-eletrodo de platina (Pt). Um medidor de pH *Metrohm* (modelo 827) foi usado para pH medição.

2.3. Preparação do sensor

2.3.1. Síntese do material SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite via método Sol-Gel

A superfície da sílica gel (SiO₂) foi modificada com nanopartículas de óxido de samário, conforme a metodologia descrita por Blasques et al. [30]. A preparação de

SiO₂/NPsSm₂O₃ foi realizado pelo método Sol-gel. Este procedimento, já foi testado em experimentos preliminares e suas etapas são descritas: adicionou-se 0,6 ml de ácido clorídrico concentrado em 68 ml de uma solução de TEOS dissolvida em uma mistura de 68 ml de etanol absoluto e 5,0 ml de água deionizada. Esta mistura foi mantida sob refluxo por 2h a 60°C. O procedimento visa a pré-hidrólise do TEOS, cuja cinética de reação com água aciculada é bastante lenta. Após esta etapa, 26,0 ml de NPsSm₂O₃/ETOH (1:4) e 0,6 ml de ácido clorídrico concentrado foram adicionados a mistura e em seguida, agitada por mais 20 min para homogeneização. Finalmente, 3,0 g de carbono grafite (C-grafite) foram adicionados à mistura e agitados por mais 25 min em temperatura ambiente, formando um material no estado gel. Posteriormente, o material gelatinoso foi levado a um banho ultrassônico por 12 h para acelerar o processo de gelificação, impedindo a precipitação das partículas do C-grafite. Após gelatinização, o material foi deixado em repouso a 45 °C por 5 (cinco) dias até a completa evaporação do solvente. O xerogel sintetizado foi moído e o pó foi inicialmente lavado com EtOH/H₂O (1:1) em um aparelho Soxhlet por 2 h e depois seco sob vácuo (10⁻³ Torr) para remover os resíduos de solventes, conforme a Figura 3A.

2.3.2. Síntese do material SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB por adsorção

Adicionou-se 1,0 g do SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite em 50,0 ml de uma solução aquosa de MB de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e deixou-se sob agitação por 2 h para a homogeneização. Em seguida, lavou-se o material com água deionizada e etanol (1:1) para remoção do excesso de material não adsorvido e seco em temperatura ambiente por 48 h. O material foi denominado de SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB, conforme a Figura 3B.

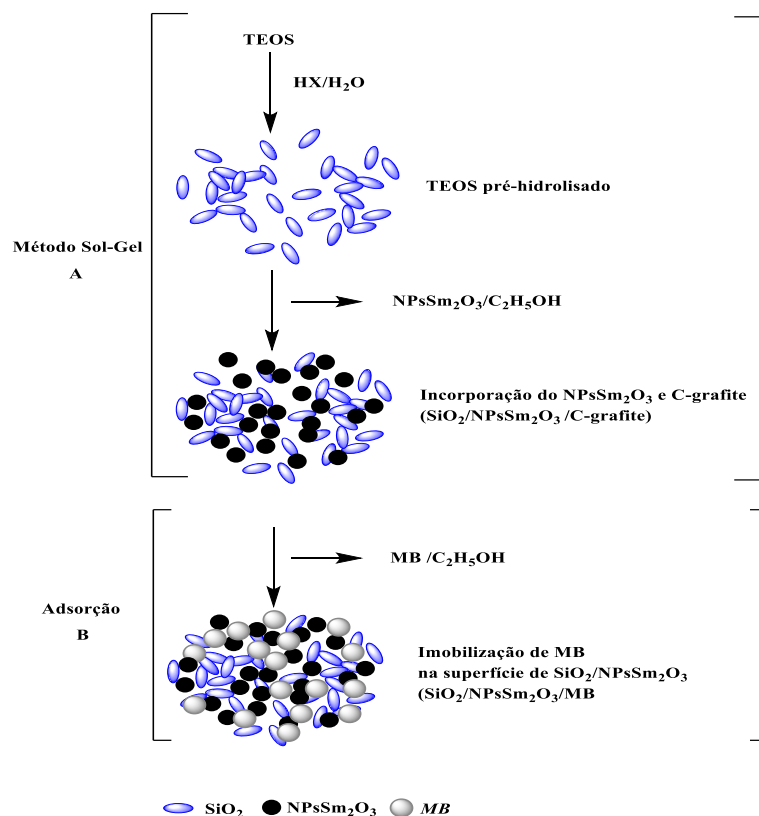


Figura 3. (A) Preparação do nanomaterial cerâmico pelo método Sol-gel e (B) por adsorção

A Figura 4 mostra a estrutura idealizada da adsorção do MB no $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$.

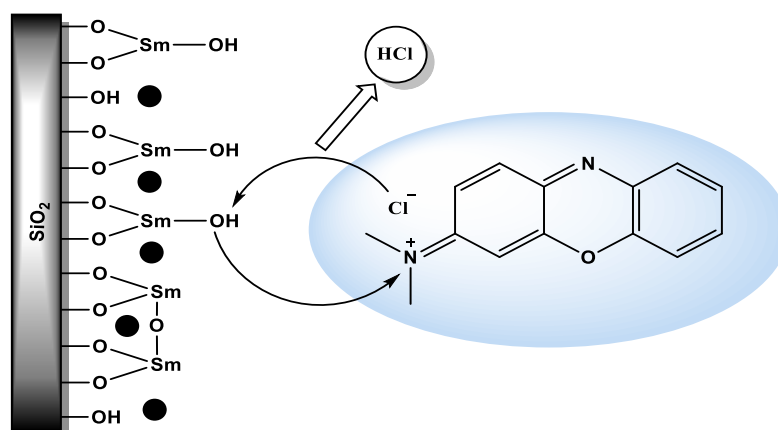


Figura 4. Representação da estrutura idealizada do material $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$

2.3.3. Estudos Eletroquímicos

O estudo do comportamento eletroquímico de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$ como sensor na detecção de Glifosato foi utilizada a técnica de Voltametria Cíclica (VC) e

a Voltametria de Pulso Diferencial (PDV), com ou sem a presença de solução aquosa de glifosato.

As medições de Voltametria Cíclica de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** foram registradas em 20,0 ml de solução tampão salino de fosfato (PBS; pH ~7,3) utilizada como eletrólito e em presença de 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] / K₄[Fe(CN)₆] e velocidade de varredura (v) de 50 mV s⁻¹ e o potencial de varredura de -0,3 a 0,6 V vs. Ag/AgCl para o ET contendo C-grafite.

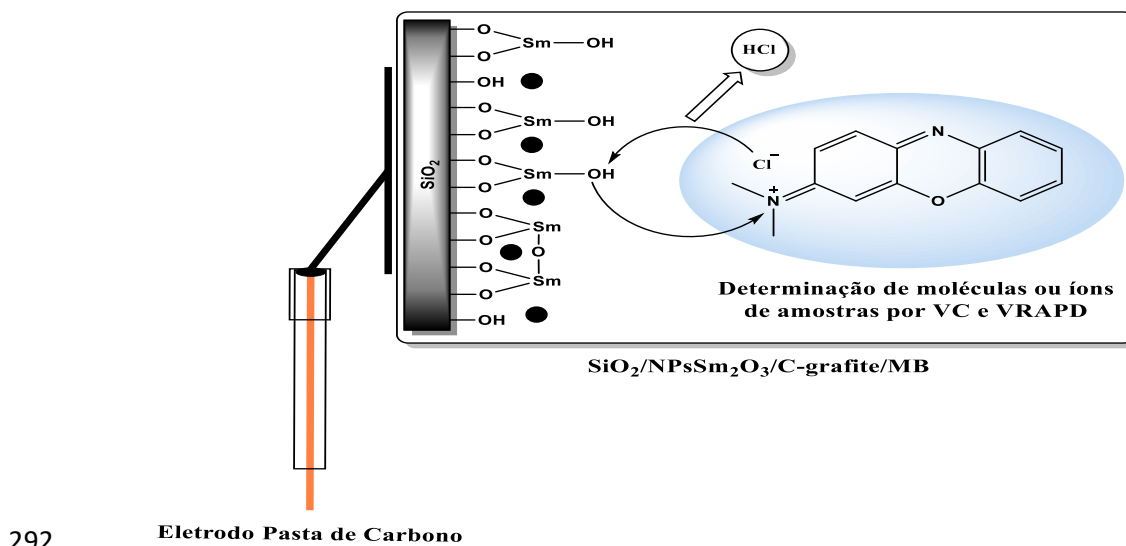
Para CV e a otimização dos parâmetros de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** na presença de solução de glifosato, foram utilizados como eletrólito suporte, 20,0 ml de solução tampão fosfato salino (PBS) a 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,3± 0,1) e concentração de glifosato de 1,0 µmol.L⁻¹. O glifosato foi diluído na solução de PBS e a resposta eletroquímica da Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) foi analisada com concentrações de solução glifosato (10⁻³ mol.L⁻¹) entre 0,99 e 7,94 (µmol.L⁻¹), a pH 7,3± 0,1 e velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹.

A faixa de potencial aplicada para DPV foi entre 0,00 e -0,16 V, com taxa de varredura de 50 mV s⁻¹. Nos voltamogramas DPV, a linearidade nas amostras foi verificada em concentrações que variam de 0,99 – 7,94 µmol L⁻¹ para uma solução de glifosato (10⁻³ mol L⁻¹), analisando cada concentração em triplicata.

3.7.1 Preparação do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi preparado a partir de uma pasta com 80% de C-grafite e 20% de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** na presença de 2 gotas (0,1 mL) de óleo mineral (Nujol). Macerou a mistura em um gral e após a homogeneização, adicionou-se álcool para fixar a pasta de carbono. Pressionando a pasta de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** em forma de disco (3,0 mm), colocando-a num tubo de politetrafluoretileno, conforme a Figura 5.

O eletrodo de trabalho de pasta de carbono preparado de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** está apresentado na Figura 5.



292

294

Figura 5. Representação da montagem do elétrodo de trabalho (elétrodo pasta de carbono), contendo o **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

296

3.1 Caracterização do material

298

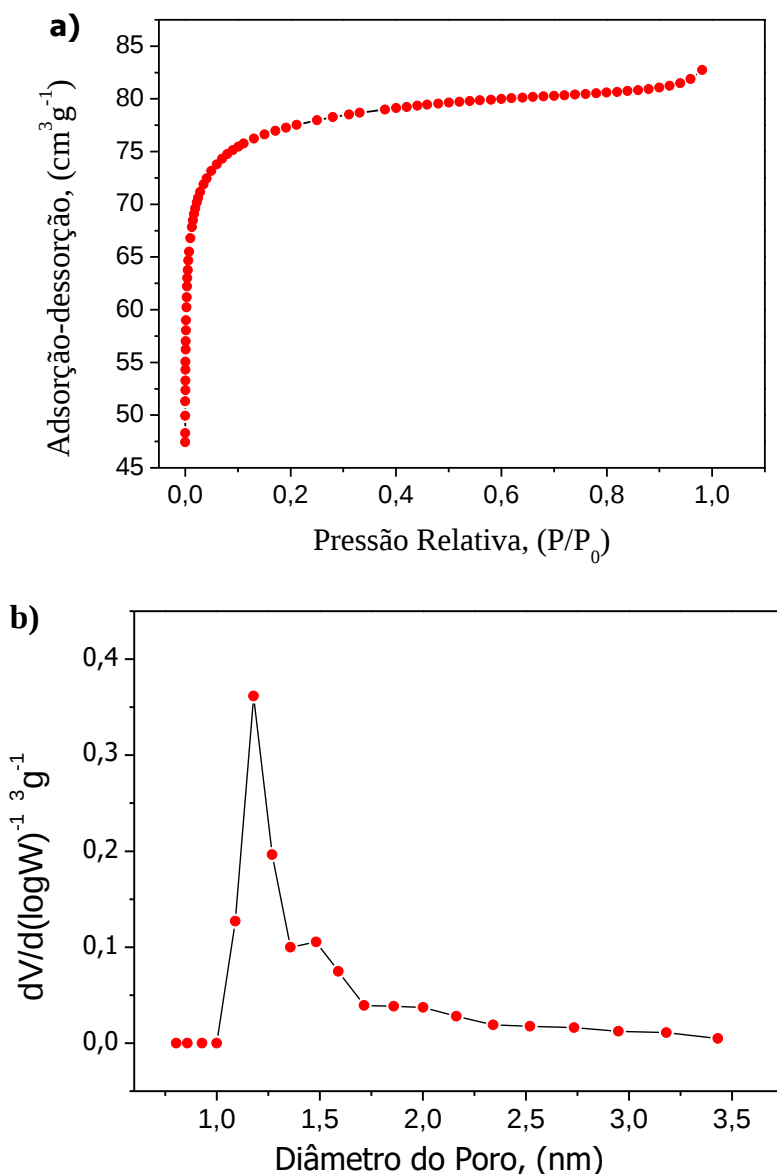
300

302

304

306

Foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ com o objetivo de estudar as diferenças de texturas (área superficial, diâmetro e volume de poros) de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**. A Figura 5 (a) mostra a adsorção-dessorção isotérmicas de N₂ e a Figura 5 (b) o gráfico da distribuição do tamanho de poro para **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**. De acordo com a Figura 5 (a), o material exibiu isotema do tipo I com caraterística marcante no formato côncavo sobre o eixo P/Po [17]. A distribuição heterogênea dos poros foi confirmada pelo resultado mostrado na Figura 5 (b), onde o material apresenta tamanho médio de poros menor que 4 nm e volume de poros de $0.040 \pm 0.001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A característica de material microporoso deve-se ao tratamento ácido e a imobilização da MB que mostram estreita distribuição de diâmetro de poros [31, 32].



308

310 **Figura 5.** (a) Isotermas de adsorção e dessorção de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** e em (b) Curva de
 312 distribuição de tamanho de poros das amostras de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**

312 3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Uma das técnicas mais importante para caracterização de materiais é a
 314 espectroscopia FT-IR. Na Figura 6 são mostrados os espectros de FT-IR do
 composto (a) **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite**, (b) **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**. O
 316 espectro FT-IR de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** mostrou um pico característico de
 uma vibração de alongamento de O-H na faixa de 3000 a 3400 cm⁻¹, que é
 318 característico da estrutura sílica gel devido aos grupos silanóis e a água remanescente
 adsorvida durante a síntese do material e mostrou vibrações de deformação axial do
 320 hidrogênio ligado ao oxigênio de C-O em 3672 cm⁻¹ e em 2356 cm⁻¹, mostrou um

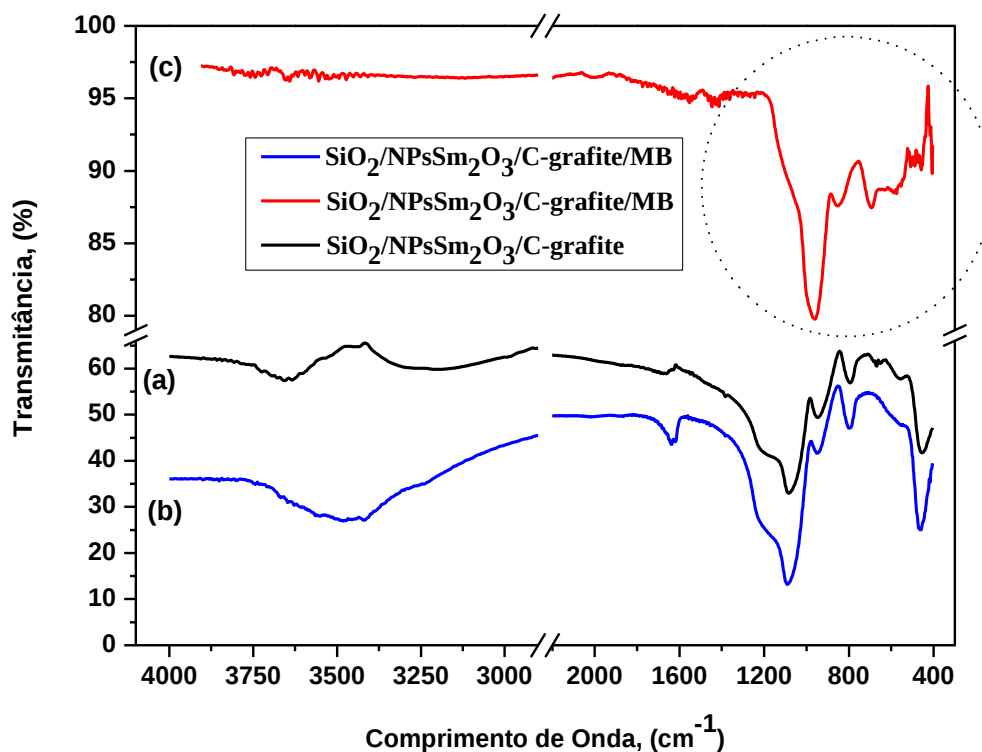
pico característico do monóxido de carbono formado através da interação dos átomos das moléculas reagentes.

A banda vibracional observada na região de 1100 a 1200 cm^{-1} corresponde aos estiramentos dos grupos siloxanos $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. Na região de 452,0 cm^{-1} foi observado uma banda vibracional que é característico da ligação δ (Si-O-Si), assim como em 802 cm^{-1} um pico do ν_{s} (Si-H) indicado a presença de grupos silanóis (Si-OH).

Na região do espectro entre 1650 e 3448 cm^{-1} foram observados bandas características das vibrações angulares das moléculas de água (H_2O), assim como na banda de 952 cm^{-1} foi observada uma banda de absorção para $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3$, devido à formação da ligação Si-O-Sm na interface das partículas de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3$ [32–34].

Para o espectro FT-IR de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** foi observado vibrações características do N-H na banda 3400 cm^{-1} e de alongamento do C-H a 2925 cm^{-1} . Observado também nas faixas entre 1496 cm^{-1} e 1334 cm^{-1} vibrações características de alongamento do C = C e C-N, o que nos levar a inferir à forte interação entre NPsSm_2O_3 e MB.

No espectro FT-IR da banda Sm_2O_3 , foi mostrado em 680 cm^{-1} uma deformação para o Sm-O-H e em 1625 cm^{-1} um pico de flexão para a H_2O . Já o espectro FT-IR dos $\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{MB}$ mostra um pico característico em 1705 cm^{-1} e um pico mais fraco foi observada em 1220 cm^{-1} o que nos indica que são devido às vibrações do C = O e C-OH dos $\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{MB}$. Ainda sobre o espectro FT-IR de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** foi observado pico característico em 3450 cm^{-1} para vibrações de alongamento do O-H [11, 35]. Quando o MB foi incorporado nos NPsSm_2O_3 , as bandas de vibração de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** foram deslocadas. Portanto, as mudanças na banda de vibração confirmaram a interação entre o MB e os NPsSm_2O_3 [32, 33].



348

Figura 6. Espectros de FT-IR dos materiais (a) $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$ e, (b) $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite/MB}$ e em (c) o $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite/MB}$ em destaque

350

3.3 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 7 mostra o difratograma de Raios X obtido a partir de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite/MB}$, a fim de avaliar a dispersão de NPsSm_2O_3 na matriz de sílica. A

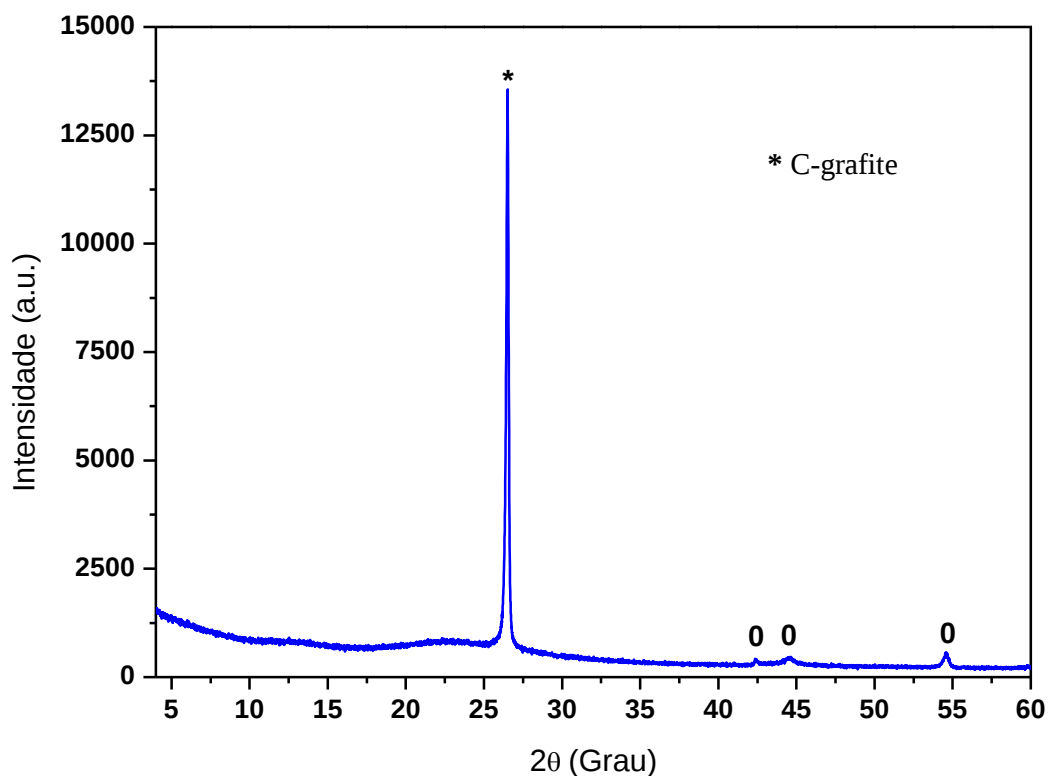
incorporação desse óxido na matriz SiO_2 visa aumentar a estabilidade e o número de sítios ácidos, melhorando o desempenho do material para aplicações eletroquímicas, onde o $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3$ atua como matriz suporte. Um pico intenso é observado no difratograma a $26,5^\circ$ (2Φ) de uma fase cristalina, indicando a presença de C-grafite [35]. Três picos estendidos são observados entre $42,3^\circ$ e $54,5^\circ$ (2Φ), indicando a presença de óxido de samário, que possui uma estrutura cristalina cúbica, sugerindo a presença de Sm^{3+} no nanomaterial cerâmico.

A ausência de picos bem definidos no difratograma de Raios X apresentado na Figura 10 indica que não há a presença de uma estrutura cristalina no material. Isso evidencia que o material é amorfo. Os pequenos picos indicados pelo símbolo (o) no difratograma indicam a presença de óxido de samário(III) orgânico (Sm-org) e inorgânico (Sm-inorg) na amostra [36, 37]. Entretanto, a pequena intensidade desses

362

364

366 picos se deve provavelmente à pequena quantidade de samário incorporada durante a
 síntese e ao fato que o óxido de samário presente se encontre na forma de
 368 nanopartículas.

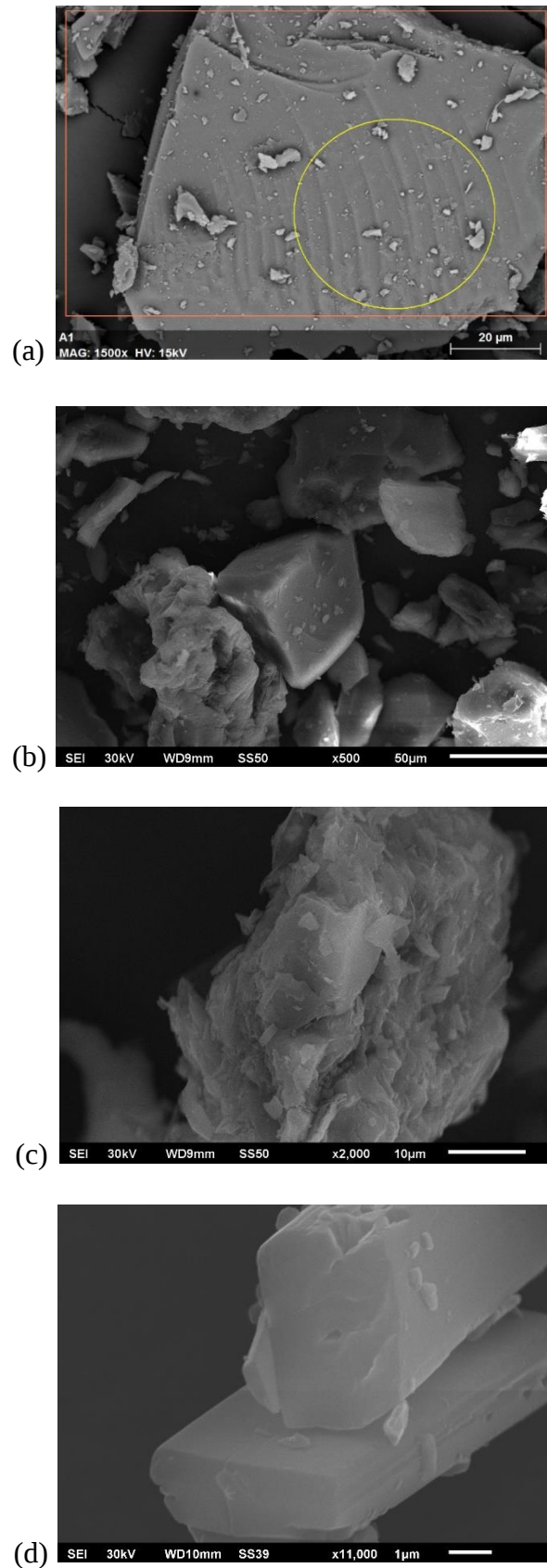


370 **Figura 7.** Difratogramas de Raios X em baixo grau para o **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**

3.4 Imagens MEV-EDS

372 As imagens obtidas de MEV da amostra de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite** e
SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB são apresentadas na Figura 8 (a-d). Observar-se
 374 diferenças na formação da microestrutura dos materiais. A amostra de
SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite é constituída por uma superfície rugosa compacta e a
 376 amostra de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** apresenta uma morfologia compacta com
 homogênea distribuição dos elementos constituintes, como comprovado pela sonda
 378 EDS.

380



382

384

386

Figura 8. Micrografias obtidas por MEV das amostras de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$ (a) 1500x; 20 μm , $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$, (b) 500x; 50 μm , (c) x2.000; 10 μm e (d) 11.000x; 1 μm .

No espectro de EDS realizado entre 0 e 10 Kev (Figura 9), foi observado a presença de Si, O e C, sem a formação de domínios micrométricos de MB, sílica ou NPsSm₂O₃.

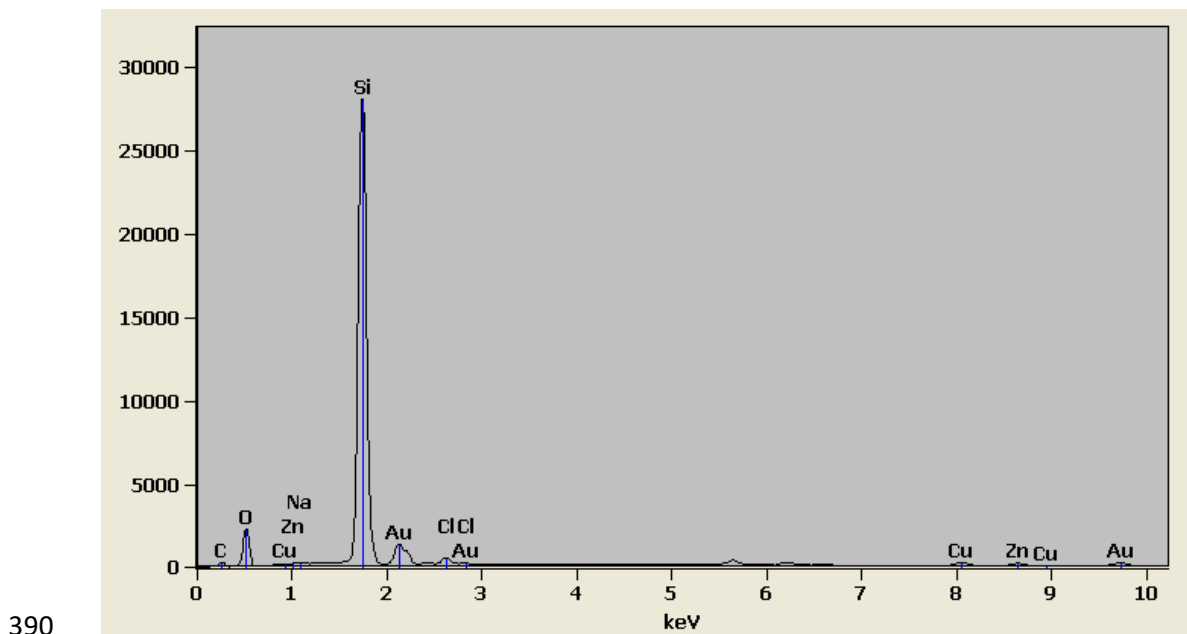


Figura 9. Espectro de EDS do material SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB

3.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ²⁹Si)

O espectro de RMN ²⁹Si de SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB é mostrado na Figura 10. Este espectro mostra uma região com dois picos grandes, centrado em cerca de -102 e -112 ppm, correspondendo a Q³ e Q⁴ e, também, a presença de picos relativos aos deslocamentos T³ em -66 ppm, indicando a hidrólise e a condensação incompleta. O pico T³ confirma a existência de átomos de carbono ligados ao silício, ou seja, CSi(OSi)₃.

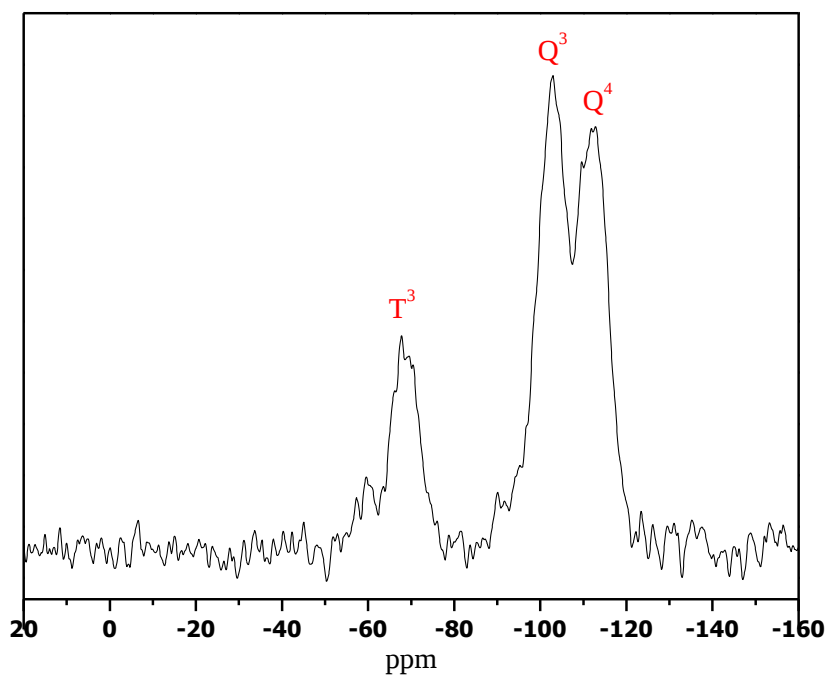


Figura 10. Espectro de RMN ^{29}Si de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$

3.6 Estudo do comportamento térmico

Os resultados de TGA-DTA do $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$ é mostrado na Figura 11.

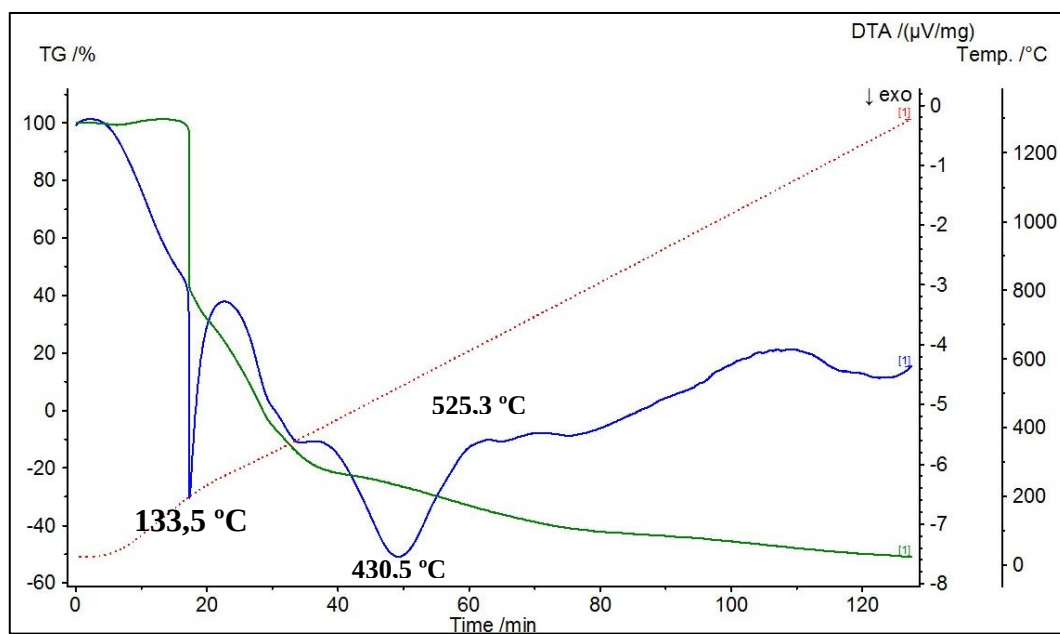


Figura 11. Análises Termogravimétricas de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$

406 A primeira perda de massa até 133,5 °C é atribuída a dessorção de água (cerca de
8,8%). No intervalo de 150 e 1200 °C, o material apresenta pouca perda de massa,
408 cerca de 14,5%, devido à desidroxilação do Grupos OH de óxidos [33]. Este
resultado é indicativo de que o material é termicamente estável, uma vez que
410 somente após 525,5 °C houve um significativo perda de peso em torno de 11,9 %,
devido às reações de combustão do carbono na presença de oxigênio [38], este fato
412 pode ser confirmado pelo DTA curva, que nesta mesma faixa de temperatura tem um
pico endotérmico a 430,5 °C com perda de calor de 0,11 $\mu\text{Vmg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

414 3.7. Estudos de Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial

3.7.1. Comportamento eletroquímico de $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$

416 Figura 12 (a), para o ET contendo $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$, Figura 12 (b) e para o
ET (sensor eletroquímico) $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$, Figura 12 (c). Na Figura
418 12 (c), observa-se corrente de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) referente ao par
redox da eletro-oxidação do mediador MB. Quando o mediador MB está ausente na
420 Figura 12 (b), nenhuma corrente de pico anódico e catódico são observados. Na
Figura 12 (b) é possível observar que $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$ apresenta uma
422 corrente anódica comparado com o eletrodo de C-grafite, sugerindo a presença de
 NPsSm_2O_3 , no nanomaterial cerâmico e a melhoria da resposta eletroquímica. Na
424 Figura 3(c) observa a melhora da resposta eletroanalíticas com $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$.

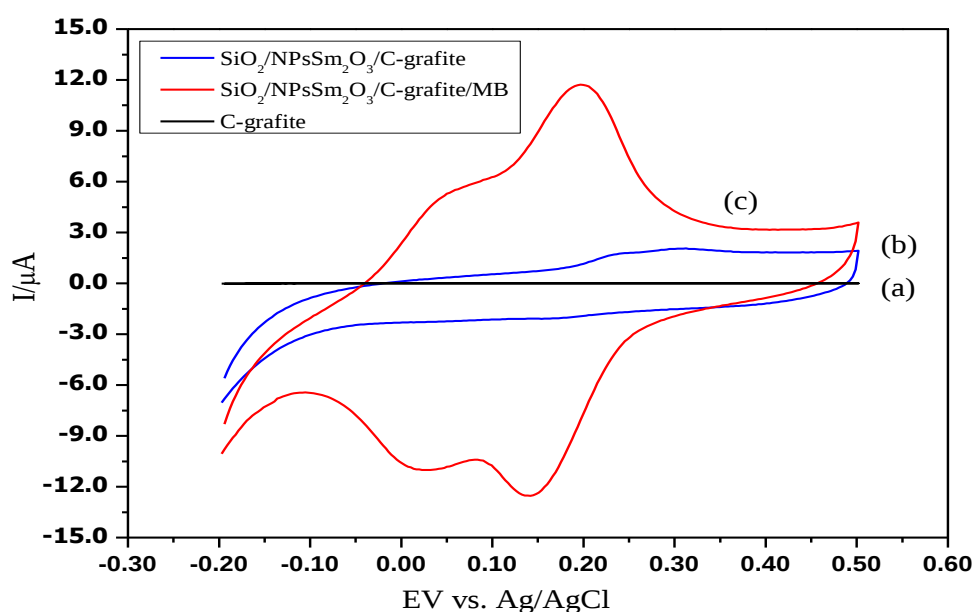


Figura 12. Voltamograma cíclico. (a) C-grafite, (b) $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$ e (c) $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$, $-0,3$ a $0,6$ V vs. Ag/AgCl e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

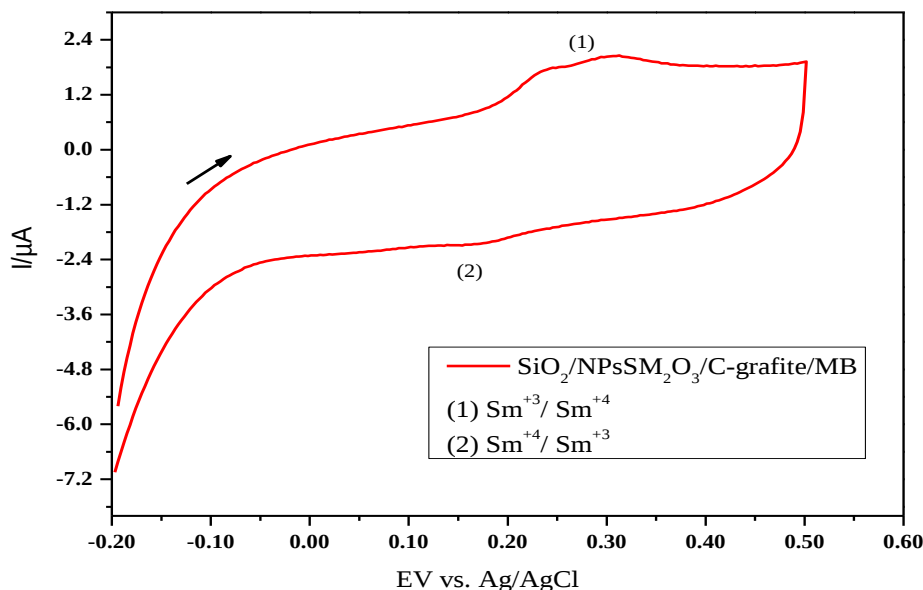
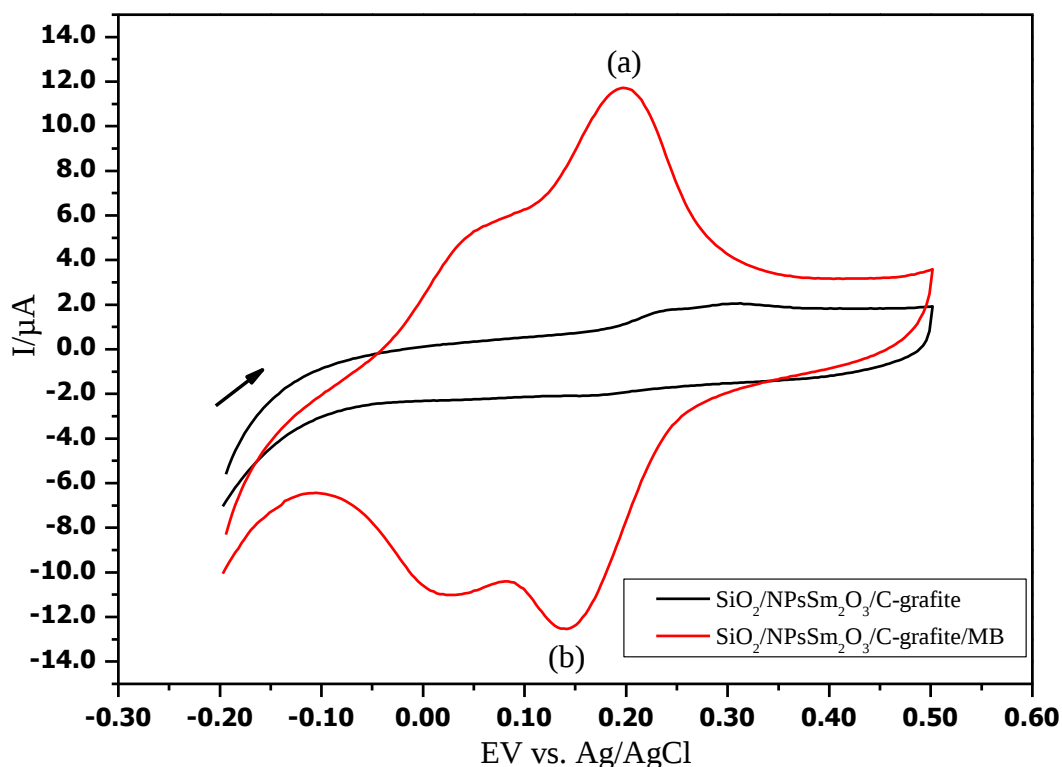


Figura 13. Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono contendo $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$. Faixa de varredura: $-0,3$ a $0,6$ V vs. Ag/AgCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$

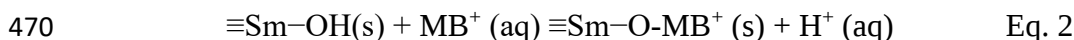
A variação de potencial (ΔV) apresentado na Figura 13 traz dados muito importante do material $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$. Os resultados mostram picos de oxidação dos íons samário (III) entre $0,22$ e $0,32$ V e de redução em potenciais entre $0,14$ e $0,18$ V vs. Ag/AgCl. Essa característica é vantajosa, pois a redução do potencial de oxidação e redução de um material empregado como eletrodo traz um ganho significativo na especificidade de reações de eletrocatalise, quando empregados com fins analíticos [39, 40]. Silveira et al. trabalhando com o óxido de cério, notaram uma redução de potenciais, em torno de valores de potenciais de oxidação $1,0$ V (P_{ox}) e redução $0,7$ V (P_{red}) [41, 42]. Isso favorece a determinação do analito de interesse, pois há menor probabilidade de se causar a oxidação de interferentes pelo fato de se trabalhar em menores potenciais.



444 **Figura 14.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono contendo materiais (a)
 446 NPsSm_2O_3 e (b) $\text{NPsSm}_2\text{O}_3\text{MB}$. Faixa de varredura: $-0,3$ a $0,6$ V vs. Ag/AgCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$

448 Na Figura 14 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos elétrodos
 $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$ e **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** , que correspondem aos
 450 estados do elétrodo antes e após a modificação com MB (a espécie eletroativa).
 Como observado na Figura 14, o **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** apresentou um par
 452 redox para o íon Sm^{+3} . Após a imobilização de MB, observou-se o deslocamento do
 par redox do Sm^{+3} para esquerda, com potencial de oxidação de $0,20$ V e de redução
 454 em $0,14$ V vs. Ag/AgCl, além do aumento da corrente capacitiva. Observa-se
 também um par redox bem definido entre $0,05$ V (oxidação) e $0,021$ V (redução),
 456 sinais que estão associados a reações de oxirredução do MB adsorvido na superfície
 de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** . Essas características são devidas o
 458 **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** apresentar uma elevada área superficial, facilitando
 assim, a transferência de elétrons pelo MB na superfície do eletrodo de trabalho. A
 460 ΔE para **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** antes e após a imobilização do MB pode
 estar relacionado com a diferença na estrutura porosa apresentada, uma vez que
 462 realizada adsorção, há uma diminuição do volume de poros e aumento da área
 eletroativa.

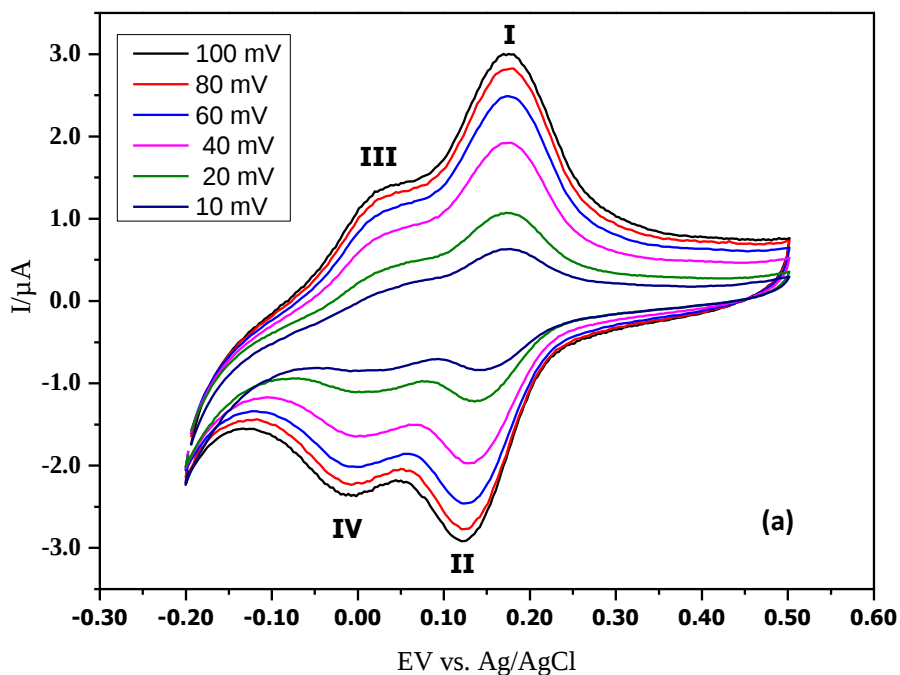
464 A literatura descreve que a espécie oxidada simbolizada por MB^+ na Figura 14 tem
 466 coloração azul e as espécies reduzidas são incolores. Pode-se sugerir que a
 468 imobilização da forma oxidada de MB na superfície de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C}$ -
grafite/MB ocorre por reação de troca iônica [43, 44] o que pode ser observado pela
 coloração azul assumida pelo material, sendo representada pelas Equações 1 e 2:**



Para analisar a cinética das reações eletroquímicas e verificar a imobilização do azul
 472 de meldola, foram realizadas voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de
 varredura, entre 10 e 100 mV s^{-1} .

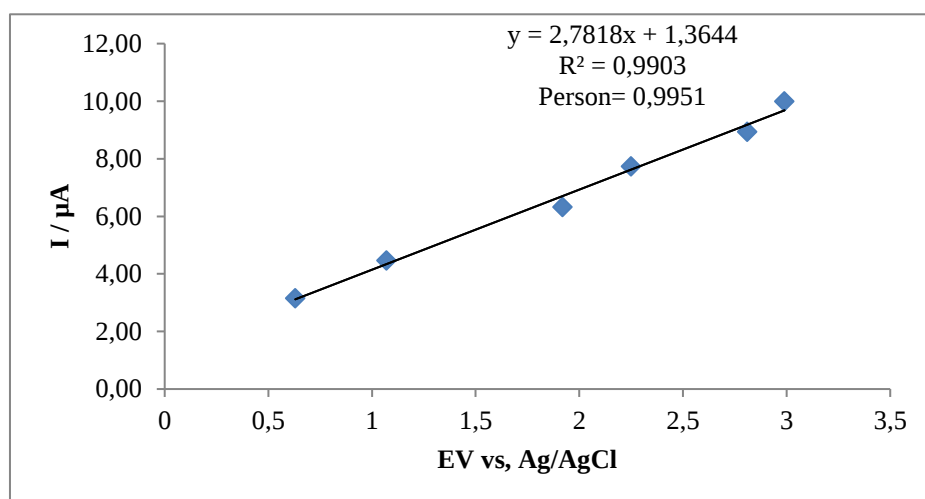
474 A Figura 15 mostra voltamogramas para o eletrodo de **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C}$ -
grafite/MB. O aumento na taxa de varredura resulta em um aumento no nível de
 476 corrente do voltamograma. A Figura 15 (b) apresenta a correlação linear entre o
 incremento da intensidade de corrente do pico anódico e pico catódico com a raiz
 478 quadrada da velocidade de varredura (I_p vs. $v^{1/2}$), onde escolheu-se avaliar o
 comportamento do primeiro par redox que se refere ao azul de meldola.**

480 A Figura 15 (a) apresenta os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de
 varredura, usando $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A Figura 15 (b) mostra o
 482 gráfico da corrente de pico anódico (I_{pa}) e do pico catódico (I_{pc}) em função da raiz
 quadrada da velocidade de varredura, observa-se uma relação linear, típico de um
 484 sistema controlado por difusão [45]. Tal comportamento indica que o processo redox
 é controlado pela difusão do 4-aminofenol à superfície do eletrodo.



486

(b)

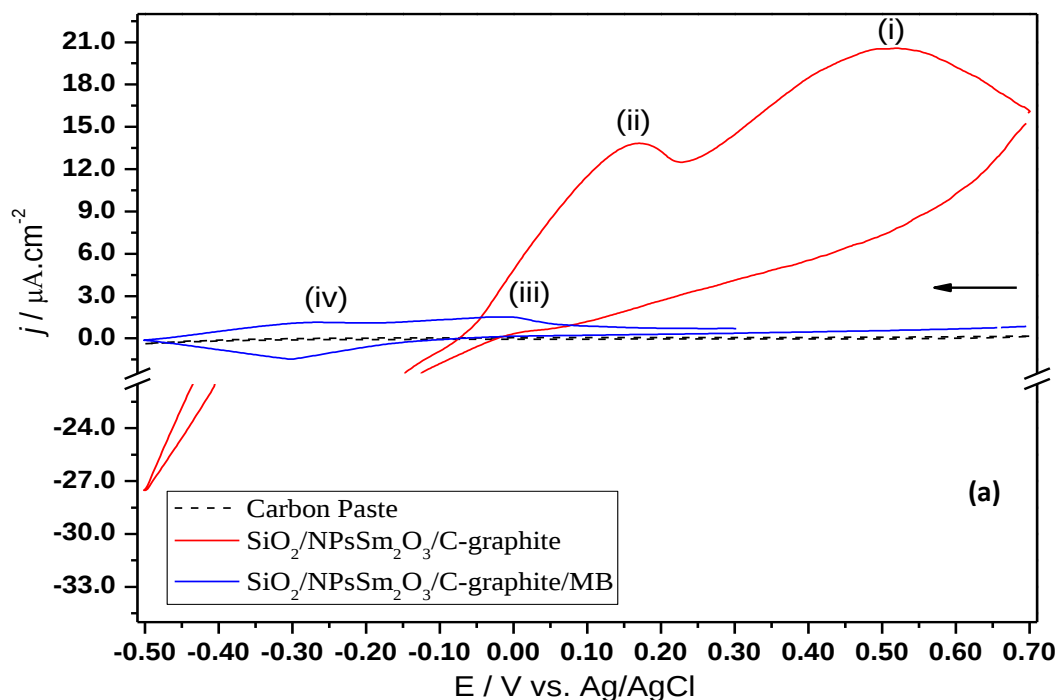


496 **Figura 15.** (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** com diferentes
 498 velocidades de varreduras, obtidas em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s⁻¹), -0,3 a
 0,6 V vs. Ag/AgCl, usando como eletrólito suporte HCl 0,5 mol L⁻¹ (b): Gráfico de I_{pa} e I_{pc} em
 função da raiz quadrada da velocidade (v^{1/2})

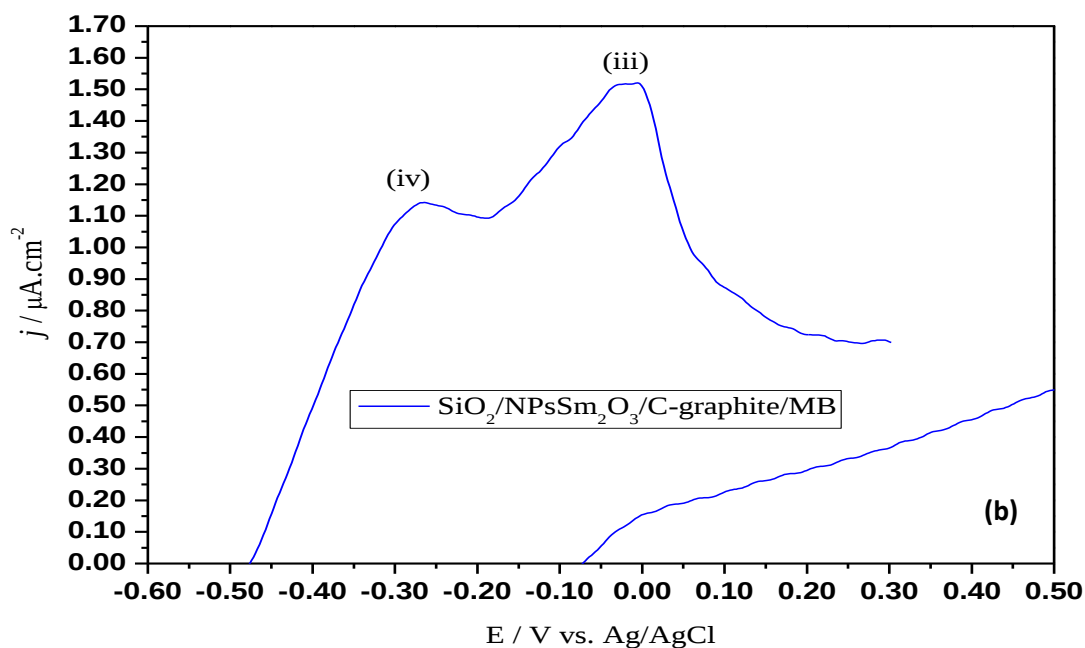
500 3.7.2. Comportamento eletroquímico de Glifosato com o SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB

502 A Figura 16 nos mostra os voltamogramas cíclicos com parâmetros otimizados, utilizando-se diferentes materiais nos eletrodos de trabalho: eletrodo de pasta de

504 carbono, o eletrodo de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite** e o eletrodo de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**, na presença de glifosato.



506



508 **Figura 16.** (a) Voltamogramas cíclicos de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** obtidos em pH = 7,3 ± 0,1
 510 (solução de PBS 0,10 mol L⁻¹) com taxa de varredura de 50 mVs⁻¹ na presença de 1,0 mmol L⁻¹ de
 512 glifosato: (linha pontilhada preta) - Pasta de carbono, (linha vermelha sólida) - **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite** e (linha azul sólida) - **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**. Picos anódicos: (i) = 0,3924 V; (ii) =
 514 0,1165 V; (iii) = -0,3973 V e (iv) = 0,087 V vs. Ag/AgCl. (b) O detalhe mostra o gráfico da corrente de pico eletrocatalítica como uma função da concentração de glifosato em destaque para melhor visualização. A seta indica a direção da varredura inicial

Os comportamentos eletroquímicos de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite** e o precursor **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** para sua preparação foram comparados. Os resultados mostram as Figuras 16 (a) e 16 (b) comparando os materiais, observa-se dois picos anódicos Epa (ii) = 0,1605 V para **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite** e Epa (iv) = 0,087 V para **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** e estes picos anódicos indicam o deslocamento do par redox do Sm⁺³ para esquerda, com potencial de oxidação de (ii) 0,1605 V e (iv) -0,2667V que indicam que uma variação potencial significativa de 0,4272 V (427,2 mV), além do aumento da corrente capacitiva, com deslocamento do potencial de pico para mais valores negativos.

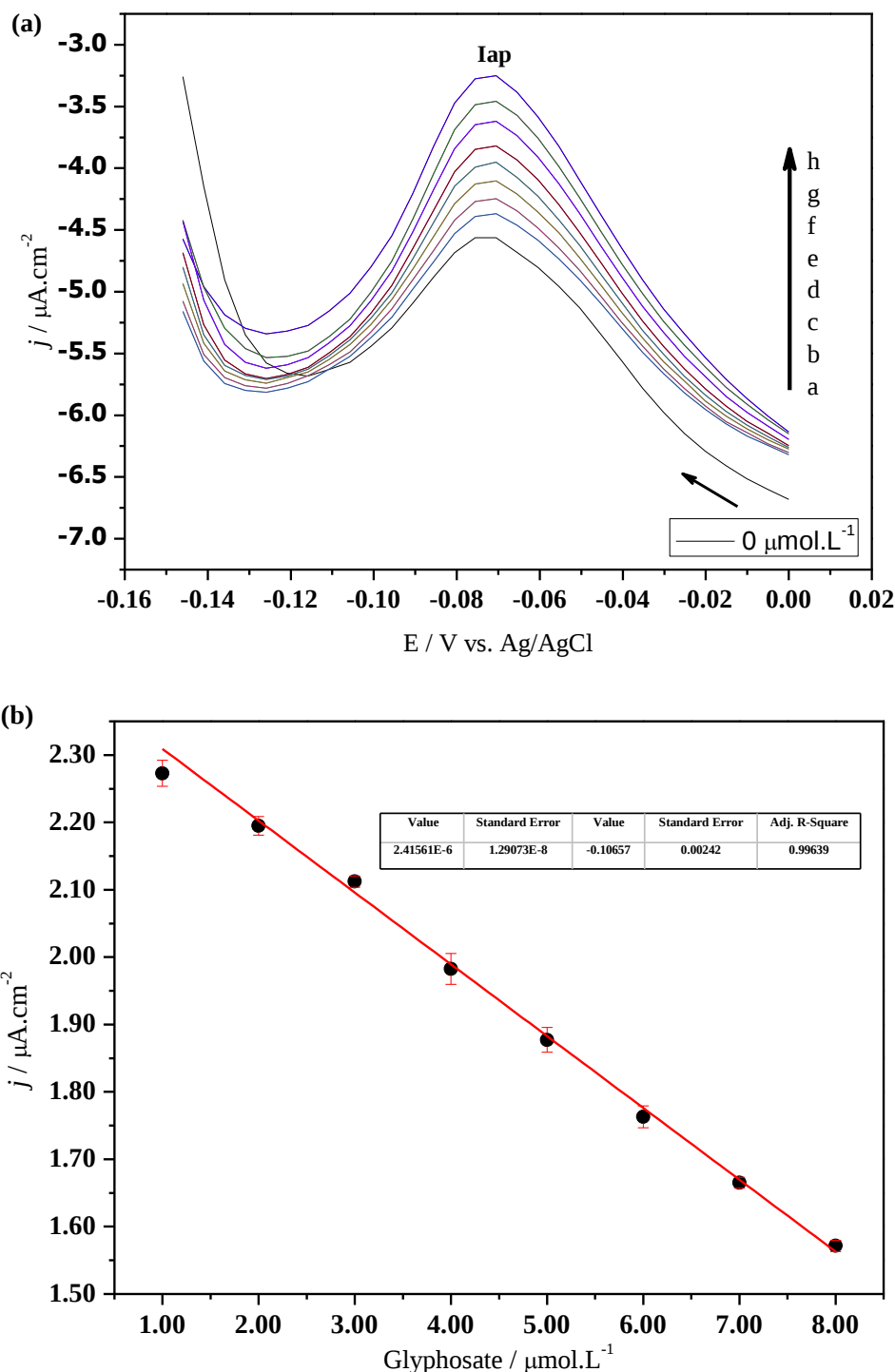
3.7.3 Detecção de glifosato por Voltametria de Pulso Diferencial

Após a otimização de todas as condições experimentais envolvidas no procedimento analítico desenvolvido, as quais estão resumidas na Tabela 1, foi construída uma curva analítica para o glifosato, utilizando o **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**.

Tabela 1. Otimização dos parâmetros utilizados na construção da curva analítica de **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** para a determinação de glifosato

Parâmetros	Intervalo Estudado	Valor Otimizado
Scan rate	1–50 m Vs ⁻¹	50 m Vs ⁻¹
Amplitude de Pulso	25 - 100 m V	25 m V
Tempo de Equilíbrio	0 - 10 s	5 s
Potencial Inicial	-1.0 de -0.6 V vs. Ag/AgCl	0.0 V
Potencial Final	0.4 de 1.4 V vs. Ag/AgCl	-0.15 V
Composição do Eletrodo	80:20 % 50:50 % 40:60 %	82, 7 % (w/w) 7,3 % C-grafite e 10 % óleo mineral
Eletrólito Suporte e pH	5.0 - 8.0	PBS (0,10 mol L ⁻¹) e 7,3

A Figura 17 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB**, contendo diferentes concentrações de glifosato. Um pico foi observado que corresponde ao processo de oxidação [MB → MB⁺]: um pico bem definido em -0,072 V vs. Ag/AgCl. A intensidade da corrente catalítica aumentou significativamente com o aumento da concentração de glifosato, demonstrando a atividade eletrocatalítica do nanomaterial.



536

Figura 17. (a) Voltamogramas de pulso diferencial para **SiO₂/NPsSm₂O₃/C-grafite/MB** obtidos em pH = 7,3 ± 0,1 (solução de PBS 0,10 mol L⁻¹) na presença de diferentes concentrações de glifosato (mmol.L⁻¹) (a) 0,99; (b) 2,00; (c) 2,99, (d) 3,98; (e) 4,98; (f) 5,96; (g) 6,95 e (h) 7,94, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. (b) Figura inserida: a equação de regressão linear foi expressa da seguinte forma: $j / \mu A \cdot cm^{-2} = -2,41 \times 10^{-6} (\pm 1,29,10^{-8}) + (-0,10 (\pm 2,42 \times 10^{-3}) [\text{Glifosato}] / \text{mmol L}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,9963 (n = 8). A inserção mostra o gráfico da corrente de pico eletrocatalítica como uma função da concentração de glifosato com desvio padrão em triplicado. A seta indica a direção da varredura inicial

No estudo da oxidação eletrocatalítica de glifosato por meio de voltametria de redissolução de pulso diferencial, os resultados de Yu Cao et al. [8] mostram que o

546

material Cu-BTC [cobre(II)-benzeno-1,3,5-tricarboxilato] usado como sensor exibe
 548 limite de detecção ultrabaixo ($1,4 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$) e ampla faixa de detecção ($1,0 \times 10^{-12}$ a $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). María del Carmen Aguirre
 550 et al. [46] estudaram a oxidação eletrocatalítica de glifosato por meio de voltametria de pulso diferencial (no intervalo de potencial entre -0.4 V e -0.7 V) e encontraram
 552 um limite de quantificação para o glifosato de $(0,62 \pm 0,02) \mu\text{M}$ [$(105 \pm 3) \mu\text{g L}^{-1}$] e um limite de determinação baixo de $(0,186 \pm 0,004) \mu\text{M}$ ($31 (\mu\text{g L}^{-1})$ (31 g/L), obtidos
 554 do sistema Cu/GC (eletrodo de trabalho carbono vítreo) em solução tampão de ácido acético (ABS) pH 6 e íons Cu^{2+} $0,1 \text{ mM}$.

556 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, desenvolvemos um novo nanomaterial através da imobilização do
 558 corante catiônico MB. O nanomaterial contém Dióxido de Silício (SiO_2), nanopartículas de Óxido de Samário (NPsSm_2O_3) e o corante Azul de Meldola (MB),
 560 denominado **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** , que mostrou um nanomaterial potencial para construção de eletrodos de trabalho de pasta de carbono para a
 562 detecção de agrotóxicos, como o glifosato.

O **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** preparado foi estudado, mostrando potenciais na
 564 faixa de intervalo de $-0,2$ a $0,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. A imobilização do MB deslocou o par redox do Sm^{+3} para esquerda, com $P_{\text{ox}} = 0,20 \text{ V}$ e de $P_{\text{red}} =$
 566 $0,14 \text{ V}$, além do aumento da corrente capacitiva. Também, observou-se um par redox bem definido entre $0,05 \text{ V}$ (oxidação) e $0,021 \text{ V}$ (redução), picos que estão
 568 associados a reações de oxirredução do MB adsorvido na superfície do material **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}$** .

570 Usando VPD para **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** , a relação linear foi observada entre $j/\mu\text{A.cm}^{-2} = -2,41 \times 10^{-6} (\pm 1,29 \cdot 10^{-8}) + (-0,10 (\pm 2,42 \times 10^{-3}) [\text{Glyphosate}] /$
 572 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O limite de detecção foi $0,051 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($50,84 \text{ nmol L}^{-1}$). O resultado mostrou uma resposta de corrente linear entre $0,99 - 7,94 \mu\text{mol L}^{-1}$ de glifosato, com
 574 $R^2 = 0,9963$ e $n = 8$. O LOD foi de $0,169 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($169,47 \text{ nmol L}^{-1}$).

Este trabalho revela um novo campo de aplicação promissor para o
 576 **$\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-grafite}/\text{MB}$** quando imobilizados em corantes, sua capacidade de

ser utilizado na eletroquímica e/ou eletrocatalise, como modificador de eletrodos,
 578 confecção de sensores e biossensores, além de outras aplicações.

REFERÊNCIAS

- 580 1. Viegas TE de S (2016) Risco, Meio Ambiente e Agrotóxicos no Maranhão.
 Rev Direito e Sustentabilidade.
 582 <https://doi.org/10.26668/indexlawjournals/2525-9687/2016.v2i2.1307>
- 584 2. DOS SANTOS CL, DA SILVA HSVP, DE ANDRADE GV, NUNES GS
 (2012) AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA
 ADJACENTES A ÁREAS AGRÍCOLAS DA ILHA DE SÃO LUÍS (MA)
 586 POR AGROTÓXICOS. Pestic Rev Ecotoxicologia e Meio Ambient.
<https://doi.org/10.5380/pes.v22i1.30801>
- 588 3. GASPAR SMFS, NUNES GS, PINHEIRO CUB, DO AMARANTE JÚNIOR
 OP (2005) AVALIAÇÃO DE RISCO DE PESTICIDAS APLICADOS NO
 590 MUNICÍPIO DE ARARI, MARANHÃO, BRASIL: BASE PARA
 PROGRAMA DE CONTROLE AMBIENTAL DO RIO MEARIM. Pestic
 592 Rev Ecotoxicologia e Meio Ambient. <https://doi.org/10.5380/pes.v15i0.4500>
- 594 4. Caldas SS, Gonçalves FF, Primel EG, et al (2011) Modern techniques of
 sample preparation for pesticide residues determination in water by liquid
 chromatography with detection by diode array and mass spectrometry. Quim
 596 Nova. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000900021>
- 598 5. Alves SA, Ferreira TCR, Migliorini FL, et al (2013) Electrochemical
 degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond
 film anode. J Electroanal Chem.
 600 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.05.001>
- 602 6. Muñoz JP, Bleak TC, Calaf GM (2020) Glyphosate and the key characteristics
 of an endocrine disruptor: A review. Chemosphere
- 604 7. Heider EC, Trieu K, Diaz VM, et al (2013) An indium tin oxide electrode
 modified with gold nanorods for use in potential-controlled surface plasmon
 resonance studies. Microchim Acta. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1017->

606 4

- 608 8. Cao Y, Wang L, Shen C, et al (2019) An electrochemical sensor on the hierarchically porous Cu-BTC MOF platform for glyphosate determination. *Sensors Actuators, B Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.064>
- 610 9. Xue X, Wei Q, Wu D, et al (2014) Determination of methyl parathion by a molecularly imprinted sensor based on nitrogen doped graphene sheets. *Electrochim Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.075>
- 614 10. Dos Santos VMR, Donnici CL, DaCosta JBN, Caixeiro JMR (2007) Compostos organofosforados pentavalentes: Histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. *Quim. Nova*
- 616 11. Lima T de S, Simões FR, Codognoto L (2017) Simultaneous voltammetric determination of carbendazim and carbaryl in medicinal plant infusions with a boron-doped diamond electrode. *Int J Environ Anal Chem* 97:768–782. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1354992>
- 620 12. Wang M, Huang J, Wang M, et al (2014) Electrochemical nonenzymatic sensor based on CoO decorated reduced graphene oxide for the simultaneous determination of carbofuran and carbaryl in fruits and vegetables. *Food Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.046>
- 624 13. Serra OA, De Lima JF, De Sousa Filho PC (2015) A luz e as Terras Raras. *Rev Virtual Quim.* <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150012>
- 626 14. Rai S, Bokatial L, Dihingia PJ (2011) Effect of CdS nanoparticles on fluorescence from Sm³⁺-doped SiO₂ glass. *J Lumin.* <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.006>
- 630 15. Hodgson GK, Impellizzeri S, Hallett-Tapley GL, Scaiano JC (2015) Photochemical synthesis and characterization of novel samarium oxide nanoparticles: Toward a heterogeneous Brønsted acid catalyst. *RSC Adv.* <https://doi.org/10.1039/c4ra14841j>
- 632 16. Zhu W, Xu L, Ma J, et al (2009) Effect of the thermodynamic properties of

- 634 W/O microemulsions on samarium oxide nanoparticle size. *J Colloid Interface Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.011>
- 636 17. Benvenuti E V., Moro CC, Costa TMH, Gallas MR (2009) Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Quim. Nova*
- 638 18. Zou H, Wu S, Shen J (2008) Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chem. Rev.*
- 640 19. Mutharani B, Sakthinathan S, Chen SM, et al (2018) Preparation of samarium oxide nanoparticles decorated functionalized multiwall carbon nanotubes modified electrode for the electrochemical determination of catechol. *Int J Electrochem Sci.* <https://doi.org/10.20964/2018.07.20>
- 642
- 644 20. Govindasamy M, Chen SM, Mani V, et al (2017) Molybdenum disulfide nanosheets coated multiwalled carbon nanotubes composite for highly sensitive determination of chloramphenicol in food samples milk, honey and powdered milk. *J Colloid Interface Sci.*
- 646
- 648 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.029>
21. Maroneze CM, Arenas LT, Luz RCS, et al (2008) Meldola blue immobilized on a new SiO₂/TiO₂/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH. *Electrochim Acta* 53:4167–4175.
- 650
- 652 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.072>
22. Hope-Roberts M, Horobin RW (2012) Biomedical applications and chemical nature of three dyes first synthesized by Raphael Meldola: Isamine blue, Meldola's blue and naphthol green B. *Biotech Histochem.*
- 654
- 656 <https://doi.org/10.3109/10520295.2011.639722>
23. Canevari TC, Vinhas RCG, Landers R, Gushikem Y (2011) SiO₂/SnO₂/Sb₂O₅ microporous ceramic material for immobilization of Meldola's blue: Application as an electrochemical sensor for NADH. *Biosens Bioelectron.* <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.10.020>
- 658
- 660
24. Zhu L, Zhai J, Yang R, et al (2007) Electrocatalytic oxidation of NADH with Meldola's blue functionalized carbon nanotubes electrodes. *Biosens*
- 662

Bioelectron. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.12.027>

- 664 25. AMARAL EI, ROSA ACS, SARCINELLI PDN (2013) ESTUDO DA
EXPOSIÇÃO AMBIENTAL AO GLIFOSATO NA ÁREA AGRÍCOLA DA
666 SERRINHA DO MENDANHA. *Pestic Rev Ecotoxicologia e Meio Ambient.*
<https://doi.org/10.5380/pes.v23i0.34998>
- 668 26. Mariotti MP, Riccardi CDS, Fertonani FL, Yamanaka H (2006) Strategies for
developing NADH detector based on meldola blue in different immobilization
670 methods: A comparative study. *J Braz Chem Soc.*
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000400009>
- 672 27. Maroneze CM, Luz RCS, Landers R, Gushikem Y (2010) SiO₂/TiO₂/Sb₂O₅/graphite carbon ceramic conducting material: Preparation, characterization,
674 and its use as an electrochemical sensor. *J Solid State Electrochem.*
<https://doi.org/10.1007/s10008-009-0796-3>
- 676 28. Jadon N, Jain R, Sharma S, Singh K (2016) Recent trends in electrochemical
sensors for multianalyte detection – A review. *Talanta*
- 678 29. da Fonseca BT, D’Elia E, Júnior JMS, et al (2018) Study of the characteristics,
properties and characterization of new SiO₂/TiO₂/Sb₂O₅ ternary oxide
680 obtained by the sol–gel process. *J Mater Sci Mater Electron.*
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8128-3>
- 682 30. Blasques RV, Pereira MAA, Mendes AMRV, et al (2020) Synthesis and
characterization of a new ceramic nanomaterial SiO₂/NPsSm₂O₃/C-graphite
684 for the development of electrochemical sensors. *Mater Chem Phys* 243:.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122255>
- 686 31. Yu H-F, Wang S-M (2000) Effects of water content and pH on gel-derived
TiO₂–SiO₂. *J Non Cryst Solids* 261:260–267. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00658-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00658-4)
688
32. Finnie KS, Thompson JG, Withers RL (1994) Phase transitions in cristobalite
690 and related structures studied by variable temperature infra-red emission
spectroscopy. *J Phys Chem Solids* 55:23–29. <https://doi.org/10.1016/0022->

692 3697(94)90180-5

- 694 33. Costa TMH, Gallas MR, Benvenuti EV, da Jornada JAH (1997) Infrared and
thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel
696 powders. *J Non Cryst Solids* 220:195–201. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00236-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00236-6)
- 698 34. Dezfuli AS, Ganjali MR, Naderi HR (2017) Anchoring samarium oxide
nanoparticles on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitor.
Appl Surf Sci. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.021>
- 700 35. Nguyen T-D, Mrabet D, Do T-O (2008) Controlled Self-Assembly of Sm₂O₃
Nanoparticles into Nanorods: Simple and Large Scale Synthesis using Bulk
702 Sm₂O₃ Powders. *J Phys Chem C* 112:15226–15235.
<https://doi.org/10.1021/jp804030m>
- 704 36. Narasimharao K, Ali TT (2020) Influence of synthesis conditions on physico-
chemical and photocatalytic properties of rare earth (Ho, Nd and Sm) oxides. *J*
706 *Mater Res Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.014>
- 708 37. Dehelean A, Rada S, Zhang J (2020) Determination of the lead environment in
samarium – Lead oxide-borate glasses and vitroceramics using XANES and
EXAFS studies. *Radiat. Phys. Chem.*
- 710 38. Rathnayake RMNM, Wijayasinghe HWMAC, Pitawala HMTGA, et al (2017)
Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy
712 natural vein graphite. *Appl Surf Sci.*
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.008>
- 714 39. Amonette JE, Matyáš J (2017) Functionalized silica aerogels for gas-phase
purification, sensing, and catalysis: A review. *Microporous Mesoporous*
716 *Mater.*
- 718 40. Gupta R, Kumar A (2008) Molecular imprinting in sol-gel matrix. *Biotechnol.*
Adv.
41. Silveira G, Morais AD, Villis PCM, et al (2012) Electrooxidation of nitrite on

- 720 a silica-cerium mixed oxide carbon paste electrode. J Colloid Interface Sci
369:. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.060>
- 722 42. Kooshki H, Rashidiani J, Kamali M, et al (2018) Ultrahigh sensitive
enhanced-electrochemiluminescence detection of cancer biomarkers using
724 silica NPs/graphene oxide: A comparative study. Biosens Bioelectron.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.11.011>
- 726 43. Scotti R, Lima EC, Benvenutti E V., et al (2006) Azul de metileno
imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: Propriedades eletroquímicas e
728 planejamento fatorial. Quim Nova. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200006>
- 730 44. Dias SLP, Fujiwara ST, Gushikem Y, Bruns RE (2002) Methylene blue
immobilized on cellulose surfaces modified with titanium dioxide and
732 titanium phosphate: Factorial design optimization of redox properties. J
Electroanal Chem. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01018-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01018-5)
- 734 45. Benvenutti EV, Moro CC, Costa TMH, Gallas MR (2009) Silica based hybrid
materials obtained by the sol-gel method | Materiais híbridos à base de sílica
736 obtidos pelo método sol-gel. Quim Nova
46. Aguirre M del C, Urreta SE, Gomez CG (2019) A Cu²⁺-Cu/glassy carbon
738 system for glyphosate determination. Sensors Actuators, B Chem.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.124>

756

758

760

762

764

766

768

770

772

774

776

778

780

782

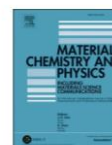
784

786 **Capítulo II: ANEXO**



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

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

Synthesis and characterization of a new ceramic nanomaterial $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-graphite}$ for the development of electrochemical sensors

Rodrigo Vieira Blasques^a, Maria Alessandra Azevedo Pereira^b,
Ana Marcia Rabelo Vieira Mendes^b, Nestor Everton Mendes Filho^a, Wolia Costa Gomes^b,
Leliz Ticona Arenas^c, Jean-Louis Marty^d, María Isabel Pividori Gurgo^e, Gilvanda Silva Nunes^a,
Paulo Cesar Mendes Villis^{b,*}

^a Nucleus of Pesticide Residue Analysis- NARP, Federal University of Maranhão - UFMA, 65.080-040, São Luís, MA, Brazil

^b Electrochemistry and Biotechnology Laboratory - EBL, University of CEUMA - UNICEUMA, 65.065-470, São Luís, MA, Brazil

^c Laboratory of Solids and Surfaces, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^d BAF (Biocapteurs-Analyses-Environnement), Université de Perpignan Via Domitia, 52 Avenue Paul Alduy, Perpignan Cedex, 66860, France

^e Grup de Sensors e Biosensors, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, Barcelona, Spain

HIGHLIGHTS

- A new ceramic nanomaterial $\text{SiO}_2/\text{NPsSm}_2\text{O}_3/\text{C-graphite}$ was synthesized.
- Addition of NPsSm_2O_3 has resulted in increased specific surface area.
- The structural and thermal properties of the nanomaterial were studied.
- The electroactivity was investigated, showing as a promising material.