

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CRISTIANE DOS REIS FELICIANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES MOLECULARMENTE
IMPRESSOS PARA A DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS
DE ÁGUA E ALIMENTOS**

ALFENAS/MG

2026

CRISTIANE DOS REIS FELICIANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES MOLECULARMENTE
IMPRESSOS PARA A DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS
DE ÁGUA E ALIMENTOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como
parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química, área de Concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos

Coorientador: Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso

ALFENAS/MG

2026

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Feliciano, Cristiane Dos Reis .

Síntese e caracterização de sensores molecularmente impresso para a determinação de glifosato em amostras de água e alimentos / Cristiane Dos Reis Feliciano. - Alfenas, MG, 2026.

181 f. : il. -

Orientador(a): Mariane Gonçalves Santos.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2026.

Bibliografia.

1. Glifosato. 2. Polímeros Molecularmente Impressos. 3. Quantum Dots. 4. Nanopartículas Magnéticas. 5. Quitosana. I. Santos, Mariane Gonçalves, orient. II. Título.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA A DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA E ALIMENTOS

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 26 de fevereiro de 2026.

Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Keyller Bastos Borges
Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei

Prof. Dr. Bruno Alves Rocha
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Leandro Augusto Calixto
Instituição: Universidade Federal de São Paulo (Unifesp)

Profa. Dra. Ellen Raphael
Instituição: Universidade do Estado do Amazonas - EST - UEA



Documento assinado eletronicamente por **Mariane Gonçalves Santos, Professor do Magistério Superior**, em 27/02/2026, às 14:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1728612** e o código CRC **D8D664A2**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela força, coragem e persistência para correr atrás dos meus objetivos. Por sempre me dar sustento e força e, principalmente, por nunca me deixar sozinha. Hoje, consigo compreender que o Senhor me fez do tamanho e do jeito que Ele quis.

À minha orientadora, Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, pela confiança em meu trabalho, pela parceria, por toda a ajuda e ensinamentos, pela compreensão e preocupação, e principalmente por não me deixar desistir nos momentos difíceis. Deixo minha eterna gratidão e admiração. Saiba que você é o exemplo de mulher e profissional que levarei como referência durante toda a minha jornada.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso, por todo o auxílio, aprendizado e disponibilidade em contribuir para minha formação. Sou eternamente grata pela confiança em meu trabalho e pelas nossas conversas que me fizeram crescer tanto na esfera profissional quanto pessoal. Deixo minha eterna admiração.

Aos nossos parceiros Profa. Dra. Yara Luiza Coelho e Prof. Dr. Luiz Henrique Mendes da Silva, por todo o auxílio e disponibilidade para a realização das caracterizações físico-químicas, valorizando e ampliando ainda mais nosso campo de pesquisa. Sua contribuição foi extremamente necessária para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais, Ademir e Maria, expresso minha profunda gratidão pelos ensinamentos, exemplos e sábias palavras que me proporcionaram. Vossa presença constante e carinho incondicional foram fundamentais para toda a minha jornada. Mesmo diante dos momentos mais difíceis, permanecemos unidos, apoiando-nos mutuamente e jamais desistindo. Esta conquista é dedicada inteiramente a vocês.

Ao meu irmão Ricardo, cuja admiração é imensa, agradeço profundamente por seu constante incentivo e contribuição direta para a realização deste sonho. Aos familiares, agradeço por tornarem esta jornada mais leve e divertida, expresso minha gratidão por seus conselhos e, sobretudo, pelo carinho que sempre demonstraram.

Agradeço ao meu noivo Wellington por sua compreensão e apoio inabaláveis ao longo desta jornada. Obrigada por compartilhar e tornar o meu sonho também o seu. Você

nunca soltou a minha mão durante toda essa caminhada, além de ser meu maior incentivador diariamente. Saiba que te admiro imensamente e que você é a pessoa que é meu "sim" nas quatro perguntas da lista da minha vida.

Quero agradecer a todos os meus amigos e amigas, que foram de extrema importância durante a minha trajetória. Em especial, agradeço a Thainá, Suelene, Aline, Luana, Mariana, Caio, Ítalo, Milena, Amanda e Saulo, expresse minha profunda gratidão por sempre me apoiarem com seus conselhos, pelas nossas conversas enriquecedoras e por todos os momentos de risos e brincadeiras compartilhados. A presença de vocês foi fundamental em minha jornada.

Agradeço aos alunos que coorientei durante meu doutorado, tanto em nível de iniciação científica quanto no desenvolvimento de seus trabalhos de conclusão de curso (TCC): Taylor, Milena, Sophia, Maria Luiza, Victor e Saulo. Expresso minha eterna gratidão pela confiança em meu trabalho. Saiba que aprendi muito com cada um de vocês e que são as vossas diferenças que vos tornam tão especiais.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Química Analítica Instrumental, especialmente à professora Giovana e ao professor Pedro, agradeço pela convivência e disponibilidade sempre presentes. Aos colegas do LATF, especialmente às professoras Isarita e Vanessa, ao professor Eduardo, à Patrícia e à Clara, agradeço a convivência e disponibilidade sempre que precisei. Aos colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Química dos Coloides, agradeço pela convivência e disponibilidade. Além disso, agradeço a todos os laboratórios de pesquisa da UNIFAL; mesmo de forma indireta, saiba que a convivência com seus membros tornou essa caminhada mais leve. Deixo minha eterna gratidão.

Por fim, expresse minha gratidão à UNIFAL, em todos os níveis profissionais. Saiba que vocês foram de extrema importância para essa jornada. A todos os professores, técnicos, secretarias e funcionários auxiliares, deixo minha eterna gratidão pela convivência e por sempre estarem dispostos quando necessitei. Ao programa de pós-graduação em Química e a todos os órgãos de fomento, como CAPES, FAPEMIG e CNPq, por seu apoio indispensável.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

Ayrton Senna (1994)

RESUMO

O glifosato, herbicida mais utilizado mundialmente, representa riscos crescentes à saúde humana e ambiental, principalmente devido à exposição dietética, ocupacional e ambiental. Diante disso, o monitoramento de seus níveis em amostras de água e alimentos torna-se essencial para garantir a segurança dos consumidores. As técnicas analíticas convencionais, como a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) são eficazes, mas demandam instrumentação especializada e etapas de derivatização devido à alta polaridade do glifosato. Este trabalho propôs a síntese dois sensores de reconhecimento molecular com propriedades fluorescentes e magnéticas: polímero de impressão molecular fluorescente magnético (MFMIP) e sua versão recoberta com quitosana (MFMIP-CS), para detecção direta de glifosato por fluorimetria. Inicialmente, pontos quânticos fluorescentes foram obtidos por metodologia *one-pot*, e as nanopartículas magnéticas encapsuladas com tetraetoxissilano (NPM@TEOS) por cooprecipitação. A síntese dos MFMIP foi realizada via *sol-gel* in situ (processo Stöber), seguida de recobrimento com quitosana (CS). Os sensores foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise de área superficial, porosidade e difração de raios X. Estudos interacionais realizados por calorimetria de titulação isotérmica (ITC) permitiram compreender os mecanismos de reconhecimento molecular entre o glifosato e o MFMIP. A análise termodinâmica por ITC demonstrou que a interação do glifosato com MFMIP e MFMIP-CS é espontânea e termodinamicamente favorecida, com constantes de ligação da ordem de 10^5 L mol^{-1} e valores negativos de energia livre de Gibbs. Os resultados evidenciaram que a estabilidade do complexo depende do recobrimento superficial do MIP, sendo o sistema MFMIP-CS caracterizado por um mecanismo predominantemente entrópico, enquanto a interação glifosato-MFMIP apresentou forte contribuição entálpica e caráter entropicamente desfavorável. Esses achados confirmam o papel decisivo da funcionalização da superfície na modulação das forças termodinâmicas responsáveis pelo reconhecimento seletivo do glifosato. O método desenvolvido utilizando os MFMIP demonstrou boa precisão e exatidão na determinação de glifosato em amostras de água,

com faixa linear de 10,0 a 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r > 0,99$), limite de quantificação (LOQ) de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limite de detecção (LOD) de 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para matrizes mais complexas, como sucos e cerveja, foi avaliada a influência do revestimento com quitosana sobre o desempenho dos sensores. O MFMIP-CS mostrou maior seletividade, com redução de interações não específicas e melhor estabilidade do sinal de fluorescência. A aplicação do método permitiu a determinação de glifosato em cerveja e suco de morango, com faixa linear de 5,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOD de 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LOQ de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para suco de uva e suco de laranja, a faixa linear foi de 20,0 a 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, com LOD de 6,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LOQ de 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em todas as análises, o método apresentou bom desempenho analítico, e suas figuras de mérito mostraram-se adequadas para o monitoramento de glifosato em diferentes tipos de amostras reais. Foram encontrados resíduos de glifosato em 11 amostras de cerveja, 6 amostras de suco de uva e 4 amostras de suco de morango, evidenciando a vulnerabilidade alimentar da população.

Palavras chaves: Glifosato; Polímeros Molecularmente Impressos; Quantum Dots; Nanopartículas Magnéticas; Quitosana.

ABSTRACT

Glyphosate, the most widely used herbicide worldwide, poses increasing risks to human and environmental health, primarily due to dietary, occupational, and environmental exposure. Therefore, monitoring its levels in water and food samples is essential to ensure consumer safety. Conventional analytical techniques, such as gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (CLAE), are effective but require specialized instrumentation and derivatization steps due to glyphosate's high polarity. This work proposed the synthesis of two molecular recognition sensors with fluorescent and magnetic properties: a magnetic fluorescent molecularly imprinted polymer (MFMIP) and its chitosan-coated version (MFMIP-CS), for direct glyphosate detection by fluorimetry. Initially, fluorescent quantum dots were obtained using a one-pot methodology, and magnetic nanoparticles encapsulated with tetraethoxysilane (NPM@TEOS) were obtained by co-precipitation. The synthesis of MFMIP was performed via in situ sol-gel (Stöber process), followed by coating with chitosan (CS). The sensors were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC), zeta potential, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), surface area analysis, porosity, and X-ray diffraction. Thermodynamic analysis by ITC demonstrated that the interaction of glyphosate with MFMIP and MFMIP-CS is spontaneous and thermodynamically favorable, with binding constants on the order of 10^5 L mol^{-1} and negative Gibbs free energy values. The results showed that complex stability strongly depends on the surface coating of the MIP, with the MFMIP-CS system being predominantly entropy-driven, whereas the glyphosate–MFMIP interaction exhibited a strong enthalpic contribution and was entropically unfavorable. These findings confirm the decisive role of surface functionalization in modulating the thermodynamic forces governing the selective recognition of glyphosate. The method developed using MFMIP demonstrated good precision and accuracy in the determination of glyphosate in water samples, with a linear range of 10.0 to 1000.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r > 0.99$), limit of quantification (LOQ) of 10.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, and limit of detection (LOD) of 3.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. For more complex matrices, such as juices and beer, the influence of the chitosan coating on the sensor performance was evaluated. MFMIP-CS showed greater selectivity, with reduced nonspecific interactions and improved fluorescence signal stability. The method allowed

the determination of glyphosate in beer and strawberry juice, with a linear range of 5.0 to 100.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOD of 1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$, and LOQ of 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. For grape juice and orange juice, the linear range was 20.0 to 500.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, with LOD of 6.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ and LOQ of 20.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. In all analyses, the method demonstrated good analytical performance, and its figures of merit proved to be suitable for monitoring glyphosate in different types of real samples. Glyphosate residues were detected in 11 beer samples, 6 grape juice samples, and 4 strawberry juice samples, highlighting the population's vulnerability to food contamination.

Keywords: Glyphosate; Molecularly Imprinted Polymers; Quantum Dots; Magnetic Nanoparticles; Chitosan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química espacial para a representação da molécula de glifosato.	29
Figura 2 -	Mapa conceitual dos estudos sobre determinação de glifosato identificados na base Web of Science entre os anos de 2018 e 2026.	38
Figura 3 -	Representação esquemática das etapas utilizadas na síntese dos polímeros de impressão molecular.	42
Figura 4 -	Representação das estruturas químicas das moléculas de quitosana e quitina.	47
Figura 5 -	Esquema geral da síntese de sol-gel utilizado para a obtenção dos MFMIP e MFMIP-CP.	54
Figura 6 -	Esquema geral da realização do experimento de ITC para os materiais MFMIP e MFMIP-CP.	59
Figura 7 -	Esquema generalizado do processo de extração e análise realizado no estudo de tempo de interação entre os MFMIP e o glifosato.	60
Figura 8 -	Esquema genérico do processo de extração para determinação de glifosato em amostra de suco de uva e cerveja comercializado utilizando MFMIP e MFMIP-CP.	66
Figura 9 -	Foto dos pontos quânticos (PQs) sob a luz ultravioleta em diferentes tempos de síntese (30 a 120 minutos) (A). Espectros normalizados das alíquotas referentes a 30, 60, 90 e 120 minutos de reação: (B) emissão e (C) absorção.	75
Figura 10 -	Curvas de calibração obtidas para o padrão Fluoresceína Sódica e para a alíquota de 120 min da síntese de PQs de CdTe@TGA.	78
Figura 11 -	Espectro de ATR-FTIR para os PQs de CdTe@TGA.	80

Figura 12 -	Espectros ATR-FTIR das NPMs e das NPMs@TEOS obtidos para caracterização estrutural.....	82
Figura 13 -	Potencial zeta em função do pH e ponto isoelétrico das nanopartículas NPMs e NPMs@TEOS.....	83
Figura 14 -	Representação esquemática da rota de síntese utilizada para a obtenção dos MFMIPs.	85
Figura 15 -	Representação esquemática das reações envolvidas no revestimento com CS.....	87
Figura 16 -	Espectros ATR-FTIR obtidos para (A) MFMIP e MFMIP-CS e (B) MFNIP e MFNIP-CS, utilizados para a caracterização estrutural.	88
Figura 17 -	Curvas de perda de massa de TG e de DSC obtidas para (A) MFMIP e (B) MFMIP-CS.....	90
Figura 18 -	Variação do potencial zeta dos MFMIP e MFMIP-CS em função do pH.. ..	92
Figura 19 -	Micrografias MEV e mapeamento por EDS dos MFMIP: (A) MEV e (B–F) EDS.....	93
Figura 20 -	Micrografias MEV e mapeamento por EDS dos MFMIP-CS: (A) MEV e (B–F) EDS.....	94
Figura 21 -	Histograma obtido na análise do MEV: (A) MFMIP e (B) MFMIP-CS .	95
Figura 22 -	Micrografias MEV: (A) MEV MFMIP, (C) MEV MFMIP-CS, (B) SE MFMIP e (D) SE MFMIP-CS.....	96
Figura 23 –	Micrografia Eletrônica de Transmissão obtida para os MFMIP.....	97
Figura 24 -	Isotermas de Adsorção de nitrogênio dos materiais (A) MFMIP e (B) MFMIP-CS.....	98
Figura 25 -	Padrões de DRX dos materiais: MFMIP, MFMIP-CS, MFNIP e MFNIP-CS.....	100

Figura 26 -	Gráfico ΔH_{ap} versus razão molar para a interação glifosato-MFMIP. Os pontos de dados (●) refletem o calor de injeção experimental após correção para o calor de diluição, enquanto a linha sólida representa o ajuste calculado dos dados.	102
Figura 27 -	Gráfico ΔH_{ap} versus razão molar para a interação glifosato-MFMIP-CS. Os pontos de dados (■) refletem o calor de injeção experimental após correção para o calor de diluição, enquanto a linha sólida representa o ajuste calculado dos dados.	105
Figura 28 -	Teste de sensibilidade dos MFMIP ao Glifosato (1,0 mg L ⁻¹) em água.	108
Figura 29 -	Avaliação do tempo de interação entre o MFMIP e o glifosato no período de 60 min.	109
Figura 30 -	Estudo da variação da concentração de uma suspensão de MFMIP (9,3 mg mL ⁻¹) para detecção do Glifosato nas concentrações de 10 e 400 µg L ⁻¹ . ..	110
Figura 31 -	Resultados obtidos nas análises iniciais da variação do pH em meio ácido (3,5), neutro (7,0) e básico (10,5).	112
Figura 32 -	Resultados obtidos no refinamento da variação de pH na faixa de 7,0 a 12,0, em intervalos de 0,5 unidade de pH.	113
Figura 33 -	Distribuição das espécies de Glifosato em diferentes pHs.	114
Figura 34 -	Estudo da seletividade para os MFMIP e MFNIP na presença do glifosato.	115
Figura 35 -	Teste de seletividade dos MFMIP na presença de diferentes pesticidas estruturalmente diferentes ao glifosato.	117
Figura 36 -	Espectros de fluorescência e curva de calibração derivados da avaliação de diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade.	118

Figura 37 -	Teste de sensibilidade para os MFMIP e MFMIP-CS em suco de uva e cerveja comerciais.....	122
Figura 38 –	Estudo do tempo de interação para os MFMIP e o glifosato na amostra de cerveja e suco de uva no intervalo de 60 min.	124
Figura 39 -	Estudo da seleção do solvente utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP para a análise do suco de uva e cerveja.....	126
Figura 40 -	Teste de tempo de interação para os MFMIP-CS e o glifosato: (A) Cerveja. (B) Suco de uva.....	128
Figura 41 -	Teste de tempo de interação para os MFMIP-CS e o glifosato: (A) Suco de laranja. (B) Suco de morango.	129
Figura 42 -	Teste da seleção do solvente utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP-CS para as amostras de cerveja e suco de uva	131
Figura 43 -	Teste da seleção do solvente utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP-CS para as amostras de suco de morango e suco de laranja.	132
Figura 44 -	Resultados obtidos nas análises iniciais da variação do pH em meio ácido, neutro e básico para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja.	134
Figura 45 -	Resultados obtidos nas análises de refino da variação de pH.....	135
Figura 46 -	Estudo da seletividade para os MFMIP-CS e MFMIP-CS na presença do glifosato.....	136
Figura 47 -	Teste de seletividade dos MFMIP-CS na presença de outros pesticidas. ...	138
Figura 48 -	Espectros de fluorescência e curva de calibração derivados da avaliação de diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade em cerveja e suco de morango.....	139

Figura 49 -	Espectros de fluorescência e curva de calibração derivados da avaliação de diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade em suco de uva e suco de laranja.	140
Figura 50 -	Gráfico de barras que demonstra as amostras de alimentos analisadas de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja e a detecção de glifosato nessas matrizes.	148
Figura 51 -	Eficiência de reutilização dos MFMIP em padrão aquoso de glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) e dos MFMIP-CS em suco de uva dopado com glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) após 10 ciclos de lavagem com água ultrapura.	154
Figura 52 -	Análise relativa ao AGREEMIP obtida para a síntese dos MFMIP/MFMIP-CS.	156
Figura 53 -	Análises relativas ao AGREEPREP obtidas para o preparo de amostras para os: (A) MFMIP. (B) MFMIP-CS.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes selecionados para síntese de polimerização do MIP.	84
Tabela 2 -	Características dos materiais, como área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, obtidas por meio da aplicação da equação BET (Brunauer-Emmett- Teller).....	99
Tabela 3 -	Parâmetros de desempenho de MFMIP e MFNIP na presença do glifosato em diferentes concentrações.	116
Tabela 4 -	Dados obtidos na precisão e exatidão do método analítico na água.	119
Tabela 5 -	Concentrações de glifosato determinados em amostras de água	120
Tabela 6 -	Parâmetros de desempenho de MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS na presença do glifosato em diferentes concentrações.....	137
Tabela 7 -	Dados obtidos nos ensaios de precisão e exatidão do método analítico para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja.....	142
Tabela 8 -	Concentrações de glifosato determinadas em amostras de cerveja (comercial e artesanal), suco de uva, suco de morango e suco de laranja.	144
Tabela 9 -	Comparação entre os estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de glifosato em amostras de água, cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.....	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA	Ácido aminometilfosfônico
ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
APTES	(3-aminutosopropil) trietoxisilano
ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho por modo de refletância total atenuada
B	Porcentagem de ligação seletiva
BET	Brunauer - Emmett - Teller
BSE	Elétrons retroespalhados
CdTe	Pontos quânticos de telureto de cádmio
CdTe@TGA	Pontos quânticos de telureto de cádmio revestidos com ácido tioglicólico
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia de alta eficiência
CS	Quitosana, do inglês <i>chitosan</i>
CV	Coeficiente de variação
CYS	Cisteína
DRX	Difração de raio X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS/EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe ₃ O ₄ @TEOS	Nanopartículas de magnetita revestida com tetraetoxisilano
FRET	Transferência de energia de ressonância de Frörster, do inglês <i>Fluorescence resonance energy transfer</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
GSH	Glutationa
IARC	Agência internacional de pesquisa sobre o câncer, do inglês <i>international agency for reserarch on cancer</i>
IF	Fator de impressão
IFE	Efeito filtro interno, do inglês <i>internal filtration effects</i>

ITC	Calorimetria de titulação isotérmica, do inglês <i>isothermal titration calorimetry</i>
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas
LMR	Limite máximo de resíduo
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MDSPE	Extração em fase sólida dispersiva magnética, do inglês <i>magnetic dispersive solid phase extraction</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-EDS	Microscopia de raio v por dispersão de energia
MFMIP	Polímero de impressão molecular fluorescente magnético, do inglês <i>molecularly imprinted flurescent magnetic polymer</i>
MFMIP-CS	Polímero de impressão molecular fluorescente magnético recoberto com quitosana, do inglês, <i>molecularly imprinted flurescent magnetic polymer with chitosan</i>
MFNIP	Polímero não impresso fluorescente magnético, do inglês <i>Non-imprinted flurescent magnetic polymer</i>
MFNIP-CS	Polímero não impresso fluorescente magnético recoberto com quitosana, do inglês <i>Non-imprinted flurescent magnetic polymer with chitosan</i>
MIP	Polímero de impressão molecular, do inglês <i>molecularly imprinted polymer</i>
MPA	Ácido 3 mercaptopropiônico
NIP	Polímero não impresso
NPMs	Nanopartículas magnéticas
NPMs@TEOS	Nanopartículas magnética encapsulada com tetraetoxissilano
PET	Transferência eletrônica fotoinduzida, do inglês <i>international filtration effects</i>
pI	Ponto isoelétrico
PL	Fotoluminescência
PQs	Ponto quântico
SE	Elétrons secundários
SPE	Extração em fase sólida
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão

TEOS	Tetraetil ortosilicato
TG	Termogavimetria
TGA	Ácido tioglicólico
UHPLC-MS/MS	Cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, do inglês <i>Ultra-high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry</i>
USDA	Departamento de agricultura dos Estados Unidos, do inglês <i>United States departamento of agriculture</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	GLIFOSATO.....	29
2.2	CONTAMINAÇÃO POR GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA E ALIMENTOS	31
2.2.1	Glifosato e matrizes aquosas	32
2.2.2	Sucos de Frutas industrializados	33
2.2.3	Cerveja	36
2.3	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO	37
2.4	POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR E MODIFICAÇÕES PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	41
2.5	UTILIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS EM SENSORES	44
2.6	MATERIAIS A BASE DE QUITOSANA (CS).....	46
3	OBJETIVOS.....	49
3.1	OBJETIVO GERAL	49
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	49
4	METODOLOGIA	50
4.1	PARTE 1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS.....	50
4.1.1	Síntese dos PQs de CdTe@TGA	50

4.1.2	Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄@TEOS	51
4.1.3	Síntese dos MFMIP e MFNIP	52
4.1.4	Revestimento com quitosana	53
4.1.5	Caracterização das partículas obtidas.....	54
4.1.5.1	Espectroscopia no infravermelho	54
4.1.5.2	Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	54
4.1.5.3	Potencial zeta.....	55
4.1.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Raio X por Dispersão de Energia (MEV-EDS).....	55
4.1.5.5	Análise da área superficial, porosidade volume e tamanho dos poros	56
4.1.5.6	Difração de Raios X (DRX)	57
4.1.6	Experimentos de calorimetria de titulação isotérmica (ITC).....	57
4.2	PARTE 2 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA	58
4.2.1	Teste de sensibilidade do MFMIP ao glifosato em água.....	58
4.2.2	Estudo do tempo de interação entre MFMIP e glifosato em água	59
4.2.3	Estudo da variação da massa do MFMIP em água.....	59
4.2.4	Estudo da variação de pH.....	60
4.2.5	Seletividade dos MFMIP	60
4.2.6	Figuras de mérito avaliadas na determinação em água.....	62

4.2.6.1	Linearidade.....	62
4.2.6.2	Precisão e exatidão	62
4.2.6.3	Limites de quantificação e detecção.....	63
4.2.7	Aplicação em amostras reais	63
4.3	PARTE 3 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP E MFMIP-CS PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS.	64
4.3.1	Teste de sensibilidade do MFMIP e MFMIP-CS ao glifosato	64
4.3.2	Estudo do tempo de interação entre MFMIP e glifosato	65
4.3.3	Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP	66
4.3.4	Estudo do tempo de interação entre MFMIP-CS e glifosato	66
4.3.5	Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP-CS ..	67
4.3.6	Estudo da variação de pH.....	67
4.3.7	Seletividade dos MFMIP-CS	68
4.3.8	Figuras de mérito obtidas em sucos e cervejas	69
4.3.9	Aplicação em amostras reais	69
4.4	PARTE 4 - MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE APLICADAS AOS PREPARO DE AMOSTRAS COM MFMIP E MFMIP-CS E À SÍNTESE DE AMBOS OS COMPÓSITOS.....	70
4.4.1	AGREEprep: Ferramenta analítica de avaliação verde do preparo de amostras	70
4.4.2	AGREEMIP: Ferramenta analítica de avaliação verde das sínteses dos MIPs.....	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73

5.1	PARTE 1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS	73
5.1.1	Síntese dos PQs de CdTe@TGA	73
5.1.2	Síntese e caracterização das NPMs de Fe ₃ O ₄ @TEOS	80
5.1.3	Síntese dos MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS	82
5.1.4	Caracterização dos compósitos	86
5.1.4.1	Espectroscopia no infravermelho	86
5.1.4.2	Análise termogravimétrica	88
5.1.4.3	Potencial zeta.....	90
5.1.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	92
5.1.4.5	Análise da área superficial e porosidade	97
5.1.4.6	Difração de Raios X (DRX)	98
5.1.5	Estudo termodinâmico da interação MFMIP-glifosato e MFMIP-CS-glifosato via ITC.....	100
5.1.5.1	MFMIP-glifosato.....	100
5.1.5.2	MFMIP-CS-glifosato	103
5.2	PARTE 2 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA	106
5.2.1	Teste de sensibilidade do MFMIP ao glifosato em água.....	106
5.2.2	Otimização do método analítico	107
5.2.2.1	Estudo do tempo de interação dos MFMIP e glifosato em água.....	107

5.2.2.2	Estudo da variação da massa do MFMIP em água.....	109
5.2.2.3	Estudo da variação de pH.....	110
5.2.3	Avaliação da seletividade do compósito MFMIP	114
5.2.4	Figuras de mérito para análise em água	116
5.2.5	Aplicação em amostras reais	118
5.3	PARTE 3 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP E MFMIP-CS PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRA DE ALIMENTOS.....	120
5.3.1	Teste de sensibilidade dos MFMIP e MFMIP-CS ao glifosato ..	120
5.3.2	Otimização do método analítico	122
5.3.2.1	Estudo do tempo de interação dos MFMIP e glifosato	122
5.3.2.2	Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP	124
5.3.2.3	Estudo do tempo de interação dos MFMIP-CS e glifosato.....	126
5.3.2.4	Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP-CS	129
5.3.2.5	Estudo da variação de pH.....	132
5.3.3	Avaliação da seletividade do compósito MFMIP-CS.....	135
5.3.4	Figuras de mérito obtidas para o método desenvolvido para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.....	138
5.3.5	Aplicação em amostras reais de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja.....	142
5.4	PARTE 4 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS COM AQUELES PREVIAMENTE RELATADOS NA LITERATURA.	147

5.5	PARTE 5 – APLICAÇÃO DE MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE AO PREPARO DE AMOSTRAS COM MFMIP E MFMIP-CS, BEM COMO À SÍNTESE DE AMBOS OS COMPÓSITOS.....	154
6	CONCLUSÃO	158
	REFERÊNCIAS	160

1 INTRODUÇÃO

Desde a sua introdução em 1974, o glifosato, o ingrediente ativo dos produtos comerciais do Roundup® e RangerPro®, tem sido o herbicida não seletivo e de amplo espectro mais utilizado mundialmente (Rivas-Garcia *et al.*, 2022). A produção mundial de glifosato ultrapassa 800.000 toneladas por ano (Rigobello-Masini *et al.*, 2019). Estudos anteriores indicam que o composto causa poucos danos aos animais; no entanto, devido ao uso excessivo, seus níveis têm excedido significativamente a capacidade de degradação pelo ambiente, resultando em uma presença generalizada em corpos de água doce e marinhos (Gotti *et al.*, 2019; Wirth *et al.*, 2021). A presença de glifosato também foi reportada em diversas matrizes alimentares, o que impacta diretamente a segurança alimentar da população (Valentim *et al.*, 2024).

As análises para determinação de glifosato são realizadas por meio de metodologias analíticas eficientes e confiáveis (Masci *et al.*, 2024). No que se refere à presença desse contaminante em alimentos, a literatura apresenta estudos que relatam a detecção do herbicida em amostras de sucos de frutas e cervejas (Jansons *et al.*, 2018; Khrolenko; Wieczorek, 2005). As técnicas analíticas mais utilizadas envolvem a cromatografia acoplada à espectrometria de massas. Rotineiramente, duas abordagens principais são empregadas: LC-MS/MS e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Na LC-MS/MS, são utilizadas colunas de fase reversa e de troca iônica. Quando se empregam colunas de fase reversa, é necessário realizar um processo de derivatização para melhorar a afinidade do analito com a fase estacionária. No caso do GC-MS, a derivatização também é essencial, pois visa aumentar a volatilidade do analito, viabilizando sua análise. Apesar da eficácia dessas técnicas na detecção do herbicida, a cromatografia apresenta algumas limitações, como o alto custo dos equipamentos, a necessidade de treinamento especializado dos analistas, o consumo significativo de solventes orgânicos e o longo tempo de análise (Rigobello-Masini *et al.*, 2019).

Devido à natureza contaminante do glifosato, que frequentemente está presente em níveis traço em amostras de elevada complexidade, contendo diversos interferentes, como polissacarídeos, gorduras e proteínas, a preparação da amostra e a pré-concentração do analito tornam-se etapas cruciais para o sucesso da análise. Nesse contexto, a extração em fase sólida (SPE), especialmente na determinação de glifosato em alimentos, destaca-

se como uma abordagem relevante (Ding *et al.*, 2016; Hogendoorn *et al.*, 1999; Marek *et al.*, 2014; Nagatomi *et al.*, 2013). Embora seja uma das técnicas mais amplamente utilizadas na preparação de amostras, a SPE apresenta algumas limitações. As fases sólidas disponíveis comercialmente são pouco seletivas e requerem um pré-tratamento da amostra para a remoção de macromoléculas. Além disso, o formato em cartuchos dos dispositivos comerciais pode acarretar desafios operacionais, como entupimentos e formação de caminhos preferenciais durante as análises, comprometendo a recuperação do analito de interesse. Portanto, observa-se um crescimento nos estudos voltados ao uso de materiais seletivos na purificação de amostras complexas, bem como em abordagens alternativas à SPE convencional.

Nesse contexto, destacam-se o emprego de polímeros de impressão molecular (MIP, do inglês *molecularly imprinted polymers*) e a técnica de Extração em Fase Sólida Dispersiva Magnética (MDSPE, do inglês *magnetic dispersive solid phase extraction*). Os MIP são polímeros sintéticos que se moldam tridimensionalmente à molécula de interesse, formando cavidades impressas com base em sua estrutura, o que permite uma extração altamente seletiva. Esses materiais podem, ainda, ser incorporados com sondas fluorescentes, permitindo a geração de sinais por meio da espectroscopia de fluorescência e também conter nanopartículas magnéticas (NPMs) para aplicação em MDSPE (Kong *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019).

Estudos recentes indicam que a incorporação de pontos quânticos (PQs) nas estruturas poliméricas torna os MIP candidatos promissores como sensores seletivos para a determinação direta de diferentes substâncias por espectroscopia de fluorescência (Díaz-Álvarez; Martín-Esteban, 2021). A detecção de analitos por espectroscopia de fluorescência tem se tornado altamente atrativa devido à sua abordagem relativamente simples, boa sensibilidade, seletividade, resposta rápida, custo relativamente baixo e capacidade de proporcionar uma detecção em tempo real (Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Martínez *et al.*, 2025).

Embora os sensores ópticos molecularmente impressos já venham sendo utilizados na determinação de analitos em baixas concentrações em amostras aquosas (Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019), sua aplicação em matrizes complexas, como

amostras alimentícias, especialmente aquelas ricas em macromoléculas, como corantes, açúcares e proteínas ainda representa um desafio. No caso de alimentos como cerveja e suco de frutas, essa limitação está relacionada à possível adsorção de interferentes na superfície do compósito, o que pode bloquear o acesso dos analitos de interesse às cavidades seletivas. Uma estratégia para mitigar essa limitação é a proteção da superfície do material, de modo a impedir a adsorção desses interferentes. Assim, substâncias de alto peso molecular, ao entrarem em contato com o polímero, serão impedidas, por mecanismos físico-químicos, de se acumularem na superfície, enquanto moléculas de baixo peso molecular conseguirão se difundir por essas camadas e alcançar os sítios de ligação. Um exemplo dessa abordagem é o revestimento com quitosana (CS) (Huang *et al.*, 2018).

A CS é um material muito versátil que pode ser bastante vantajoso quando utilizado em recobrimento de materiais, pois é biodegradável, biocompatível, não tóxico e de origem natural, ou que a torna uma alternativa “verde” (Riseh *et al.*, 2023). Além disso, permite a formação de filmes contínuos e aderentes à superfície, aumentando a estabilidade físico-química do material em que foi depositado. No entanto, a CS tem sido utilizado até o momento como recobrimento de embalagens e filmes (Dai *et al.*, 2025), lipossomas (Sebaaly *et al.*, 2021), implantes dentários (Mahmood *et al.*, 2024), entre outros. Porém, na literatura, não se encontra relato sobre o recobrimento de adsorventes com CS com o propósito de proteção e aplicação em matrizes complexas.

Com base no exposto, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos sensores magnéticos molecularmente impressos, modificados com pontos quânticos de CdTe@TGA e nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄@TEOS, com e sem revestimento de CS, empregados como sensores para a determinação direta de glifosato em amostras de água para consumo e de alimentos, como sucos de frutas e cervejas, por meio de espectroscopia de fluorescência.

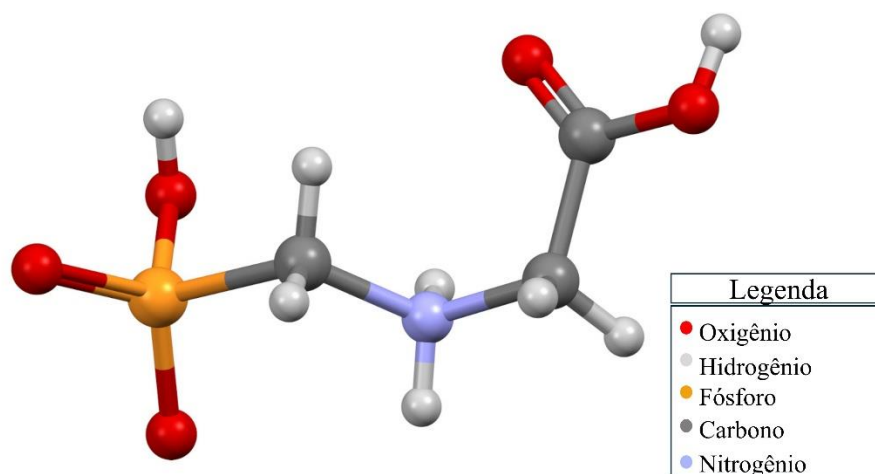
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será realizada a revisão de temas importantes para a construção do presente trabalho: glifosato, contaminação por glifosato em amostras de água e alimentos, métodos de determinação de glifosato, MIPs, compósitos e nanocompósitos, PQs e QS.

2.1 GLIFOSATO

Atualmente, pesticidas e herbicidas são amplamente utilizados na agricultura com o objetivo de melhorar a qualidade e o rendimento das culturas. O glifosato (N-(fosfonometil) glicina) é um herbicida não seletivo, empregado desde 1974 no controle de plantas daninhas, sendo amplamente aplicado em pomares, calçadas, no manejo de vegetação, entre outros contextos (Clermont-Paquette *et al.*, 2023). Sua estrutura química está representada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química espacial para a representação da molécula de glifosato.



Fonte: Autor (2026)

O glifosato foi sintetizado pela primeira vez em 1970 pela empresa Monsanto®. Desde então, sua comercialização se expandiu, alcançando atualmente o status de

herbicida mais vendido no mundo, com registro em órgãos reguladores de mais de 120 países. A produção global anual ultrapassa 800.000 toneladas (Rigobello-Masini *et al.*, 2019). Além disso, esse herbicida apresenta forte retenção no solo, alta solubilidade em água e um longo tempo de meia-vida no meio ambiente (Nsibande; Forbes, 2016).

Estudos iniciais *in vivo* demonstraram que o glifosato puro não apresentou efeitos tóxicos significativos em mamíferos; entretanto, essas avaliações não consideraram a formulação comercial do herbicida, que inclui coformulantes capazes de aumentar seu potencial tóxico (Defarge *et al.*, 2018; Martins-Gomes *et al.*, 2022). Pesquisas recentes destacam que os adjuvantes presentes nas formulações podem ser responsáveis por efeitos tóxicos mais pronunciados do que o glifosato isolado, incluindo propriedades citotóxicas, genotóxicas e disruptoras endócrinas (Defarge *et al.*, 2018; Mesnage *et al.*, 2015). A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) classificou o glifosato como "provavelmente carcinogênico" para humanos, reforçando preocupações sobre sua segurança, embora haja divergências regulatórias entre países (Peillex; Pelletier, 2020; Lacroix; Kurrasch, 2023). Além disso, evidências sugerem que a exposição ao herbicida pode causar inflamação, estresse oxidativo e disfunções no sistema imunológico em mamíferos (Peillex; Pelletier, 2020). Portanto, a toxicidade do glifosato deve ser avaliada considerando suas formulações comerciais completas e não apenas o princípio ativo isolado (Klátyik *et al.*, 2025). Essa abordagem é fundamental para uma avaliação mais precisa dos riscos à saúde humana e para orientar políticas regulatórias eficazes.

Além disso, à medida que o uso do glifosato se tornou mais difundido, surgiram relatos de problemas de saúde relacionados à sua exposição, como, por exemplo, anormalidades cardiovasculares observadas em residentes de áreas agrícolas (Martins-Gomes *et al.*, 2022). Ademais, estudos mais recentes demonstraram um aumento nas evidências de carcinogenicidade (Lacroix; Kurrasch, 2023), efeitos tóxicos do glifosato e de seus metabólitos mesmo em concentrações abaixo dos limites regulatórios, bem como complicações de saúde associadas ao uso combinado do glifosato com outros herbicidas (Klátyik *et al.*, 2025).

Alguns pesquisadores relatam que o glifosato pode estar associado à maioria das doenças modernas ocidentais (Samsel; Seneff, 2013), enquanto outros argumentam principalmente sobre os danos que esse composto pode causar ao meio ambiente (Mesnage *et al.*, 2015). Em razão dessas preocupações, diversas agências reguladoras, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), reavaliaram a toxicidade desse herbicida.

As agências reguladoras apresentam opiniões divergentes quanto à classificação toxicológica do glifosato, especialmente após a avaliação da IARC em 2015, que demonstrou efeito carcinogênico em seres humanos, enquanto a Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos e a Autoridade Europeia para Segurança dos Alimentos da União Europeia consideram improvável de representar risco carcinogênico significativo (Székács; Darvas, 2018; Galli *et al.*, 2024). Essas instituições são responsáveis por estabelecer os limites máximos permitidos de resíduos de glifosato em água, solo, ar e alimentos para proteger a saúde pública (Pereira, 2018). Segundo a ANVISA, o Limite Máximo de Resíduos (LMR) corresponde à quantidade máxima legalmente permitida de defensivos agrícolas em alimentos; contudo, ainda existem lacunas na legislação brasileira, pois muitos alimentos não possuem LMR definido para o glifosato (Moraes, 2019; Galli *et al.*, 2024). A falta de padronização e as diferenças metodológicas nas avaliações regulatórias refletem a complexidade em determinar os riscos reais associados ao uso do herbicida.

Nesse sentido, torna-se evidente a importância do monitoramento da presença de glifosato em amostras ambientais, alimentos e fluidos biológicos (Huhn, 2018), uma vez que essa prática é essencial para garantir a segurança dos indivíduos e dos ecossistemas. Assim, o desenvolvimento de metodologias analíticas eficientes, rápidas e de baixo custo para a quantificação desse herbicida constitui uma ferramenta fundamental para orientar as ações de agências reguladoras e fiscalizadoras.

2.2 CONTAMINAÇÃO POR GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA E ALIMENTOS

2.2.1 Glifosato e matrizes aquosas

Nos últimos anos, o aumento da demanda global por alimentos, impulsionado pelo crescimento populacional, tem levado a um uso mais intenso de agroquímicos nas práticas agrícolas. No entanto, essa prática pode acarretar impactos ambientais (Tsai, 2019), uma vez que uma das principais preocupações globais em nossa sociedade é a poluição da água provocada por pesticidas, como, por exemplo, glifosato, devido aos potenciais efeitos adversos desses compostos nos ecossistemas e na saúde humana (Espinoza-Montero *et al.*, 2020).

Além disso, o glifosato é considerado um contaminante emergente, ou seja, ainda não há regulamentações que exijam seu monitoramento ou a divulgação pública de sua presença no abastecimento de água ou em águas residuais. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos define um poluente emergente como uma substância química ou material que, devido a uma nova fonte de origem ou a um novo caminho de exposição, e para o qual ainda não existem padrões de saúde publicados, representa uma ameaça percebida, potencial ou real à saúde humana ou ao meio ambiente (Morin-Crini *et al.*, 2022).

Uma extensa revisão reúne evidências da presença de glifosato e seus derivados em diversos compartimentos ambientais, como águas subterrâneas, águas superficiais (riachos, lagos, rios e drenos), sedimentos marinhos, água do mar, chuva e água potável (Allinson *et al.*, 2016; Bradley *et al.*, 2017; Okada *et al.*, 2018; Valle *et al.*, 2019). Diante disso, o monitoramento desse analito em recursos hídricos torna-se essencial. Os órgãos governamentais têm a responsabilidade de estabelecer limites aceitáveis para a presença desse herbicida na água, com o objetivo de proteger a saúde humana (Pereira, 2018).

Os LMRs para o glifosato na água apresentam variações significativas entre diferentes países, refletindo abordagens regulatórias distintas. Na União Europeia, o LMR é fixado em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os pesticidas, independentemente da estrutura química

ou atividade biológica, adotando um critério mais restritivo para proteção ambiental e da saúde humana. Nos Estados Unidos, o limite é muito mais elevado, estabelecido em 700 $\mu\text{g L}^{-1}$, considerando a persistência e toxicidade específicas de cada pesticida. O Canadá recomenda um nível máximo de 280 $\mu\text{g L}^{-1}$, posicionando-se entre os valores da União Europeia e dos Estados Unidos (Brovini *et al.*, 2021). No Brasil, a ANVISA e o Ministério da Saúde definiram o LMR para glifosato em água em 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor que tem sido frequentemente ultrapassado em estudos ambientais, indicando desafios na aplicação e fiscalização dessas normas (Lima *et al.*, 2023). Essas discrepâncias evidenciam a necessidade de harmonização internacional dos critérios regulatórios para garantir maior proteção dos ecossistemas aquáticos e da saúde pública, especialmente diante das concentrações detectadas que frequentemente excedem os limites legais mesmo em países com legislação rigorosa (Brovini *et al.*, 2021; Navarro *et al.*, 2024).

2.2.2 Sucos de Frutas industrializados

A determinação de resíduos de glifosato em sucos de frutas industrializados é um tema relevante devido ao uso extensivo desse herbicida na agricultura e às crescentes preocupações sobre seus potenciais riscos à saúde humana. Muitos estudos demonstram que resíduos de glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), podem ser detectados em sucos de frutas processados, embora geralmente em níveis baixos e abaixo dos LMRs estabelecidos por órgãos regulatórios (Krolenko; Wieczorek, 2005; Coutinho *et al.*, 2007; Rivas-Garcia *et al.*, 2022; Su *et al.*, 2023).

Técnicas analíticas avançadas, como LC-MS/MS, sensores eletroquímicos e técnicas baseadas em extração QuEChERS, têm sido utilizados para quantificar glifosato com alta sensibilidade em matrizes complexas, como sucos de frutas (Oliveira *et al.*, 2018; Ding *et al.*, 2021; Traiwatcharanon *et al.*, 2023). A literatura também destaca desafios analíticos, como interferências da matriz do suco e a necessidade de métodos robustos para evitar falsos positivos (Krolenko; Wieczorek, 2005; Coutinho *et al.*, 2007). Neste trabalho, serão estudadas três matrizes de sucos de frutas processados: uva, laranja e morango.

A uva, cujo nome científico é *Vitis* sp., está sendo cada vez mais explorada, tanto em sua forma natural quanto na forma de seus derivados. Devido às suas excelentes propriedades nutricionais, o cultivo da uva e a produção de seus subprodutos têm ganhado relevância. Anualmente, observa-se um aumento na produção de uvas e de produtos derivados, tais como vinho, geleia, suco, vinagre, passas e óleo de semente de uva (Syrgabek; Alimzhanova, 2022).

A qualidade dos alimentos tornou-se uma preocupação séria e significativa devido ao aumento do uso de pesticidas, como o glifosato. No cultivo de uvas, o glifosato é empregado para combater potenciais pragas e doenças, reduzindo os riscos à saúde das videiras em todas as fases de maturação (Flamini, 2003). Além disso, durante o amadurecimento, as uvas podem ser afetadas por uma variedade de insetos (Syrgabek; Alimzhanova, 2022). Em algumas situações, ocorre o uso inadequado desse pesticida durante o cultivo das uvas, resultando na ultrapassagem dos níveis permitidos de resíduos.

No Brasil, o LMR para a uva é estabelecido exclusivamente para a fruta in natura, sem diferenciação para produtos derivados, como suco ou vinho, que devem seguir os mesmos valores e não apresentar resíduos acima do permitido pela legislação vigente. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e a ANVISA fixaram o LMR para glifosato na uva em até 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor que coincide com o limite adotado nos Estados Unidos. Já na União Europeia, o LMR para glifosato na uva é mais permissivo, estabelecido em 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essas diferenças refletem variações regulatórias importantes entre os mercados, que podem impactar o comércio internacional de frutas e seus derivados devido à heterogeneidade dos padrões de segurança alimentar. Apesar dessas discrepâncias, estudos indicam que os níveis de resíduos encontrados geralmente estão abaixo dos LMRs estabelecidos e não representam risco significativo à saúde do consumidor (Garrido; Botton, 2021; Araujo *et al.*, 2023).

O suco de laranja apresenta produção estimada em 1,1 milhão de toneladas. O Brasil, segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, do inglês *United States Department of Agriculture*), foi responsável por 29,0% da produção global, totalizando 13,5 milhões de toneladas em 2025 (USDA, 2025). A citricultura brasileira concentra-se principalmente na região Sudeste, especialmente no estado de São Paulo,

que responde por mais de 75,0% da produção nacional, com 366.446 hectares cultivados, representando 60,0% da área plantada com citros no país (Sindra, 2023).

Além de competirem com as árvores cítricas por recursos, as plantas daninhas podem reduzir a produtividade em até 50,0%, servir de hospedeiras para insetos vetores e patógenos e ainda dificultar a realização de práticas culturais. Por isso, o manejo adequado dessas plantas é essencial para garantir pomares saudáveis e altamente produtivos (Atakan; Pehlivan, 2020). Embora algumas práticas não químicas de manejo de plantas daninhas já estejam sendo adotadas em pequena escala pelos citricultores (Azevedo, 2020), o controle dessas plantas na citricultura ainda é predominantemente realizado com o uso de herbicidas, aplicados tanto nas áreas sob a copa das árvores (intralinhas) quanto entre as fileiras dos pomares (entrelinhas) (Martinelli et al., 2022a). No entanto, no Brasil, o número de herbicidas autorizados para uso em pomares cítricos é bastante limitado, pois apenas 10 ingredientes ativos estão registrados para essa finalidade (Amaral *et al.*, 2023). Dentre eles, o glifosato é o mais utilizado, devido ao seu amplo espectro de controle de plantas daninhas e ao seu baixo custo (Azevedo *et al.*, 2020; Cruz *et al.*, 2020; Martinelli *et al.*, 2022a; Martinelli *et al.*, 2022b).

O LMR para a laranja no Brasil é definido de forma unificada para toda a classe *Citrus*, sem distinção entre as diferentes espécies ou entre consumo *in natura* e produtos derivados, exigindo que todas as frutas cítricas respeitem os mesmos limites e não apresentem resíduos de agrotóxicos não registrados ou acima do permitido pela legislação vigente. Assim, a ANVISA estabeleceu um LMR mais restritivo para a classe *Citrus*, limitando a concentração máxima de glifosato a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em contraste, na União Europeia, o LMR para glifosato na laranja está fixado em 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor semelhante ao adotado nos Estados Unidos, que também estabelece um limite mais permissivo. Essa diferença regulatória evidencia uma postura mais cautelosa do Brasil em relação ao uso de glifosato em frutas cítricas, possivelmente refletindo preocupações com a segurança alimentar e a saúde pública (Souza *et al.*, 2023).

Por fim, os morangos são amplamente apreciados em todo o mundo por seu sabor característico e elevado valor nutricional. Pertencente ao gênero *Fragaria*, da família Rosaceae, essa planta perene possui mais de 20 variedades (Aaby *et al.*, 2012). Com seu

sabor agradável e alto teor de vitamina C, flavonoides e compostos fenólicos, o morango é consumido de diversas formas, como fresco, processado (suco de frutas) ou congelado (Yazici *et al.*, 2019). No entanto, pragas de solo representam uma importante causa de doenças em morangueiros, reduzindo a produtividade das culturas e provocando perdas nas plantas. Para prevenir danos causados por diversas doenças, como o complexo de podridão negra da raiz, podridão vermelha da raiz, mofo cinzento, podridão dos frutos por *Botrytis*, oídio e manchas foliares, geralmente provocadas por diferentes fungos, o controle químico com pesticidas é amplamente utilizado. Contudo, embora os pesticidas contribuam para o aumento da produtividade agrícola, o uso inadequado pode resultar em resíduos prejudiciais, representando riscos para o meio ambiente e a saúde humana (Yazici *et al.*, 2019).

No Brasil, o LMR para o morango é estabelecido exclusivamente para a fruta *in natura*, sem distinção para seus derivados, como suco. Dessa forma, os produtos processados de morango devem obedecer aos mesmos limites estabelecidos para a fruta fresca e não podem conter resíduos de pesticidas não registrados, como o glifosato. No entanto, estudos já demonstraram a presença de resíduos de glifosato tanto na fruta *in natura* quanto em seus produtos processados, evidenciando uma preocupação em relação à segurança alimentar (Su *et al.*, 2023).

2.2.3 Cerveja

A cerveja é a bebida alcoólica mais consumida no Brasil (WHO, 2018), além disso, é o terceiro país maior produtor no mundo, ficando atrás apenas da China e Estados Unidos (KIRIN HOLDINGS COMPANY LTD, 2023). Portanto, é de extrema relevância o controle de qualidade desse alimento, para garantir a segurança dos consumidores.

As matérias-primas essenciais para a produção de cerveja são água, malte de cevada, lúpulo e levedura cervejeira. Adicionalmente, outros cereais maltados ou não maltados podem ser utilizados, substituindo parcial ou totalmente o malte de cevada. No entanto, é importante considerar os principais perigos químicos ao longo da cadeia

produtiva da bebida, desde o campo até o copo, sendo os resíduos de herbicidas, como o glifosato, um exemplo significativo de risco (Rodrigues; Azevedo, 2023).

Os resíduos de glifosato utilizados no cultivo e armazenamento dos cereais, ou até mesmo provenientes de outras matérias-primas como o lúpulo e a água, podem permanecer na bebida (González *et al.*, 2024; Rocío-Bautista *et al.*, 2022). No entanto, ainda não existe LMR estabelecido para o glifosato em cervejas na legislação brasileira ou internacional.

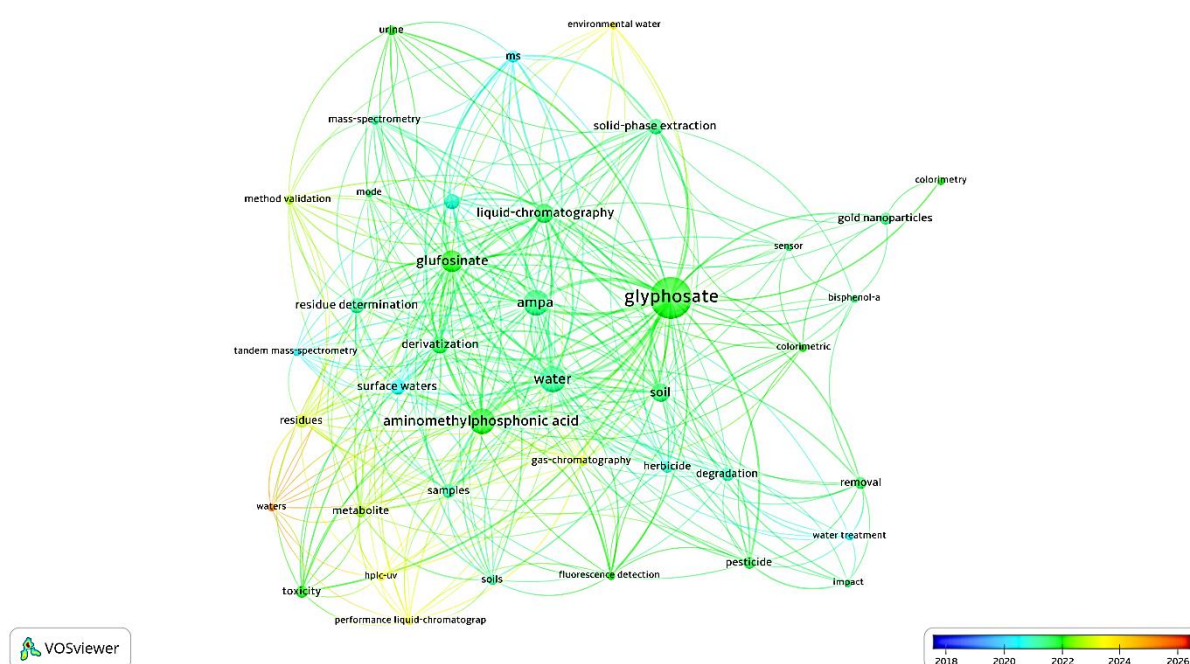
2.3 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO

O glifosato é um pesticida altamente polar e solúvel em água, contendo grupos fosfônicos, aminos e carboxílicos em sua estrutura, o que o torna um composto iônico ($\log K_{ow} = -3,40$) (Rigobello-Masini *et al.*, 2019). Seu baixo peso molecular e a ausência de grupos cromóforos ou fluoróforos dificultam significativamente sua detecção analítica. Além disso, o glifosato apresenta uma meia-vida de 2 a 215 dias no solo e de 9 a 91 dias em meio aquático. Portanto, possui alta estabilidade ambiental devido à sua capacidade de complexar-se com metais, o que contribui para sua persistência em diferentes matrizes, como solo, água e alimentos (Singh *et al.*, 2020). Essas características químicas exigem métodos analíticos sofisticados, geralmente baseados em técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas, que requerem etapas complexas de extração e derivatização para aumentar a volatilidade e a estabilidade do composto durante a análise. A dificuldade na detecção também está relacionada à necessidade de equipamentos avançados e procedimentos laboriosos, o que limita análises em tempo real ou em campo (Valle *et al.*, 2019).

Com o objetivo de avaliar as metodologias mais utilizadas para a determinação de glifosato, foi realizado um estudo bibliométrico. A bibliometria pode ser definida como um método de análise bibliográfica quantitativa aplicada à pesquisa científica, fornecendo dados que representam as atuais tendências de investigação (Su; Lee, 2010). A busca foi realizada na base de dados *Web of Science*, abrangendo o período de 2018 a 2026, e resultou na identificação de 317 publicações relacionadas à determinação de glifosato.

Utilizando o software *VOSviewer*, foi elaborado um mapa conceitual com todos os estudos encontrados, considerando as palavras-chave interligadas que aparecem pelo menos quatro vezes nos trabalhos. Essas relações estão representadas na Figura 2.

Figura 2 - Mapa conceitual dos estudos sobre determinação de glifosato identificados na base *Web of Science* entre os anos de 2018 e 2026.



Fonte: Autor (2026)

Ao analisar a Figura 2 e os artigos selecionados, observa-se que cerca de 90% dos estudos utilizam a LC-MS/MS, consolidando-a como a técnica mais amplamente empregada na determinação de glifosato e seus metabólitos. A preferência pela LC-MS/MS se deve à sua capacidade de análise direta, especialmente com colunas de troca iônica, que dispensam etapas complexas de derivatização, proporcionando maior sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade. Em contraste, poucos estudos relatam o uso da GC-MS para essa finalidade, principalmente devido às limitações metodológicas associadas à necessidade de derivatização prévia para tornar o glifosato volátil e detectável, pois o ponto de fusão do glifosato é de 189 °C e se decompõe a 230 °C,

características que inviabilizam sua análise direta por GC-MS. Consequentemente, torna-se obrigatória uma etapa de derivatização para obtenção de um derivado adequado à detecção por GC-MS (Racio-Bautista *et al.*, 2022; Kim *et al.*, 2024).

A derivatização, seja pré- ou pós-coluna, por meio de reações como esterificação ou acilação, é necessária para melhorar a volatilidade, a retenção cromatográfica e a sensibilidade do analito. Entretanto, a complexidade desses procedimentos, que frequentemente envolvem múltiplas etapas sequenciais como extração, derivatização, pré-concentração e purificação, evidencia a importância do desenvolvimento de metodologias mais diretas e eficazes para a determinação de glifosato (Kumsal *et al.*, 2022).

Além disso, por se tratar de um analito por vezes presente em concentrações muito baixas e em matrizes complexas, técnicas de preparo de amostra que visem pré-concentrar e melhorar a seletividade em processos de extração são importantes. Assim, a SPE vem sendo muito usada na determinação de glifosato em alimentos e água (Ding *et al.*, 2016; Hogendoorn *et al.*, 1999; Marek; Koskinen, 2014; Nagatomi *et al.*, 2013). A maioria dos estudos que realizam a determinação de glifosato e utilizam SPE empregaram como fases sólidas fase reversa, de troca iônica e sorventes de fase mista. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Nagatomi *et al.* 2013, que desenvolveu um método para análise simultânea de glifosato, glufosinato e três produtos relacionados em cerveja, chá de cevada e seus ingredientes (malte e milho). As amostras foram extraídas e purificadas com um cartucho de SPE de troca aniônica forte e foram analisadas por LC-MS/MS com coluna de troca aniônica.

No estudo desenvolvido por Din *et al.* 2016, desenvolveu-se um método para determinar glifosato em soja, milho, cenoura, maçã e repolho picante. As amostras foram extraídas com água, em seguida, a solução foi percolada por um cartucho contendo octadecila (C18) como fase extratora para remover interferentes. Posteriormente, esse extrato foi novamente percolado por um cartucho de SPE de troca aniônica forte. As amostras foram então analisadas em um LC-MS/MS utilizando uma coluna de troca aniônica fraca. Os resultados mostraram uma boa eficiência do método, resultando em um baixo limite de quantificação e boa exatidão e precisão.

Embora esses métodos ofereçam alta precisão, exatidão e excelente reprodutibilidade, eles geralmente envolvem pré-tratamentos complexos das amostras, exigem operadores especializados e demandam tempo adicional para a análise (Sawetwong *et al.*, 2021). Diante dessas limitações, surgiram técnicas alternativas que possibilitam a detecção de glifosato de forma mais rápida, econômica e simplificada. Entre essas abordagens, destacam-se os métodos baseados em inibição enzimática (Ibarra-bouzada; Hernández; Kergaravat, 2021), imunoensaios (Viirlaid *et al.*, 2019), biossensores eletroquímicos (Ding *et al.*, 2021) e sensores fluorescentes (Wang *et al.*, 2023; Feliciano *et al.*, 2025).

Além das técnicas já mencionadas, observa-se um aumento no número de publicações voltadas ao desenvolvimento de MIPs para a detecção de glifosato. Os MIPs são materiais sintéticos que apresentam sítios de reconhecimento específicos, capazes de se ligar seletivamente ao analito de interesse (De Faria *et al.*, 2017). O primeiro MIP sintetizado para a determinação de glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) foi aplicado na análise desses compostos em amostras de água subterrânea, permitindo recuperações superiores a 80% para ambos os analitos em amostras fortificadas. Em amostras reais, no entanto, apenas o glifosato foi detectado utilizando-se a técnica de Cromatografia Líquida de Ultra-Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de massas em Tandem (UHPLC-MS/MS, do inglês *Ultra-High-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry*) (Puzio *et al.*, 2014).

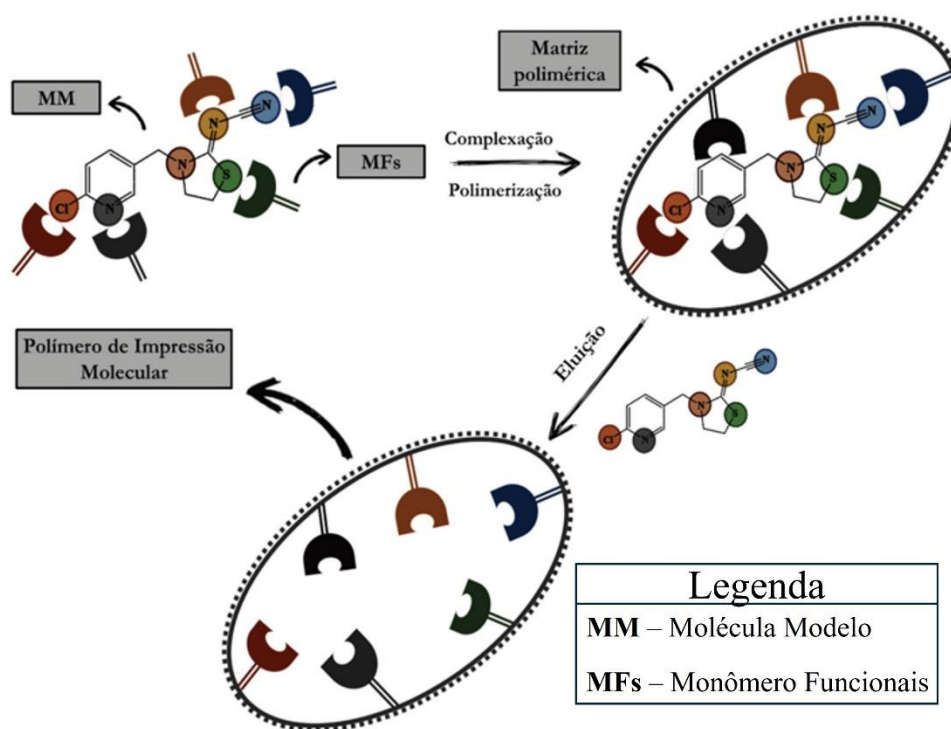
Os estudos publicados, até o momento, sobre a determinação de glifosato, especialmente em alimentos, destacam as dificuldades analíticas envolvidas, bem como a necessidade do desenvolvimento de novos métodos. Isso se deve, principalmente, à complexidade dos procedimentos atualmente utilizados, que geralmente envolvem múltiplas etapas, além de serem demorados e de alto custo (González-Cruz *et al.*, 2025).

2.4 POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR E MODIFICAÇÕES PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Há alguns anos, cresce a demanda por métodos seletivos de análise de moléculas orgânicas, capazes de reduzir ou eliminar interferentes. Por isso, muitas pesquisas têm se dedicado a desenvolver sistemas de reconhecimento molecular para extrair compostos específicos de matrizes complexas, aumentando a eficiência e a seletividade do processo (Ma *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019). Portanto, o emprego dos MIP em análises químicas que demandam seletividade é crescente.

Durante o processo de síntese dos MIPs, os sítios de reconhecimento são formados pelo arranjo de monômeros funcionais polimerizáveis ao redor da molécula molde. Inicialmente, estabelecem-se interações específicas entre o monômero funcional e a molécula molde, originando complexos pré-polimerização. Esses complexos são então estabilizados por reações de entrecruzamento durante a polimerização, resultando em uma matriz polimérica rígida. Após a polimerização, a remoção da molécula molde gera cavidades específicas, os chamados sítios de reconhecimento que apresentam elevada afinidade pelo analito de interesse^{15,68}. Essa característica confere aos MIPs alta seletividade, tornando-os promissores como sensores químicos ou bioquímicos para a análise de compostos em matrizes complexas (Ma *et al.*, 2015; Machicote *et al.*, 2018; Ansari; Karimi, 2017; Shi *et al.*, 2019). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática do processo geral de síntese de um MIP.

Figura 3 - Representação esquemática das etapas utilizadas na síntese dos polímeros de impressão molecular.



Fonte: Silva & Nascimento Jr., 2020.

Embora cumpram bem o seu propósito, a utilização dos MIP da forma como foram originalmente concebidos, apresenta algumas limitações em sua aplicação. A primeira delas é a baixa razão entre a área superficial do material obtido e o seu volume, fato que diminui a capacidade de interação da matriz polimérica com as amostras (Ma *et al.*, 2015). A segunda é a ausência da capacidade de transdução e geração de sinal analítico que possa ser correlacionado à presença da molécula alvo (Li *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2025), portanto, a detecção e quantificação do analito exigem a sua remoção da matriz e o uso de técnicas analíticas por vezes caras e de difícil manuseio, como exemplos, a GC-MS e a LC-MS/MS (Li *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2018; Wang; Pagett; Zhang, 2023).

Com o objetivo de minimizar essas limitações, novas estratégias de síntese dos MIP e a incorporação de outros elementos na rede polimérica vêm sendo estudadas e aplicadas. Uma dessas estratégias é a obtenção de polímeros mistos, orgânico-

inorgânicos, chamados de compósitos. Quando a síntese desses materiais híbridos é conduzida de modo a se obter partículas em escala nanométrica, o produto obtido é chamado de nanocompósito. Os nanocompósitos baseados em MIP possuem propriedades físicas e químicas diferenciadas, que são dependentes dos materiais selecionados para sintetizá-los, podendo apresentar propriedades ópticas, térmicas e magnéticas, além de exibirem uma elevada área superficial, contribuindo para sua utilização como sensores (Shivastava; Jandon; Jain, 2016; Ammari et al., 2017; Zhang et al., 2019).

Alguns nanocompósitos baseados em MIP são obtidos pela incorporação de nanopartículas em sua estrutura (King *et al.*, 2016; Machicote *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019). Nanopartículas luminescentes, incluindo sílicas dopadas com corantes, os PQs e nanopartículas magnéticas (Puzio *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2019) podem ser utilizadas, tornando o material multifuncional.

Um exemplo é o estudo realizado por Ren e Chen (2015), no qual os autores sintetizaram um MIP e o integraram a um compósito de PQs para detecção de cifenotrina. O material híbrido (QDs@MIP) demonstrou que o *quenching* (extinção) da fluorescência dos PQs ocorria de forma acentuada quando o MIP era carregado com cifenotrina. Esse fenômeno foi aproximadamente três vezes mais intenso no MIP em comparação ao não impresso (NIP), o que confirma a formação de cavidades seletivas no MIP, capazes de reconhecer o pesticida-alvo com alta especificidade. O método desenvolvido apresentou limite de detecção de $9,0 \text{ nmol L}^{-1}$ para cifenotrina em água, com uma faixa de linearidade entre $0,1$ e $80,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Na aplicação a amostras reais de água, foram obtidas recuperações variando de 88,5% a 97,1%, com desvios-padrão relativos entre 3,1% e 6,2%. O estudo demonstra uma estratégia inovadora e versátil para a produção de compósitos híbridos inorgânico-orgânicos baseados em PQs revestidos com MIP, com alta seletividade em meios aquosos, sendo promissores para o desenvolvimento de sondas químicas sensíveis.

2.5 UTILIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS EM SENSORES

Entre os nanomateriais mais inovadores e promissores para aplicações em sensores destacam-se os PQs, nanomateriais semicondutores que já conquistaram espaço em áreas como displays (Luo *et al.*, 2013), concentradores de luz (Song *et al.*, 2018), energia fotovoltaica (Liu *et al.*, 2018) e como sondas ópticas em sistemas analíticos (Alvarenga *et al.*, 2023). O sucesso dos PQs decorre de propriedades intrínsecas notáveis (Wang *et al.*, 2023a):

- Banda de absorção ampla;
- Banda de emissão estreita (abaixo de 40 nm);
- Alto rendimento quântico (podendo superar 90%);
- Possibilidade de ajuste da banda de emissão em uma ampla faixa de comprimento de onda;
- Alta resistência das propriedades ópticas em condições físico-químicas externas, por exemplo, pH, temperatura ou potência do feixe de excitação.

Os PQs são nanopartículas com um tamanho tipicamente entre 1 nm e 10 nm confinadas em três dimensões com estados de energia quantizados devido ao seu tamanho menor que o raio de Bohr (Kazemifard; Ensafi; Dehkordi, 2021). As propriedades de fluorescência dos PQs podem ser ajustadas alterando-se o tamanho, a morfologia, a composição, a dopagem e o ligante de superfície. Por essas razões, os pontos quânticos têm sido aplicados sucessivamente em sensores de fluorescência com base em suas excelentes propriedades, como boa estabilidade óptica e fácil modificação de superfície e ajuste óptico (Kaur *et al.*, 2022).

A versatilidade dos PQs em sensores está diretamente relacionada à sua sensibilidade às interações superficiais. A luminescência desses nanocristais pode ser modulada tanto pelo aumento quanto pela diminuição da fluorescência quando interagem com diferentes espécies químicas. A alteração no rendimento quântico de fluorescência dos PQs ocorre principalmente devido a mecanismos como efeito de supressão

(*quenching*), transferência de energia por ressonância de Förster (FRET, do inglês *fluorescence resonance energy transfer*), transferência eletrônica fotoinduzida (PET, do inglês *photoinduced electron transfer*), efeito filtro interno (IFE, do inglês *inner filter effect*) e agregação induzida por analitos ou interferentes (Loskutova *et al.*, 2025). Por outro lado, certos analitos podem promover passivação superficial ou inibir processos de *quenching*, resultando no aumento do sinal fluorescente (“*turn-on sensors*”) (Lesiak *et al.*, 2019).

O FRET é um processo não radiativo de acoplamento dipolo-dipolo entre dois fluoróforos próximos, no qual um doador excitado transfere sua energia para um aceptor, alterando intensidade e tempo de vida de fluorescência do sistema. Já o efeito PET, ocorre transferência de carga entre doador e aceptor após excitação, em regime redutor ou oxidante, modulando a fluorescência conforme a complexação do analito com grupos contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Nos efeitos de IFE, o quencher em alta concentração apenas absorve luz de excitação ou emissão, causando aparente extinção sem alterar o tempo de vida ou formar novas espécies; já os efeitos de agregação levam à aproximação e aglomerados maiores de PQs, favorecendo caminhos não radiativos e perda de emissão (Wang *et al.*, 2023a). Como resultado dessas propriedades atraentes, os PQs surgiram como uma poderosa ferramenta analítica, levando à introdução de uma nova categoria de sondas fluorescentes que demonstraram grande potencial para monitoramento biológico, biomédico e ambiental (Díaz-Álvarez; Martín-Esteban, 2021).

Os sensores baseados em PQs destacam-se pela alta sensibilidade, pois frequentemente atinge limites de detecção (LODs) na faixa nano- ou picomolar e pela praticidade operacional (Loskutova *et al.*, 2025). Contudo, a seletividade pode ser comprometida devido ao *quenching* não específico causado por interferentes presentes em matrizes complexas (Díaz-Álvarez; Martín-Esteban, 2021). Para superar esse desafio, a funcionalização dos PQs com os MIPs tem se mostrado uma estratégia eficaz. Os MIPs conferem reconhecimento molecular altamente seletivo ao sensor, enquanto os PQs atuam como transdutores ópticos sensíveis. Nessa abordagem híbrida MIP-PQ, a interação preferencial do analito com as cavidades impressas do MIP resulta em

quenching seletivo da fluorescência dos PQs, permitindo detecção confiável mesmo em amostras ambientais ou alimentícias complexas (Wang *et al.*, 2023b)

Durante o processo de detecção, o sensor desempenha duas funções sinérgicas: (1) reconhecimento molecular mediado pelas cavidades específicas do MIP e (2) sinalização óptica proporcionada pelos PQs. A intensidade do *quenching* observada é diretamente proporcional à concentração do analito-alvo e pode ser quantificada espectroscopicamente. Essa integração entre seletividade e sensibilidade permite reduzir os LODs em até três ordens de grandeza comparados a métodos convencionais, viabilizando a análise ultra-traço em diversas matrizes (Jalili *et al.*, 2020).

No contexto prático, os PQs mais utilizados são aqueles à base de telureto de cádmio (CdTe), cuja síntese frequentemente envolve ligantes tióis como ácido tioglicólico (TGA), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), glutatona (GSH) e cisteína (CYS) (Rodrigues *et al.*, 2017). Esses ligantes promovem estabilidade coloidal em meio aquoso e oferecem grupos funcionais livres para posterior funcionalização química ou bioconjugação, além de prevenir agregação indesejada dos nanocristais. A escolha adequada dos ligantes é crucial para garantir tanto a estabilidade quanto a eficiência óptica dos sensores baseados em PQs (Wang *et al.*, 2023a).

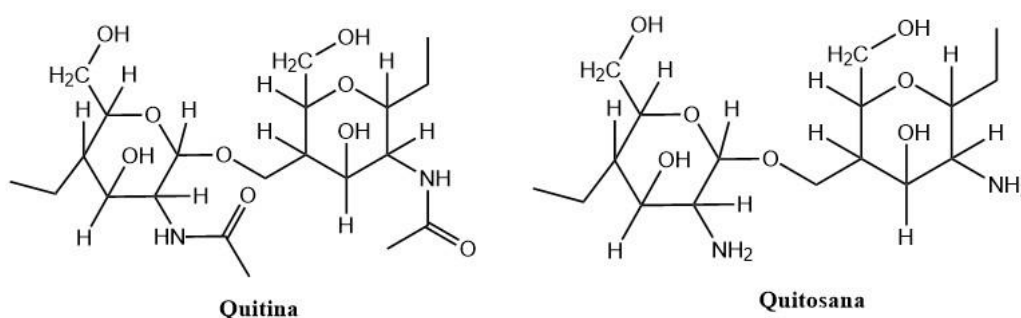
2.6 MATERIAIS A BASE DE QUITOSANA (CS)

Embora os sensores ópticos molecularmente impressos estejam consolidados na determinação de analitos em baixas concentrações em amostras aquosas (Kong *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019), sua aplicação em matrizes complexas especialmente aquelas ricas em macromoléculas ainda representa um desafio significativo. Em amostras alimentícias, como sucos de frutas e cerveja, uma das principais limitações é a adsorção dos interferentes presentes na matriz sobre a superfície do compósito, que pode causar bloqueio das cavidades seletivas, impedindo o acesso dos analitos de interesse. Para mitigar essa limitação, uma estratégia eficaz é a proteção da superfície do material para minimizar ou impedir a adsorção desses interferentes (De

Faria *et al.*, 2017). Nesse contexto, a imobilização de revestimentos poliméricos nos adsorventes tem sido explorada como forma de superar essas barreiras.

A CS (β -(1-4)-d-glucosamina) é um polissacarídeo constituído por dois tipos de monômeros: um contendo grupo acetamido (resíduos de 2-acetamido-2-desoxi- β -d-glucopiranosose) e outro contendo grupo amino (resíduos de 2-aminoglucoso-2-desoxi- β -d-glucopiranosose).. Ela não é encontrada diretamente na natureza, sendo obtida por processos de desacetilação alcalina ou enzimática da quitina (β -(1-4)-N-acetil-d-glucosamina). A principal diferença estrutural entre quitina e CS é a substituição do grupo acetamida na posição 2, o que impacta diretamente nas propriedades de solubilidade. A quitina é insolúvel e inerentemente inerte, enquanto a CS é solúvel em ácidos fracos (Alves *et al.*, 2021). Suas estruturas químicas estão representadas na Figura 4.

Figura 4 – Representação das estruturas químicas das moléculas de quitosana e quitina.



Fonte: Autor (2026).

Nas últimas décadas, o interesse científico pela CS tem crescido exponencialmente. Entre 2010 e 2015, foram publicados mais de 15.000 artigos e cerca de 20 livros dedicados ao estudo desse biopolímero. Esse aumento de interesse é impulsionado pelas propriedades atraentes da quitosana, como biodegradabilidade, baixa toxicidade, biocompatibilidade e a disponibilidade de matéria-prima natural para suas modificações químicas e enzimáticas, que possibilitam aplicações específicas (Bakshi *et al.*, 2020). A CS tem sido aplicada em campos variados, incluindo alimentos, medicamentos, cosméticos e tratamento de águas residuais. Além disso, a valorização da

biomassa marinha como recurso sustentável tem intensificado pesquisas relacionadas à produção e aplicação da quitosana (Muñoz *et al.*, 2018).

No contexto da adsorção, a CS tem sido amplamente estudada para o desenvolvimento de novos adsorventes ou modificação de materiais existentes, visando melhorar sua capacidade de remoção de metais potencialmente tóxicos (Brião *et al.*, 2020), contaminantes farmacêuticos (Maleh-Karimi *et al.*, 2021), pesticidas (Bagheri; Shokrollahi, 2025), entre outros. Entretanto, até o momento, não há trabalhos que explorem o uso do revestimento com CS como estratégia para proteção da superfície de compósitos usados em sensores ópticos molecularmente impressos, visando evitar a adsorção de interferentes e melhorar a seletividade e sensibilidade desses sistemas.

3 OBJETIVOS

Os objetivos geral e específicos são mostrados nos tópicos a seguir.

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver novos métodos analíticos baseados em sensores ópticos magnéticos molecularmente impressos e espectrofluorimetria para a determinação de glifosato em amostras de água, cerveja e sucos de fruta industrializados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os MFMIP e revesti-lo com CS, obtendo os MFMIP-CS;
- Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia no infravermelho, TG, DSC, potencial zeta, MEV, TEM, análise de área superficial, porosidade e DRX;
- Estudar o perfil de adsorção do glifosato e seus derivados pelos MFMIP e MFMIP-CS por meio da técnica de espectrofluorimetria;
- Realizar estudos interacionais entre o glifosato e MFMIP e MFMIP-CS por meio de calorimetria de titulação isotérmica (ITC);
- Comparar a seletividade do compósito baseado em MIP com o compósito NIP para a detecção e quantificação de glifosato com auxílio da técnica de espectrofluorimetria;
- Estudar a seletividade do compósito preparado em relação a outros tipos de pesticidas com auxílio da técnica de espectrofluorimetria;
- Otimizar as condições de análises e extração em água, cerveja e sucos de frutas industrializados;
- Determinar as figuras de mérito dos métodos desenvolvidos;

- Aplicar os métodos desenvolvidos em amostras reais de água, cerveja e sucos de fruta industrializados.

4 METODOLOGIA

A metodologia experimental utilizada neste estudo será descrita nos tópicos a seguir e, para melhor compreensão, foi dividida em quatro etapas: (1) síntese e caracterização; (2) desenvolvimento e otimização do método utilizando MFMIP para determinação de glifosato em água; (3) desenvolvimento e otimização do método utilizando MFMIP e MFMIP-CS para determinação de glifosato em amostras de alimentos; e (4) aplicação de métricas de química verde ao preparo de amostras com MFMIP e MFMIP-CS, bem como à síntese de ambos os compósitos.

4.1 PARTE 1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS

4.1.1 Síntese dos PQs de CdTe@TGA

Os PQs de CdTe revestidos com TGA foram sintetizados utilizando a metodologia *one-pot* em meio aquoso, conforme descrito pelos estudos de Wang e Liu (2012) e Alvarenga *et al.* (2023), sem a necessidade de uma atmosfera inerte. Inicialmente, 73,3 mg de cloreto de cádmio (CdCl_2) foram diluídos em 80 mL de água ultrapura. Em seguida, foram adicionados 42 μL do ligante de superfície TGA. Posteriormente, 6,3 mL de solução de hidróxido de sódio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados para atingir um pH de 10,0 a 10,5. Então, foram adicionados 4,43 mg de telureto de sódio (Na_2TeO_3) e 3,8 mg de borohidreto de sódio (NaBH_4). A mistura de reagentes foi transferida para um balão de três bocas e imersa em um banho de glicerina, com o sistema mantido a 98°C sob agitação magnética por 2 h. A solução coloidal final foi purificada, e os PQs produzidos foram precipitados com um não solvente (acetona), por meio de centrifugação a 3200 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado, e esse processo foi realizado duas vezes. Por fim, o material foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 24 h.

Os PQs foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas por UV-Vis (absorção) e Fotoluminescência (PL) (emissão), utilizando o comprimento de onda entre

400 – 750 nm e o comprimento de onda de excitação de 320 nm e FTIR monitoraram a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (com 64 scans). Os diâmetros dos PQs também foram mensurados utilizando a técnica de UV-Vis e a equação proposta por Yu e colaboradores (2003), que correlaciona o comprimento de onda máximo de absorção dos PQs com o seu tamanho.

4.1.2 Síntese das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}$

A síntese das NPMs de magnetita foi realizada pelo método de co-precipitação adaptando-se ao estudo de (Cavalcanti *et al.*, 2022). Primeiro, foram preparadas duas soluções com aproximadamente 3,5 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL e 4,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água ultrapura. Em seguida, as soluções foram vertidas em um balão de três vias, sequencialmente o sistema foi colocado sob agitação mecânica e atmosfera inerte de nitrogênio, por 2 h. Concomitantemente, 25 mL de uma solução de NaOH (10 mol L^{-1}) foi gotejada em uma taxa de 0,2 mL min^{-1} , com o auxílio de uma bomba peristáltica. Após a conclusão da síntese, o material foi lavado com água ultrapura até pH neutro e secado em estufa a vácuo por 24h a 60°C.

Em seguida, as nanopartículas secas foram peneiradas e submetidas ao processo de revestimento com TEOS. Para tal, utilizou-se 300 mg de Fe_3O_4 dispersos em 30 mL de uma mistura de isopropanol: água ultrapura (5:1 em volume) com auxílio de um banho de ultrassom, durante 20 min. Posteriormente, foram adicionados 5 mL de uma solução contendo 28% de hidróxido de amônia (NH_4OH) e 2 mL de TEOS (98%). A reação foi mantida à temperatura ambiente (25°C), com agitação horizontal por um período de 18 h. Ao final, as $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}$ foram recuperadas com a aplicação de um campo magnético externo e lavadas com água ultrapura até pH neutro. A secagem do material foi realizada em estufa a vácuo por 24 h a 60°C.

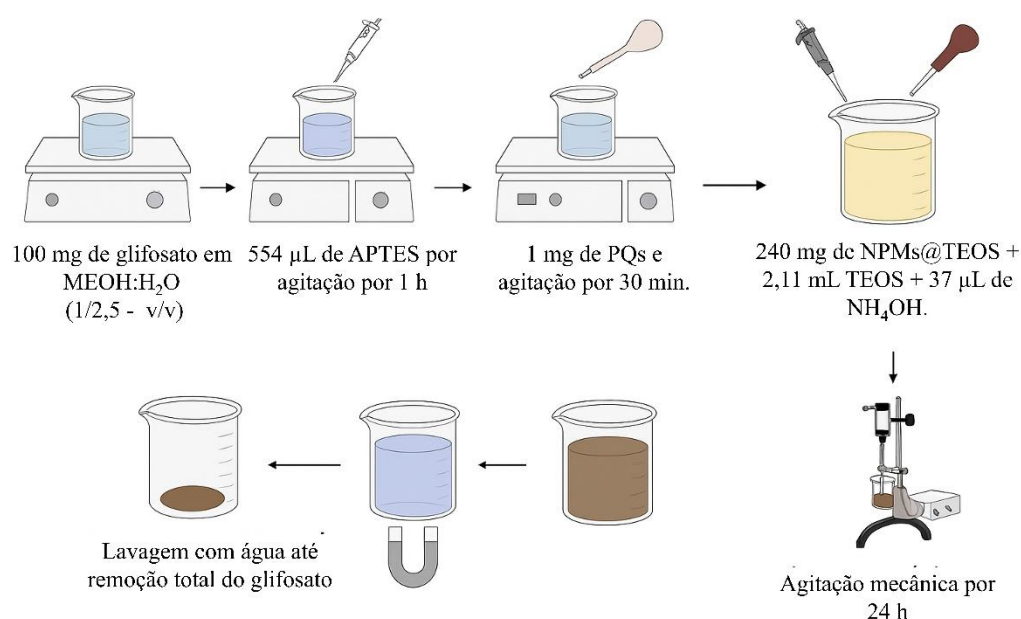
4.1.3 Síntese dos MFMIP e MFNIP

Procedeu-se a síntese do compósito utilizando o método sol-gel *in situ*, empregando o processo desenvolvido por Stöber (Wang *et al.*, 2019; Stober; Werner; Fink, 1968) para a impressão molecular na superfície das nanopartículas de Fe₃O₄@TEOS. Inicialmente, 100 mg de glifosato (*Template*) foram solubilizados em uma mistura composta por 25 mL de água ultrapura e 10 mL de álcool metílico, mediante agitação magnética. Após a completa solubilização, foram adicionados 554 µL de (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES), seguido de um período de agitação magnética durante 1h.

Posteriormente, uma solução aquosa de 10 mL contendo 1 mg de CdTe@TGA foi incorporada ao sistema, mantendo-se a agitação por mais 30 min. Em uma etapa subsequente, o sistema foi transferido para um balão de três vias, em que uma solução de 10 mL contendo 240 mg de Fe₃O₄@TEOS foi adicionada. Em seguida, 2,1 mL do agente reticulador TEOS e 37 µL de hidróxido de amônia foram introduzidos no meio reacional.

A síntese foi concluída após 24 h de agitação mecânica à temperatura ambiente (25°C). Após a conclusão da síntese, realizou-se o protocolo de lavagem com água ultrapura em banho ultrassônico e agitador horizontal, até a remoção completa do *template*. A remoção foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis utilizando a metodologia desenvolvida por Bhaskara; Nagaraja, (2006). Foi realizado o mesmo processo de síntese para a obtenção do MFNIP, na ausência da molécula *template*. A Figura 5 sumariza o processo de síntese.

Figura 5 - Esquema geral da síntese de sol-gel utilizado para a obtenção dos MFMIP e MFNIP



Fonte: Autor (2026)

4.1.4 Revestimento com quitosana

Os MFMIP e MFNIP obtidos foram revestidos com quitosana, de acordo com a metodologia proposta por Huang *et al.*, (2018), com algumas modificações. Para isso, 40 mg de CS foram dissolvidos em 40 mL de ácido acético a 2% (v/v), e esta solução foi mantida em agitação magnética por 24 h. Em seguida, 100 mg do compósito foram suspensos em 100 mL de água ultrapura. Esta solução foi então transferida para um balão de três vias e mantida a 40°C sob agitação mecânica. O gotejamento da solução de CS foi realizado com o auxílio de uma bomba peristáltica, a uma vazão de 1 mL min⁻¹, sob agitação mecânica a 40°C. Posteriormente, foram adicionados 0,4 mL de glutaraldeído (50% v/v) e a mistura foi mantida em agitação por 1 h a 40°C. Em seguida, foram adicionados 12 mL de uma solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹), e a agitação foi mantida por

30 min a 40°C. Após isso, foi realizada a separação magnética e ao compósito foram adicionados 10 mL de uma solução 0,5% de borohidreto de sódio, mantendo em repouso por 5 min. Posteriormente, o material foi lavado e seco em estufa a 60°C por 24 h.

4.1.5 Caracterização das partículas obtidas

4.1.5.1 Espectroscopia no infravermelho

Os estudos por espectroscopia no infravermelho foram realizados no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR) para os PQs, NPMS, NPM@TEOS, MFMIP, MFMIP-CS, MFNIP e MFNIP-CS. Os espectros monitoraram a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (com 64 scans) e as análises foram realizadas no equipamento FTIR System Shimadzu® localizado no Núcleo de Controle de Qualidade (NCQ), Unifal-MG.

4.1.5.2 Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises foram realizadas para MFMIP e MFMIP-CS. Aproximadamente 6,3 e 8,6 mg de amostras (colocadas em cadinho aberto) foram submetidas a uma variação de temperatura de 25 a 800 °C, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min^{-1} . A massa das amostras foi continuamente mensurada em função do aumento da temperatura (10 °C min^{-1}) em um equipamento do modelo Q600 da TA Instruments, localizado no Central de Analítica (Unifal-MG, Poços de Caldas). Também foi realizada a DSC nas mesmas condições empregadas na TG, para obter a diferença de energia do material continuamente mensurada em função do aumento de temperatura. Com os resultados obtidos, curvas de fluxo de calor e perda de massa em função da temperatura puderam ser construídas.

4.1.5.3 Potencial zeta

Nas análises de potencial zeta foram utilizadas suspensões dos materiais NPMs e NPMs@TEOS em água ultrapura na concentração de $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$. As suspensões foram mantidas em banho ultrassônico conjugado modelo SSBuc da SlidSteel por 10 min, antes das análises, para melhorar a dispersão. Em seguida, 1 mL dessa suspensão, foi adicionada em um balão de 10 mL, e o volume foi completado com soluções tampão fosfato $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, variando o pH de 3 a 10. NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados para ajustar os valores de pH.

Já para MFMIP e MFMIP-CS, foram preparadas suspensões de 1 mg mL^{-1} em tampão fosfato ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), variando o pH de 2 a 10. NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou HCl ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados para ajustar os valores de pH. A suspensão foi levada ao ultrassom por 15 min. Após este período foi mantida em repouso por 24 h, e por último foi levada novamente ao ultrassom por 5 min. Efetuou-se a medida do potencial zeta de cada solução utilizando um analisador de partículas Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido), localizado no laboratório de Pesquisa em Sistemas de Liberação de Fármacos (Unifal-MG).

4.1.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Raio X por Dispersão de Energia (MEV-EDS)

O tamanho e a estrutura do MFMIP e MFMIP-CS foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de efeito de campo Zeiss Supra 35VP (FEG-MEV), operando com uma faixa de energia de 5 a 15 keV e um tamanho de ponto de 3. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para a preparação da amostra, um pequeno fragmento do material foi colocado sobre um substrato de silício fixado com fita de carbono. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa a 40°C por 12 h.

A MEV-EDS é particularmente útil para analisar a distribuição das nanopartículas de NPMs@TEOS e dos PQs de CdTe@TG nos compósitos. As análises do detector de raios X dispersivo de energia 2D, EDX ou EDS foram realizadas com mapeamento 2D trabalhando a 25 keV e ponto 4. Este dispositivo foi essencial no estudo de caracterização da dispersão de ferro, oxigênio, silício, cádmio e telureto. Quando o feixe de elétrons atinge os compósitos, os elétrons nas camadas internas dos átomos são removidos. Logo após, os elétrons dos níveis acima ocupam a posição do elétron removido, neste processo o elétron libera a energia quantizada referente à diferença entre os níveis de energia da camada. Por isso, foi instalado um detector na câmara de vácuo do MEV, para medir a energia associada à emissão deste elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias diferentes, foi possível no ponto de incidência do feixe determinar quais elementos químicos estavam presentes naquele local e identificar a composição química na área observada.

A TEM foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo FEI TECNAI G2 F20 HRTEM operando a 15 keV. A amostra foi dispersa em álcool isopropílico na concentração de 1 mg mL^{-1} , colocada em banho ultrassônico por 5 min e uma gota da amostra foi aplicada nas grades de cobre cobertas por uma fina película de carbono por meio de uma pipeta. As amostras foram secas em estufa à temperatura de 40°C por 20 min. As técnicas de SEM e TEM são amplamente utilizados para estudar a estrutura e morfologia de materiais em escalas micro e nano.

4.1.5.5 Análise da área superficial, porosidade volume e tamanho dos poros

A caracterização textural dos MFMIP e MFMIP-CS foi realizada por meio de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 (Norcross, GA, EUA), localizado Central de Analítica (Unifal-MG, Poços de Caldas). A área de superfície foi determinada pela equação de BET, e o volume de poros foi medido em $P/P_0 = 0,90$ pelo método t-plot. Uma massa de aproximadamente 50 mg da amostra foi previamente desgaseificada a 393 K durante a noite, antes de ser submetida à análise. A técnica do BET, é extensivamente utilizada para a caracterização de materiais,

pois fornece informações valiosas sobre a capacidade de adsorção, estrutura porosa e propriedades específicas dos materiais em estudo, explorando as interações entre o gás e as superfícies do material.

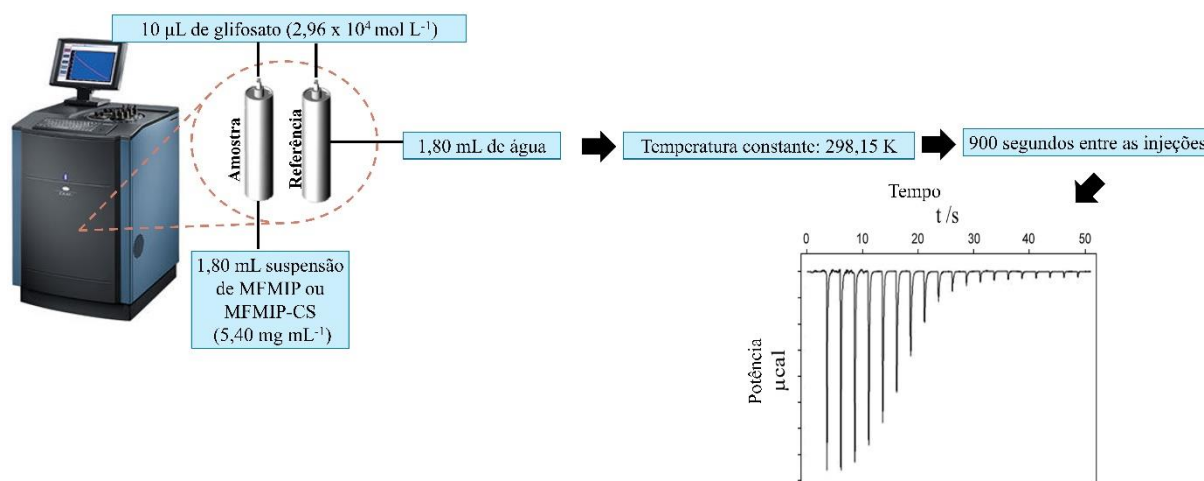
4.1.5.6 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de DRX por pó dos MFMIP, MFMIP-CS, MFNIP e MFNIP-CS foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG, em um difratômetro automático de pó da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, com geometria de Bragg-Bretano. As análises foram realizadas por radiação Cu K α utilizando uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA. A varredura foi realizada em modo contínuo com velocidade de varredura de 1,00° 2 θ /min, entre 5 e 70° 2 θ , contando a cada 0,02° 2 θ .

4.1.6 Experimentos de calorimetria de titulação isotérmica (ITC)

As medidas de calorimetria foram realizadas utilizando um micro-calorímetro de titulação isotérmica (CSC, Modelo ITC 4200, EUA), localizado no laboratório de Química Verde Coloidal e Macromolecular da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Foram utilizadas duas células de aço inoxidável para amostra e referência, sendo esta última preenchida com água deionizada. Os experimentos foram conduzidos em uma temperatura constante de $298,15 \pm 0,00001$ K e consistiram em 48 injeções, cada uma de 10 μ L, de uma solução estoque de glifosato ($2,96 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$) em 1,8 mL de uma dispersão MFMIP ou MFNIP/ MFMIP-CS ou MFMIP-CS (5,4 mg mL $^{-1}$) (experimento de interação) ou água (experimento de diluição). Durante o experimento, a solução na célula de amostra foi continuamente agitada a 180 rpm (3 s $^{-1}$) usando um agitador de hélice de ouro para garantir homogeneização completa. Um intervalo de 900 s entre as injeções foi mantido para permitir que o sinal retornasse à linha de base, garantindo medições precisas. Os dados brutos foram registrados como um gráfico de potência versus tempo. Um esquema geral está representado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema geral da realização do experimento de ITC para os materiais MFMIP e MFMIP-CS.



Fonte: Autor, (2026).

4.2 PARTE 2 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA

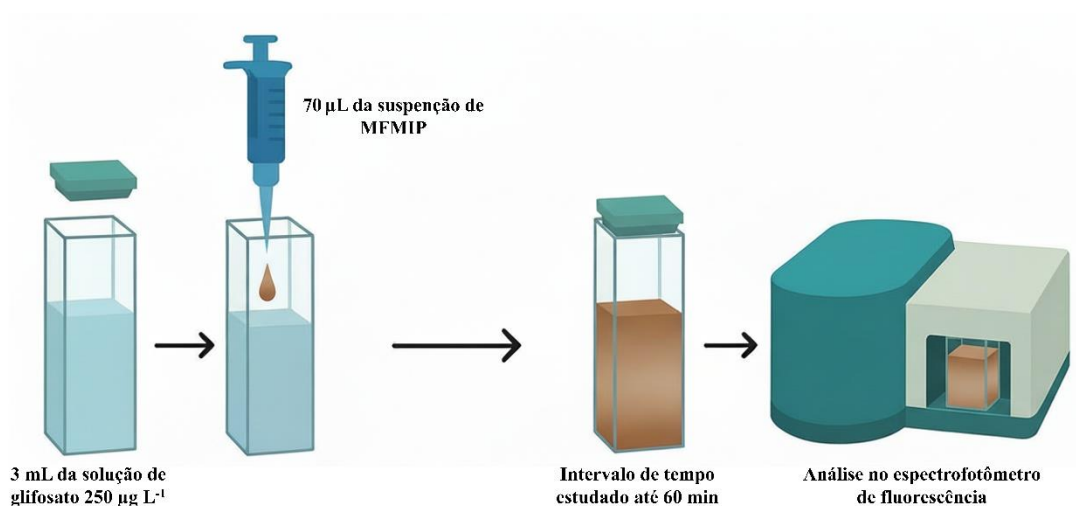
4.2.1 Teste de sensibilidade do MFMIP ao glifosato em água

Primeiramente, foi preparada uma suspensão dos MFMIP na concentração de 15 mg mL^{-1} . Em seguida, foram pipetados 20 µL dessa suspensão em um balão volumétrico de 5 mL e o volume foi completado com um padrão de glifosato de concentração 1 mg L^{-1} , preparado em água ultrapura. As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro de Fluorescência Varian (Cary Eclipse, Austrália), localizado no Laboratório de Bioquímica da Unifal-MG. O espectro de fluorescência foi obtido em comprimento de onda entre $600 - 750 \text{ nm}$, com comprimento de onda de excitação de 320 nm e resolução de 5 nm . As medições do branco foram realizadas seguindo o mesmo procedimento, utilizando água ultrapura em vez da solução padrão de glifosato.

4.2.2 Estudo do tempo de interação entre MFMIP e glifosato em água

A influência do tempo de interação entre o glifosato e o MFMIP foi investigada. Para tanto, 70 μL da suspensão MFMIP, na concentração de $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$, foram pipetados individualmente em cubeta quadrilateral de quartzo polido contendo 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão de glifosato, preparada em água ultrapura. As suspensões permaneceram estacionárias durante o ensaio e o sinal de fluorescência foi monitorado minutos a minutos até 10 minutos, seguido de intervalos de 5 min a 60 min, com as mesmas condições de análises descritas no tópico 4.2.1. Para cada tempo avaliado, a fluorescência das amostras em branco também foi monitorada. A Figura 7 sumariza o procedimento adotado nesta etapa.

Figura 7 - Esquema generalizado do processo de extração e análise realizado no estudo de tempo de interação entre os MFMIP e o glifosato.



Fonte: Autor (2026).

4.2.3 Estudo da variação da massa do MFMIP em água

A influência da massa de MFMIP a ser utilizada na determinação do analito em água foi investigada. Para tal, 3 mL de soluções padrão de glifosato com concentrações

de 10,0 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, preparadas em água ultrapura, foram pipetados individualmente em cubeta quadrilateral de quartzo polido. Em seguida, foram pipetados, individualmente 70, 80 e 90 μL da suspensão de MFMIP na concentração de 9,30 mg mL^{-1} nas cubetas. As suspensões permaneceram estacionárias por 2 min para permitir a interação entre o MFMIP e o glifosato. Após este período, as análises foram realizadas em um Espectrofotômetro de Fluorescência nas mesmas condições de análise descritas no tópico 4.2.1. Para cada condição avaliada, as medidas do branco foram realizadas seguindo o mesmo procedimento, utilizando água ultrapura em vez das soluções padrão de glifosato.

4.2.4 Estudo da variação de pH

Para avaliar a influência do pH da amostra na determinação de glifosato, 45 μL da suspensão MFMIP, na concentração de 9,3 mg mL^{-1} , foram adicionados em tubos de ensaio contendo 1,5 mL de solução aquosa de padrão de glifosato 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos pHs 3,5 (ácido), 7,0 (neutro) e 10,5 (básico). Foram utilizados NaOH (0,1 mol L^{-1}) ou HCl (0,1 mol L^{-1}) para ajustar os valores de pH. As suspensões permaneceram estacionárias durante 2 min. Posteriormente, os espectros de fluorescência foram obtidos nas mesmas condições dos ensaios anteriores. Em seguida, foi examinada a faixa de pH de 7,0 a 12,0, com intervalos de 0,5, para obter um resultado mais refinado. É importante ressaltar que para cada pH testado foram feitas medições em branco seguindo o mesmo procedimento.

4.2.5 Seletividade dos MFMIP

Neste estudo, o glifosato foi utilizado como *template* e a técnica de impressão molecular foi empregada para reconhecer seletivamente o glifosato em uma amostra, mesmo na presença de outras moléculas. Foram realizados ensaios de reconhecimento seletivo comparando o MFMIP (material com o glifosato como *template*) e o MFNIP (material sem o *template*) frente ao glifosato, em diferentes concentrações (10, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$). As quantidades de glifosato adsorvidas (q_e , mg g^{-1}), o coeficiente de distribuição

(kd, mL g⁻¹), fator de impressão (IF) e porcentagem de ligação seletiva (B) foram calculadas com base nas Equação 1, 2, 3 e 4 (Tunucci, 2019).

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{\text{Massa de material}} \right) \times V \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial do analito, C_e é a concentração em equilíbrio e V é o volume de solução.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

$$IF = \frac{K_d (MFMIP)}{K_d (MFNIP)} \quad (3)$$

$$B = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde K_d é a coeficiente de distribuição e q_e é a quantidade adsorvida de glifosato.

O fator IF é considerado o parâmetro mais importante para avaliar a eficácia da impressão molecular no polímero e permite a seleção dos melhores materiais sintetizados. Materiais com valores de IF acima de 1,5 são considerados adsorventes altamente seletivos para a molécula alvo (Liu *et al.*, 2014).

Também foi realizado o teste de seletividade do MFMIP em contato com outros pesticidas, que podem ser considerados interferentes. Foram selecionados para os testes os seguintes pesticidas: malathion, deltametrina e DDT, representando um organofosforado, piretróide e organoclorado, respectivamente. As análises foram realizadas com todos os parâmetros otimizados, utilizando uma concentração de 500 e 2.500 µg L⁻¹ de cada um dos pesticidas, preparados em água ultrapura.

4.2.6 Figuras de mérito avaliadas na determinação em água

Os parâmetros analíticos linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, seletividade, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ), foram determinados utilizando-se soluções aquosas enriquecidas com padrão de glifosato em diferentes níveis de concentração, sendo eles: 10, 100, 250, 500, 750 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.2.6.1 Linearidade

A avaliação da linearidade do método foi feita por meio da construção de uma curva analítica em sextuplicata de cada concentração, representando os valores de F0/F em relação às concentrações nominais dos analitos. A representação dos valores de F0/F é utilizada porque representa a razão entre a intensidade de fluorescência na ausência do analito (F0) e na presença do analito (F). Essa relação ratiométrica é fundamental para quantificar a concentração do analito de forma mais precisa, pois minimiza interferências externas, variações no ambiente e instabilidades do sensor, proporcionando uma medida mais confiável e sensível. Através da regressão linear, foram determinadas a equação linear e o coeficiente de determinação (r). Considerou-se a linearidade do método como adequada quando o valor de r obtido a partir das curvas foi maior ou igual a 0,99, indicando uma forte correlação entre as concentrações dos analitos e os valores de F0/F.

4.2.6.2 Precisão e exatidão

A avaliação da precisão e exatidão do método foi realizada intraensaio (realizados no mesmo dia) e interensaio (em dias consecutivos), em sextuplicata, utilizando soluções aquosas enriquecidas com padrão de glifosato nas concentrações de 10, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estes ensaios foram conduzidos para verificar a consistência e confiabilidade do método ao longo do tempo.

A precisão do método foi avaliada através do cálculo do coeficiente de variação (CV), enquanto a exatidão foi determinada utilizando o método de adição e recuperação.

Considerou-se o método como preciso quando os valores de CV foram inferiores ou iguais a 20 no limite inferior de quantificação e menores que 15 % para os demais níveis e exato quando os valores de recuperação variaram entre 80 a 120 % no limite inferior de quantificação e entre 85 % e 115 % para os demais níveis. Estes critérios rigorosos garantem que as medições realizadas são confiáveis e estão dentro de faixas aceitáveis de erro, assegurando a precisão e exatidão das análises, principalmente em concentrações próximas ao limite de quantificação.

4.2.6.3 Limites de quantificação e detecção

O LOQ é a menor concentração de uma substância que pode ser precisamente e exatamente medida por um método analítico. Neste estudo, o LOQ foi determinado experimentalmente, sendo a menor concentração determinada que apresentou tanto precisão quanto exatidão adequadas.

O LOD é a menor quantidade de uma substância que pode ser detectada pelo método analítico. Em termos simples, o LOD é o nível de concentração no qual o sinal analítico é distinguível do ruído de fundo, mas não atinge a precisão e exatidão necessárias para ser quantificado com a mesma confiabilidade do LOQ. Neste estudo, o LOD também foi determinado experimentalmente.

4.2.7 Aplicação em amostras reais

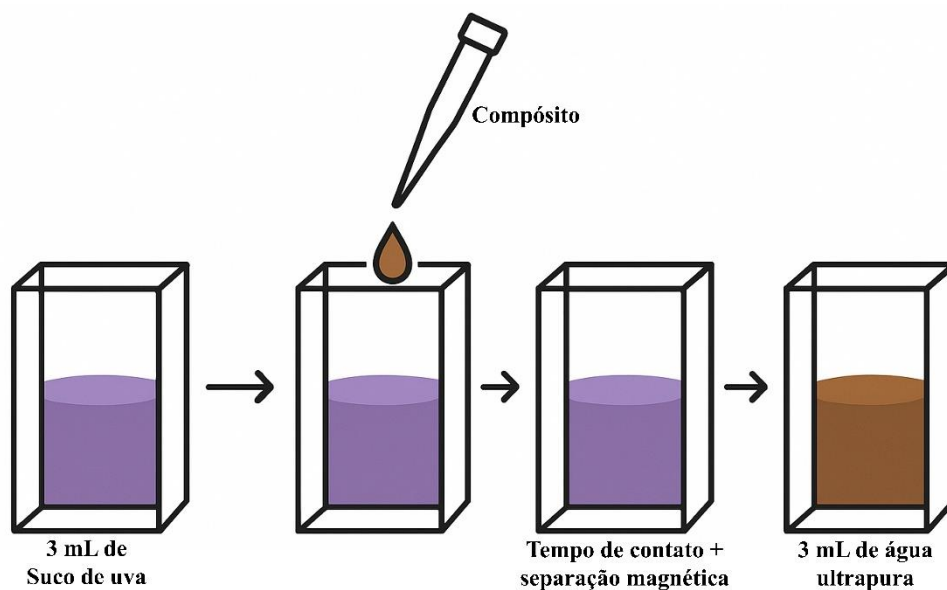
Após otimização e figuras de mérito, o método desenvolvido utilizando o composto MFMIP foi aplicado para a análise de dez amostras de águas ambientais e de abastecimento. Após a coleta, as amostras foram cuidadosamente filtradas, acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 100,0 mL e armazenadas sob refrigeração até o momento da análise. Antes da análise, o pH da amostra foi ajustado para 8,0, com NaOH (0,1 mol L⁻¹) ou HCl (0,1 mol L⁻¹).

4.3 PARTE 3 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP E MFMIP-CS PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS.

4.3.1 Teste de sensibilidade do MFMIP e MFMIP-CS ao glifosato

Inicialmente, o desempenho dos MFMIP e MFMIP-CS foi avaliado. Testes preliminares foram conduzidos utilizando amostras de suco de uva e de cerveja. Primeiramente, realizaram-se os testes de sensibilidade dos compósitos ao glifosato. Para isso, suspensões de MFMIP e MFMIP-CS foram preparadas, separadamente, na concentração de $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$. Em seguida, em béqueres de 10 mL, foram pipetados individualmente 3 mL de cerveja e de suco de uva dopados com $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato. A cada amostra, foram adicionados, separadamente, 90 e 100 μL das suspensões de MFMIP e MFMIP-CS, respectivamente. As suspensões permaneceram em repouso por 2 min. Após esse período, com o auxílio de um ímã, os compósitos foram separados. Posteriormente, adicionaram-se 3 mL de água ultrapura sobre os materiais. Logo após, os espectros de fluorescência foram obtidos de forma semelhante aos testes anteriores. Para fins de controle, medições do branco foram realizadas de maneira análoga ao procedimento descrito, porém na ausência de glifosato. O processo de extração está apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema genérico do processo de extração para determinação de glifosato em amostra de suco de uva e cerveja comercializado utilizando MFMIP e MFMIP-CS.



Fonte: Autor (2026)

4.3.2 Estudo do tempo de interação entre MFMIP e glifosato

O tempo de interação entre os MFMIP e o glifosato em matrizes complexas foi investigado. Inicialmente, pipetaram-se 45 μL da suspensão de MFMIP ($9,3 \text{ mg mL}^{-1}$) em tubos de ensaio contendo 1,5 mL de amostras de suco de uva ou cerveja, dopadas com glifosato na concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$. As misturas foram mantidas em repouso, e as medições de fluorescência foram registradas em intervalos de 1 min durante os primeiros 10 min, seguidos por intervalos de 5 min até 60 min. Em cada ponto de tempo, os compósitos foram separados magneticamente da matriz da amostra, ressuspensos em 1,5 mL de água ultrapura e analisados sob as mesmas condições descritas no tópico 4.2.1. Para fins de controle, medições do branco foram conduzidas em matrizes não dopadas com glifosato, em cada intervalo de tempo, seguindo de forma análoga o procedimento anteriormente descrito.

4.3.3 Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP

Devido à complexidade das matrizes, uma etapa de limpeza foi avaliada com o objetivo de otimizar a remoção de interferentes adsorvidos de forma não seletiva e minimizar as oscilações de fluorescência entre o aumento e a supressão. Três solventes de lavagem foram testados: etanol, metanol e água ultrapura. Para este ensaio, 1,5 mL de amostras de suco de uva ou cerveja dopadas com glifosato a $250 \mu\text{g L}^{-1}$ foram transferidas para tubos de ensaio, seguidas da adição de 45 μL da suspensão de MFMIP ($9,3 \text{ mg mL}^{-1}$). Os tempos de interação foram estabelecidos de acordo com o tipo de amostra: 4 min para cerveja e 1 min para suco de uva. Após o tempo de interação, os compósitos foram separados magneticamente e lavados individualmente com 1 mL de cada solvente testado. Em seguida, os materiais foram ressuspensos em 1,5 mL de água ultrapura, homogeneizados e analisados imediatamente sob as mesmas condições espectrofotométricas de fluorescência descritas anteriormente. Amostras em branco (sem adição de glifosato) foram processadas da mesma forma para quantificar possíveis interferências de fundo.

4.3.4 Estudo do tempo de interação entre MFMIP-CS e glifosato

Os MFMIP apresentaram baixo desempenho na determinação de glifosato em suco de uva e cerveja. Dessa forma, os estudos de tempo de interação e de solventes de lavagem foram repetidos utilizando MFMIP-CS. Matrizes de suco de laranja e morango também foram incluídas nessas análises. Para o estudo da influência do tempo, foram pipetados individualmente 50 μL da suspensão de MFMIP-CS, com concentração de $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$, em tubos de ensaio contendo 1,5 mL das matrizes de suco de uva, suco de laranja, suco de morango ou cerveja, todas dopadas com $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato. As suspensões permaneceram estacionárias durante o ensaio, sendo monitoradas minuto a minuto até 10 min e, posteriormente, a cada 5 min até 60 min. Em cada intervalo de tempo avaliado, os compósitos foram separados da matriz com auxílio de ímã, e ressuspensos com 1,5 mL de água ultrapura. Os espectros de fluorescência foram registrados para cada

intervalo temporal, utilizando as mesmas condições analíticas descritas no tópico 4.2.1. Para controle, medições do branco foram conduzidas nas matrizes não dopadas com glifosato, em cada intervalo analisado, de modo análogo ao procedimento anteriormente descrito.

4.3.5 Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP-CS

Para o estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP-CS, foram novamente avaliados individualmente três solventes: etanol, metanol e água ultrapura. Assim, 1,5 mL das matrizes de suco de uva, suco de laranja, suco de morango e cerveja, todas dopadas com $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato, foram pipetados separadamente em tubos de ensaio. Em seguida, foram adicionados a cada tubo 50 μL da suspensão de MFMIP-CS, na concentração de $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$. Para a cerveja, as suspensões permaneceram estacionárias por 1 min; para o suco de uva, por 4 min; para o suco de laranja, por 3 min; e para o suco de morango, por 2 min. Posteriormente, com auxílio de ímã, as amostras foram separadas e os compósitos foram lavados com 1 mL de cada solvente de lavagem testado, individualmente. Em seguida, os sensores foram ressuspensos em 1,5 mL de água ultrapura. Após homogeneização das suspensões, foram realizadas leituras imediatas no espectrofotômetro de fluorescência, utilizando as mesmas condições analíticas descritas no tópico 4.2.1. Para controle, medições do branco foram conduzidas de maneira análoga ao procedimento descrito, porém na ausência de glifosato.

4.3.6 Estudo da variação de pH

O efeito do pH foi avaliado nas amostras de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja. Para isso, foram pipetados 50 μL da suspensão de MFMIP-CS, na concentração de $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$, em tubos de ensaio contendo 1,5 mL de cada amostra (separadamente) dopada com solução aquosa padrão de glifosato a $250 \mu\text{g L}^{-1}$ nos pHs 3,5 (ácido), 7,0 (neutro) e 10,5 (básico). Foram utilizados NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) ou HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para o ajuste dos valores de pH. As suspensões permaneceram estacionárias

durante 1 min para as amostras de cerveja, 4 min para as de suco de uva, 3 min para as de suco de laranja e 2 min para as de suco de morango. Em seguida, com o auxílio de um ímã, os MFMIP-CS foram separados das amostras e submetidos à etapa de lavagem, utilizou-se álcool etílico para as amostras de suco de uva e água ultrapura para as de cerveja, suco de laranja e suco de morango. Por fim, os MFMIP-CS foram ressuspensos em 1,5 mL de água ultrapura. Posteriormente, os espectros de fluorescência foram obtidos de forma semelhante aos estudos anteriores.

De modo análogo ao procedimento adotado para as determinações em água, foi realizado um estudo mais detalhado do pH, avaliando-se a faixa de 2,5 a 7,0, com intervalos de 0,5 para todas as amostras analisadas. É importante ressaltar que, para cada pH testado, foram realizadas medições de branco seguindo o mesmo procedimento experimental.

4.3.7 Seletividade dos MFMIP-CS

O estudo de seletividade foi iniciado com ensaios de reconhecimento seletivo comparando o MFMIP-CS (material com o glifosato como *template*) e o MFNIP-CS (material sem *template*) frente ao glifosato em diferentes concentrações (10, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$). As quantidades de glifosato adsorvidos (q_e , mg g^{-1}), o coeficiente de distribuição (K_d , mL g^{-1}), o fator de impressão (IF) e a porcentagem de ligação seletiva (B) foram calculados conforme as Equações 1, 2, 3 e 4 apresentadas na seção 4.2.6. Posteriormente, foi realizado o teste de seletividade do MFMIP-CS em contato com outros pesticidas potencialmente interferentes. Foram selecionados os seguintes pesticidas: malathion, deltametrina e DDT, representando um organofosforado, um piretróide e um organoclorado, respectivamente. As análises foram realizadas com todas as configurações otimizadas, utilizando concentração de 500 e 2.500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada pesticida preparado em água ultrapura.

4.3.8 Figuras de mérito obtidas em sucos e cervejas

Os parâmetros analíticos de linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, LOD e LOQ foram avaliados utilizando um *pool* de três amostras de diferentes marcas de suco de uva, suco de laranja, suco de morango e cerveja (analisados separadamente e livres do analito de interesse), obtidos no comércio local da cidade de Alfenas, Minas Gerais, e enriquecidos com padrão de glifosato em diferentes níveis de concentração. Os níveis de concentração utilizados foram os seguintes:

- Para a cerveja e suco de morango: 5, 10, 30, 50, 70 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$;
- Para o suco de uva e suco de laranja: 20, 100, 150, 200, 300 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para a escolha das faixas lineares utilizadas nas amostras, foram considerados os LMRs estabelecidos para cada alimento analisado. No Brasil, para as uvas e laranjas, os LMRs são de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já para os morangos e para a cerveja, ainda não há valores de LMR definidos, tanto no Brasil quanto no exterior. Os dados obtidos foram avaliados conforme descrito no tópico 4.2.5, utilizando os mesmos parâmetros e metodologias de análise.

4.3.9 Aplicação em amostras reais

Após a etapa de otimização e a determinação das figuras de mérito, o método desenvolvido com o composto MFMIP-CS foi aplicado na análise de quinze amostras de cerveja, nove de suco de uva, seis de suco de laranja e cinco de suco de morango (todas de marcas distintas), obtidas em diferentes supermercados da cidade de Alfenas, Minas Gerais. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 100 mL e mantidas sob refrigeração a aproximadamente 4 °C até o momento da análise, de forma a preservar a integridade do glifosato nas diferentes matrizes. Nessa condição, o glifosato apresenta estabilidade de várias semanas, com tempo de meia-vida estimado entre 30 e 60 dias em soluções aquosas refrigeradas e pH entre 2,5 e 4,0, conforme a *National*

Pesticide Information Center (2010). Antes da determinação, o pH das amostras foi ajustado para 2,5 (suco de uva), 3,5 (suco de laranja e suco de morango) e 4,0 (cerveja), utilizando soluções de NaOH ou HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, assegurando condições adequadas para a estabilidade e posterior extração seletiva do analito.

4.4 PARTE 4 - MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE APLICADAS AOS PREPARO DE AMOSTRAS COM MFMIP E MFMIP-CS E À SÍNTESE DE AMBOS OS COMPÓSITOS.

4.4.1 AGREEprep: Ferramenta analítica de avaliação verde do preparo de amostras

O método de preparo de amostra desenvolvido foi analisado segundo as métricas de química verde. Sabe-se que esta etapa é fundamental no desenvolvimento do método analítico, sendo essencial para a separação e enriquecimento de analitos, remoção e minimização de interferências da matriz e obtenção de compatibilidade com a técnica de determinação. Porém, esta etapa pode aumentar o impacto ambiental, principalmente devido aos grandes requisitos em solventes, reagentes, produtos químicos, materiais e energia (López-Lorente *et al.*, 2022). Para essa avaliação foi utilizado as métricas analisada pelo método AGREEprep que foi desenvolvido para avaliar o impacto ambiental dos métodos de preparo de amostra. A ferramenta baseia-se em dez etapas consecutivas de avaliação que corresponde aos dez princípios. Cada critério de avaliação aborda aspectos específicos da sustentabilidade, sendo este representado abaixo (Pena-Pereira *et al.*, 2022)

1. Favorecer a preparação da amostra in situ: Relaciona a preparação da amostra à etapa de amostragem, visando redução de tempo, desperdício, energia e materiais;
2. Usar solventes e reagentes mais seguros: Foca na utilização de solventes, reagentes, catalisadores e agentes de derivatização seguros e não tóxicos;
3. Alvo materiais sustentáveis, reutilizáveis e renováveis: Analisa o uso de materiais sustentáveis, renováveis e reutilizáveis;

4. Minimizar o desperdício: Avalia a minimização do desperdício gerado durante os procedimentos;
5. Minimizar as quantidades de amostras, produtos químicos e materiais: Relacionado à miniaturização, portanto volume ou massa de amostra acima de 100 mL ou 100 gramas não são aceitáveis;
6. Maximizar o rendimento da amostra: Avalia o número de amostras preparadas por hora;
7. Integrar etapas e promover a automação: Analisa a automação do método, com o intuito de economizar tempo, minimizar intervenção humana e reduzir consumo de produtos químicos;
8. Minimizar o consumo de energia: Avalia demandas energéticas expressas em watt-hora (Wh) por amostra, considerando requisitos abaixo de 10 Wh como ideais;
9. Escolher a configuração de preparação pós-amostra mais ecológica: Separa entre sistemas simples (pontuação 1) e técnicas avançadas de espectrometria de massas (pontuação 0);
10. Garantir procedimentos seguros para o operador: Avalia perigos químicos, elétricos, físicos ou biológicos.

O AGREEprep atribui pontuações de 0 a 1 para cada critério individual analisado, sendo que 0 representa o pior desempenho e 1 representa o melhor desempenho no preparo de amostra. Foi utilizado, para todos os critérios analisados, o peso padrão para a pontuação geral. O software possui acesso aberto e foi acessado por mostwiedzy.pl/AGREEprep. Após a avaliação, o pictograma redondo obtido, que possui um círculo central mostrando a pontuação geral e dez barras trapezoidais correspondentes aos critérios analisados, foi avaliado.

4.4.2 AGREEMIP: Ferramenta analítica de avaliação verde das sínteses dos MIPs

O método de síntese para obter os MFMIP e os MFMIP-CS foram analisados segundo as métricas de química verde. Segundo os princípios da química verde, as diversas etapas necessárias para obtenção de MIPs estão longe de ser ideais, pois ocasiona diversos problemas, como o uso de reagentes tóxicos, geração de resíduos, alto consumo energético, entre outros (Marć, *et al.*, 2024). Para essa avaliação foi utilizado a ferramenta AGREEMIP que representa um software desenvolvido para a avaliação da sustentabilidade dos protocolos sintéticos de MIPs. A ferramenta baseia-se em 12 critérios de avaliação que abordam diferentes aspectos da síntese de MIPs, sendo este representado abaixo: 1) Remoção de inibidores de polimerização; 2) Monômero funcional; 3) Molde; 4) Agente de reticulação; 5) Solvente pirogênico; 6) Outros reagentes adjuvantes; 7) Preparação de núcleo ou modificação de superfície; 8) Iniciação da polimerização; 9) Tamanho das partículas; 10) Solvente de eluição de modelo; 11) Técnica de eluição; 12) Reutilização do produto.

O AGREEMIP atribui pontuações de 0 a 1 para cada critério individual analisado, sendo que 0 representa o pior desempenho e 1 representa o melhor desempenho do processo sintético para a obtenção dos MIPs. Foi utilizado, para todos os critérios analisados, o peso padrão para a pontuação geral. O software possui acesso aberto e foi acessado por <https://agreemip.anvil.app>. Após a avaliação, o pictograma redondo obtido, que possui um círculo central mostrando a pontuação geral e dez barras trapezoidais correspondentes aos critérios analisados, foi avaliado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

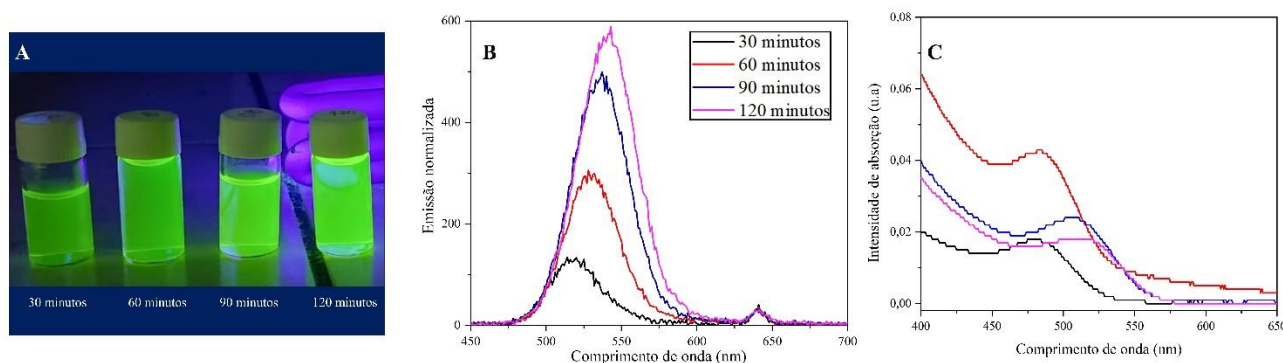
Os resultados e discussões serão descritas nos tópicos a seguir e, para melhor compreensão, foram divididos em cinco partes: (1) síntese e caracterização; (2) desenvolvimento e otimização do método utilizando MFMIP para determinação de glifosato em água; (3) desenvolvimento e otimização do método utilizando MFMIP e MFMIP-CS para determinação de glifosato em amostras de alimentos; (4) comparação dos métodos propostos com aqueles previamente relatados na literatura; e (5) aplicação de métricas de química verde ao preparo de amostras com MFMIP e MFMIP-CS, bem como à síntese de ambos os compósitos.

5.1 PARTE 1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS

5.1.1 Síntese dos PQs de CdTe@TGA

Os procedimentos empregados para a síntese dos PQs de CdTe@TGA forneceram nanopartículas com morfologia esférica, tamanho uniforme e propriedades fluorescentes adequadas para os propósitos deste estudo. As propriedades ópticas foram avaliadas por meio de espectroscopia UV-Vis e de fluorescência. A Figura 9 mostra as soluções de PQs expostas à luz ultravioleta e os espectros de absorção e fotoluminescência dos PQs de CdTe@TGA sintetizados e refluxados em vários intervalos de tempo.

Figura 9 - Foto dos pontos quânticos (PQs) sob luz ultravioleta em diferentes tempos de síntese (30 a 120 minutos) (A). Espectros normalizados das alíquotas referentes a 30, 60, 90 e 120 minutos de reação: (B) emissão e (C) absorção.



Fonte: Autor (2026).

Os resultados indicam que, ao estender o tempo de refluxo, os espectros de absorção e fotoluminescência dos PQs são deslocados para comprimentos de onda maiores. Isso reflete um aumento de tamanho como consequência dos efeitos de confinamento quântico nas nanopartículas semicondutoras de CdTe@TGA.

Os espectros de PL de uma dispersão aquosa de PQs mostram um deslocamento batocrômico, ou seja, um aumento do comprimento de onda da emissão em direção ao vermelho, conforme ilustrado na Figura 9B. Esse fenômeno ocorre devido ao crescimento dos PQs durante a síntese, influenciado pela cinética de Ostwald Ripening, que é um processo em que partículas menores se dissolvem e depositam em partículas maiores, aumentando o diâmetro médio dos PQs. O uso do passivador TGA ajuda a controlar a superfície dos PQs durante esse processo. O aumento do tamanho dos PQs reduz o confinamento quântico dos portadores de carga, resultando na intensificação da emissão em comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico). Assim, a cinética de Ostwald Ripening está diretamente relacionada à evolução das propriedades ópticas do material, pois altera o tamanho e a distribuição dos PQs na dispersão. Esse entendimento é fundamental para otimizar as características ópticas dos PQs para aplicações específicas (Gharibshahi, 2020).

Na Figura 9C é possível observar um deslocamento do pico de emissão para a região do vermelho, mostrando a relação diretamente proporcional entre o tamanho dos PQs e o comprimento de onda máximo de absorção (Gharibshahi, 2020). A forte emissão fluorescente dos PQs está relacionada principalmente ao efeito de confinamento quântico, que ocorre devido à redução do tamanho dos PQs a dimensões próximas ou menores que o comprimento de onda dos portadores de carga. Esse confinamento altera a energia do *band gap* do material, causando uma variação no comprimento de onda da emissão conforme o tamanho dos PQs. Portanto, a intensidade e o espectro da fluorescência não são apenas influenciados apenas pelo confinamento quântico. Além disso, estados superficiais e passivação também podem contribuir para as propriedades ópticas observadas. Portanto, o efeito de confinamento quântico explica como a variação no tamanho dos PQs afeta diretamente a energia e a cor da emissão fluorescente (Santos, 2020).

Através do espectro de absorção representado na Figura 10B, conseguimos estimar os tamanhos dos nanocristais sintetizados em diferentes tempos de reação (30, 60, 90 e 120 minutos) utilizando a equação 5 desenvolvida por Yu *et al.* (2003):

$$D = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - (194,84) \quad (5)$$

Nesta equação, D (nm) representa o diâmetro dos PQs, e λ (nm) é o comprimento de onda máximo de absorção da amostra correspondente. Com base nesta equação, observa-se que o diâmetro dos PQs de CdTe@TGA preparados aumenta progressivamente em cada intervalo de tempo monitorado, variando de 1,67 a 2,62 nm após um tempo de síntese de 30 a 120 min. Este resultado está em conformidade com outros estudos que utilizaram o mesmo método de síntese (Rosa *et al.*, 2021; Alvarenga *et al.*, 2023).

A caracterização do rendimento quântico dos nanocristais de CdTe@TGA foi realizada por meio da comparação entre uma curva de calibração feita com os PQs obtidos no tempo de 120 minutos e uma curva de calibração preparada com o padrão externo fluoresceína sódica, que possui eficiência quântica de 92 % em NaOH (0,1 mol L⁻¹)

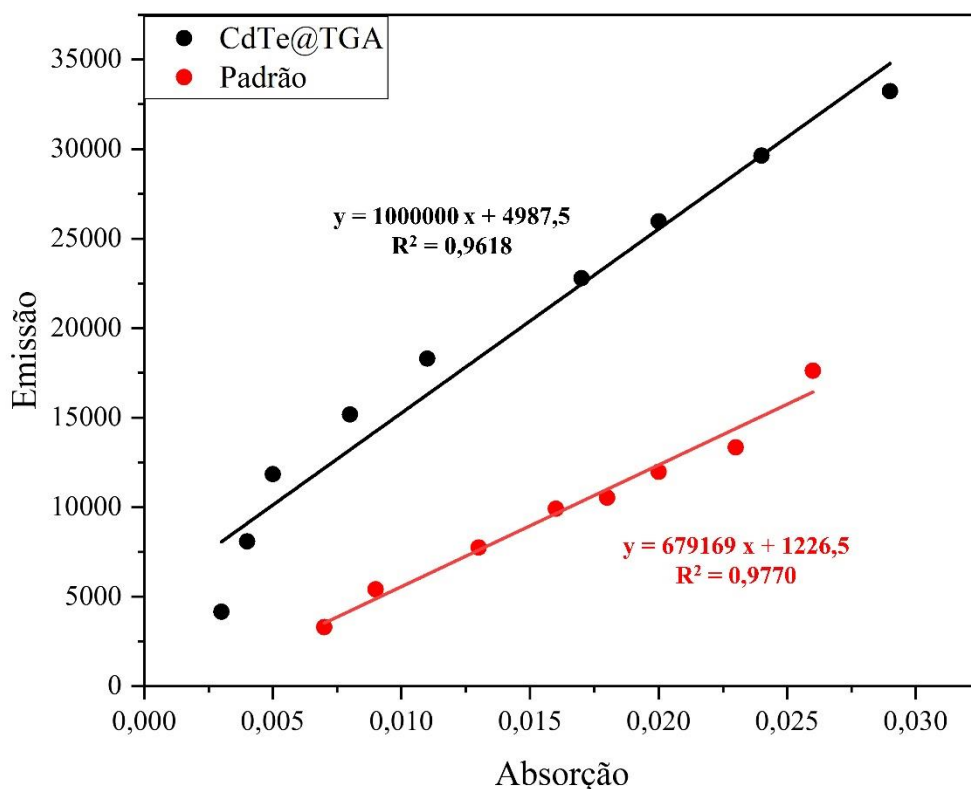
(Shein; Snook, 1989) As análises foram realizadas em 320 nm, correspondendo ao comprimento de onda de excitação ideal para a fluoresceína. O rendimento quântico foi obtido a partir das informações das equações das retas, com rendimentos na faixa de 44 – 65% para os PQs de CdTe@TGA. Essa variação reflete as diferentes sínteses de PQs realizadas durante o desenvolvimento do estudo. A seguinte equação foi utilizada nos cálculos:

$$\theta = \left[\left(\frac{a_{PQS}}{a_F} \right) * 100 \right] * 0,92 \quad (6)$$

a = Coeficiente angular.

A Figura 10 mostra as curvas de calibração obtidas para o padrão fluoresceína e para os PQs de CdTe@TGA utilizando as áreas integradas do sinal de emissão obtidos.

Figura 10 - Curvas de calibração obtidas para o padrão Fluoresceína Sódica e para a alíquota de 120 min da síntese de PQs de CdTe@TGA.



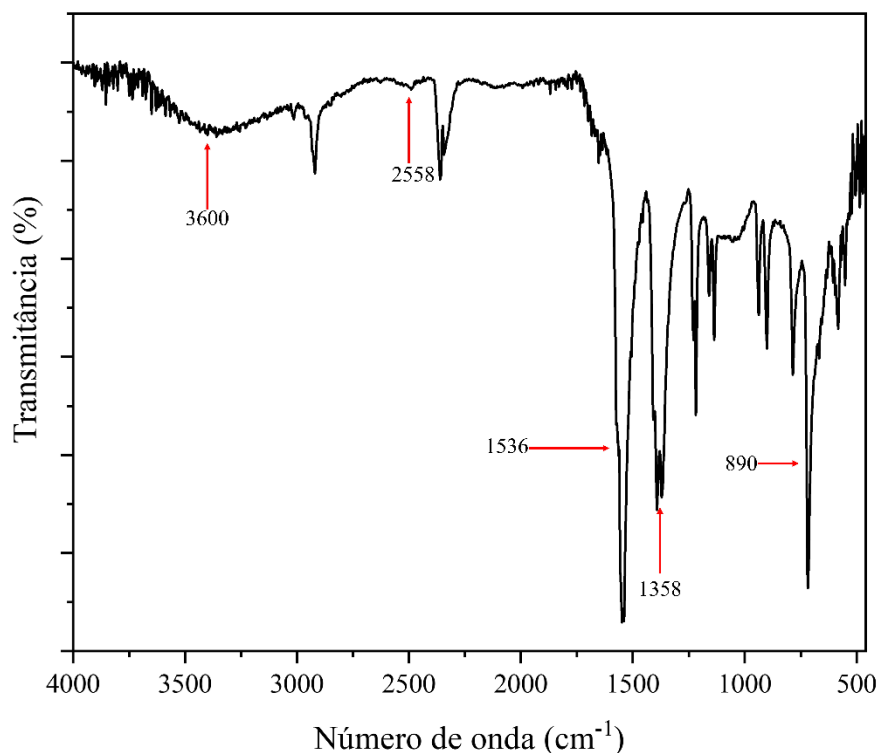
Fonte: Autor (2026).

Os PQs são intrinsecamente luminescentes, assim, a determinação do rendimento quântico é essencial para atestar a qualidade desse material. O rendimento quântico demonstra a probabilidade de que o estado excitado dos elétrons dos PQs se desative por meio da emissão de luz (processo radiativo), em vez de acontecer processos não radiativos, como exemplo, as armadilhas eletrônicas ou recombinação Auger, que espalham a energia sem emissão luminosa. Em PQs que não possuem defeitos, os processos radioativos são favorecidos devido à forte sobreposição espacial do elétron e do buraco, resultando em altos rendimentos quânticos. No entanto, defeitos na superfície ou no interior do nanocristal podem favorecer processos não radiativos, reduzindo o rendimento quântico. Portanto, o rendimento quântico reflete o equilíbrio entre os processos radiativos e não radiativos que competem para desativar o estado excitado nos nanocristais (Peterson *et.*, 2013; Santos, 2020).

O rendimento quântico de PQs é um parâmetro fundamental para determinar a eficiência e o desempenho de sensores ópticos baseados em supressão de fluorescência. Esses sensores monitoram a diminuição da intensidade de fluorescência dos PQs na presença do analito. Quanto maior o rendimento quântico inicial dos PQs, mais intensa é a emissão sob excitação, o que favorece o aumento da diferença de sinal entre o estado “sem analito” e “com analito”, ampliando a sensibilidade do sensor e possibilitando a detecção em níveis de traços (Zhao *et al.*, 2012). Além disso, um rendimento quântico elevado aumenta a estabilidade, melhora a reprodutibilidade, amplia a faixa linear de resposta, evita saturação precoce e aprimora a distinção entre *quenching* específico e não-específico (Díaz-Álvarez; Martín-Esteban, 2021). Portanto, para a utilização dos PQs em matrizes poliméricas como transdutores para determinação de analitos via supressão de luminescência, é fundamental que esses nanocristais apresentem rendimento quântico elevado, variando de 42 % a 75 % (Ahiwar *et al.*, 2023).

Os PQs foram revestidos com moléculas de TGA para garantir maior estabilidade ao nanomaterial, uma vez que apresentam alta tendência de aglomeração na ausência de ligantes de superfície. Os nanocristais obtidos também foram caracterizados por ATR-FTIR (Figura 11) com o intuito de se obter informações estruturais, principalmente referentes à presença do TGA de sua interação com os CdTe.

Figura 11 – Espectro de ATR-FTIR para os PQs de CdTe@TGA.

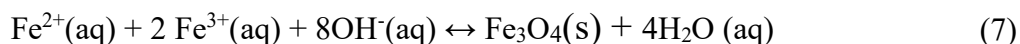


Fonte: Autor (2026).

No espectro de infravermelho representado na Figura 11, observa-se uma banda larga de baixa intensidade em 3600 cm^{-1} e uma banda de alta intensidade em 890 cm^{-1} , possivelmente referentes à -OH de água residual da síntese. Em 2558 cm^{-1} , ocorre uma banda de baixa intensidade, que pode ser atribuída ao estiramento do grupamento S-H ligado a carbono com hibridização sp^3 . Além disso, observa-se uma banda de alta intensidade de estiramento do grupamento C=O em 1536 cm^{-1} , que possivelmente refere-se à transformação do ácido carboxílico em ânion carboxilato. Na conversão do ácido carboxílico em ânion carboxilato a estrutura do ânion pode sofrer com o efeito da ressonância, provocando vibrações de estiramento simétricas com absorção em 1536 cm^{-1} e assimétricas em 1358 cm^{-1} . Esses resultados indicam que ocorreu o revestimento dos PQs com o ligante de superfície TGA (Yildiz *et al.*, 2018).

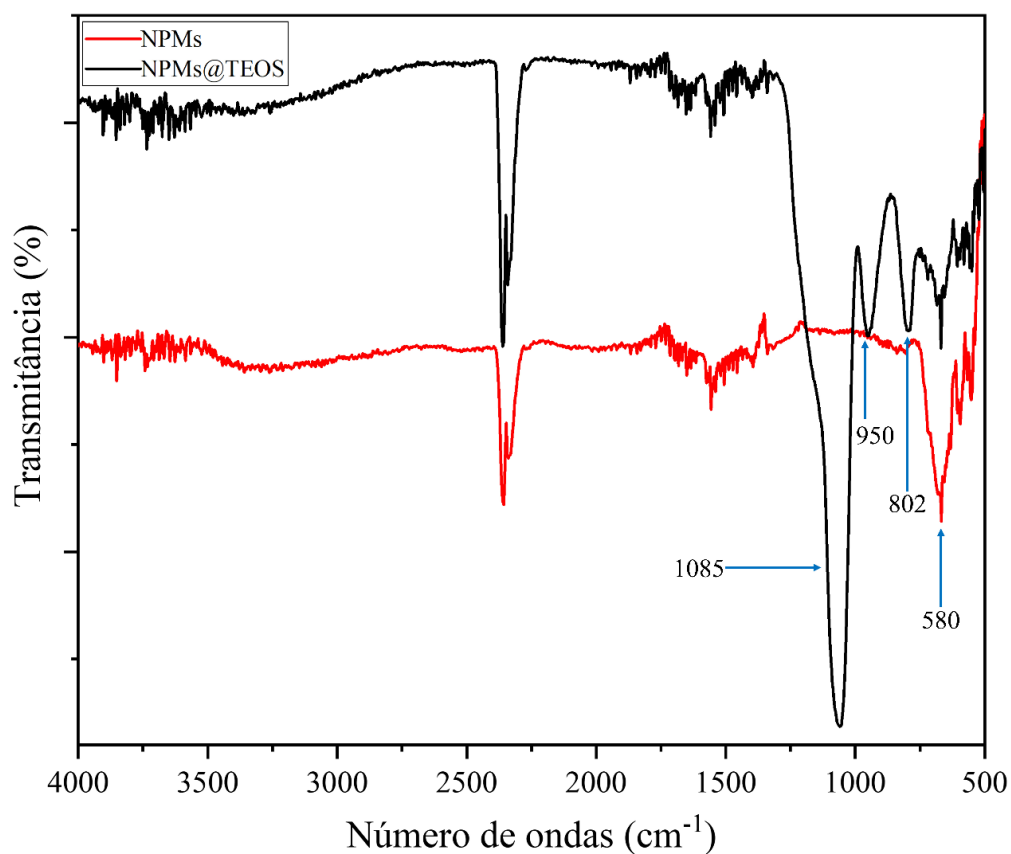
5.1.2 Síntese e caracterização das NPMs de Fe₃O₄@TEOS

O método de co-precipitação foi utilizado para sintetizar magnetita (Fe₃O₄). No processo, a magnetita é obtida utilizando FeCl₃.6H₂O e FeSO₄.4H₂O em meio aquoso, iniciando-se com a adição de NaOH para elevar o pH entre 8 e 14. A relação molar recomendada é de 2:1 para os cátions Fe³⁺ e Fe²⁺, como representada na equação 7. A síntese ocorre sob atmosfera inerte de nitrogênio devido à instabilidade da magnetita na presença de O₂ (Feliciano, 2021).



Uma parte do material sintetizado foi revestida com TEOS (tetraetil ortosilicato). O TEOS é um dos precursores utilizados na síntese da sílica coloidal, pois possui radicais orgânicos, porém necessita de um agente homogeneizador, que neste caso é o álcool isopropílico. O uso de NH₄OH como catalisador básico auxilia a acelerar o processo de hidrólise. Nesse processo, ocorre a condensação entre o organoalcossilano (SiOR) e um silanol (SiOH), resultando na eliminação do álcool correspondente, ou ainda entre dois grupos silanóis com eliminação de água (Santos *et al.*, 2021). As caracterizações desses nanomateriais foram feitas por ATR-FTIR (Figura 12) e por Potencial Zeta (Figura 13).

Figura 12 - Espectros ATR-FTIR das NPMs e das NPMs@TEOS obtidos para caracterização estrutural.

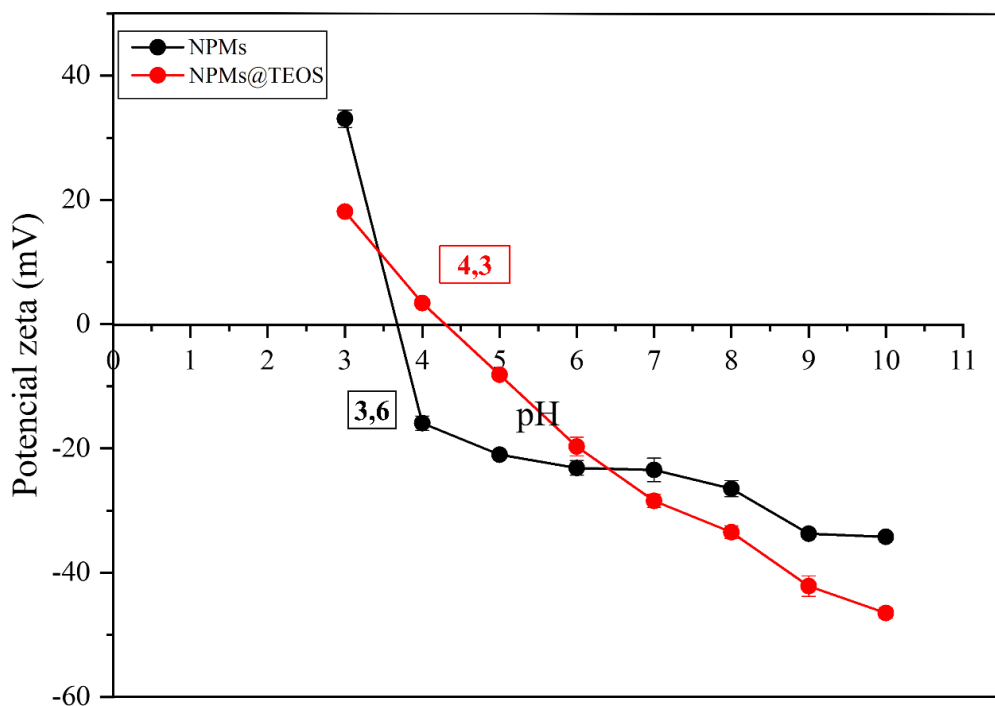


Fonte: Autor (2026).

Os espectros apresentados na Figura 12 sugerem as modificações na superfície das nanopartículas. A banda característica da vibração de estiramento da ligação Fe-O, localizada em torno de 580 cm^{-1} , é observada antes e após o revestimento com TEOS, demonstrando a integridade das nanopartículas. No espectro das NPMs@TEOS as bandas em aproximadamente 802 , 950 e 1085 cm^{-1} são atribuídas respectivamente ao estiramento simétrico da ligação Si-O e estiramentos assimétricos de Si-OH e Si-O-Si (Shahabadi *et al.*, 2016).

As medidas de potencial zeta foram realizadas com o intuito de determinar a carga superficial das nanopartículas. Na Figura 13 são apresentados respectivamente o perfil das curvas de potencial para as NPMs e NPMs@TEOS:

Figura 13 - Potencial zeta em função do pH e ponto isoelétrico das nanopartículas NPMs e NPMs@TEOS.



Fonte: Autor (2026).

Ao analisar a Figura 13, é possível atestar, mais uma vez, a eficácia do revestimento com TEOS, as nanopartículas avaliadas apresentaram curvas de potenciais com perfis distintos, assim como diferentes valores de ponto isoelétrico (PI). As NPMs apresentaram PI em pH 3,6, enquanto as NPMs@TEOS atingiram o PI em pH 4,3, valores estes consistentes com estudos anteriormente realizados (Carvalho, 2023).

5.1.3 Síntese dos MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS

Após a síntese e caracterização dos PQs e das NPMs@TEOS foi realizada a síntese dos compósitos envolvendo a polimerização do MIP na presença dos dois nanomateriais, obtendo-se assim, o MFMIP. A metodologia de síntese utilizada foi a *sol-gel*, pois possibilita a obtenção de materiais com rigidez estrutural, quimicamente inertes e hidrofílicos, sendo estas características importantes para um sensor (Long *et al.*, 2019).

Os compósitos foram preparados *in situ* pelo método de Stöber (Stober; Werner; Fink, 1968). Para a síntese foram selecionados os seguintes reagentes:

Tabela 1 - Reagentes selecionados para síntese de polimerização do MIP.

Reagentes selecionados	
Monômero	(3-aminutosopropil) trietoxisilano (APTES)
Agente de reticulação	Tetraetoxisilano (TEOS)
Catalisador ou agente iniciador	Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)
Molécula modelo (<i>Template</i>)	Glifosato

Fonte: Autor (2026).

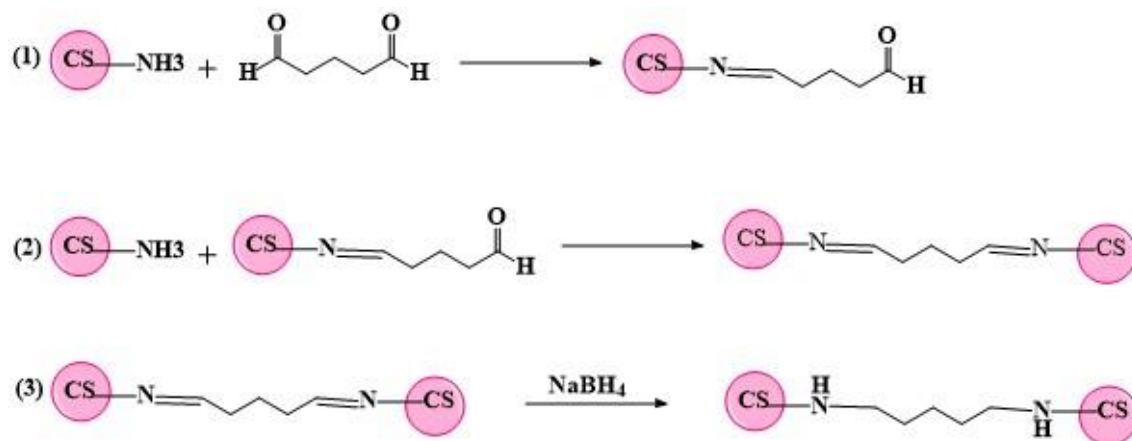
A proporção molar dos reagentes Glifosato:APTES:TEOS:NH₄OH, selecionada com base em artigos da literatura, foi de 0,1:4:16:1,6. As quantidades de PQs e de NPMs@TEOS utilizadas na síntese foram fixadas em 1 mg de PQs por síntese, o suficiente para a obtenção de uma intensidade de fluorescência adequada e 240 mg de NPMs@TEOS (Franqui *et al.*, 2015). A síntese do compósito, realizada em quatro etapas, é sumarizada na Figura 14.

Na etapa 1 a molécula *template* é misturada ao monômero APTES. Supõe-se que estes dois reagentes interajam entre si por meio de ligações de hidrogênio estabelecidas entre o grupo amino do APTES e os átomos de oxigênio do glifosato. Na etapa 2, ocorre a incorporação dos PQs e das NPMs ao complexo monômero-template. Já na etapa 3 o TEOS é adicionado ao meio reacional para estabilizar as cavidades formadas. Por fim, ocorre a adição de hidróxido de amônia foi utilizado como catalisador da reação de polimerização. Ao final do processo o produto formado foi coletado e lavado com água ultrapura, até a remoção completa da molécula *template*. A remoção foi acompanhada através de análise espectrofotométrica utilizando a metodologia desenvolvida por Bhaskara e Nagaraja (2006).

Para fins de comparação e estudos de seletividade, o MFNIP foi sintetizado utilizando o mesmo processo de síntese do compósito de MFMIP, porém na ausência da molécula de glifosato. Desta forma, um compósito formado sem as cavidades de reconhecimento foi obtido

O MFMIP e o MFNIP obtidos foram revestidos com CS. As reações químicas que ocorrem durante a formação do revestimento com CS são mostradas na Figura 15. Na Etapa 1, há uma reação entre o grupo amina da CS e o aldeído do glutaraldeído. Na Etapa 2, vemos outra reação entre o aldeído livre do complexo CS-glutaraldeído e o grupo amina de outra molécula de CS, permitindo assim a formação da rede de CS em torno dos compósitos. A reação entre o glutaraldeído e a quitosana produz iminas, que são compostos pouco estáveis. Portanto, foi necessário usar uma solução de borohidreto de sódio 0,5% para reduzir as iminas em aminas, que são compostos mais estáveis. Na Etapa 3 é possível observar a conversão das iminas em aminas com a adição do borohidreto de sódio.

Figura 15 - Representação esquemática das reações envolvidas no revestimento com CS.



Fonte: Autor (2026).

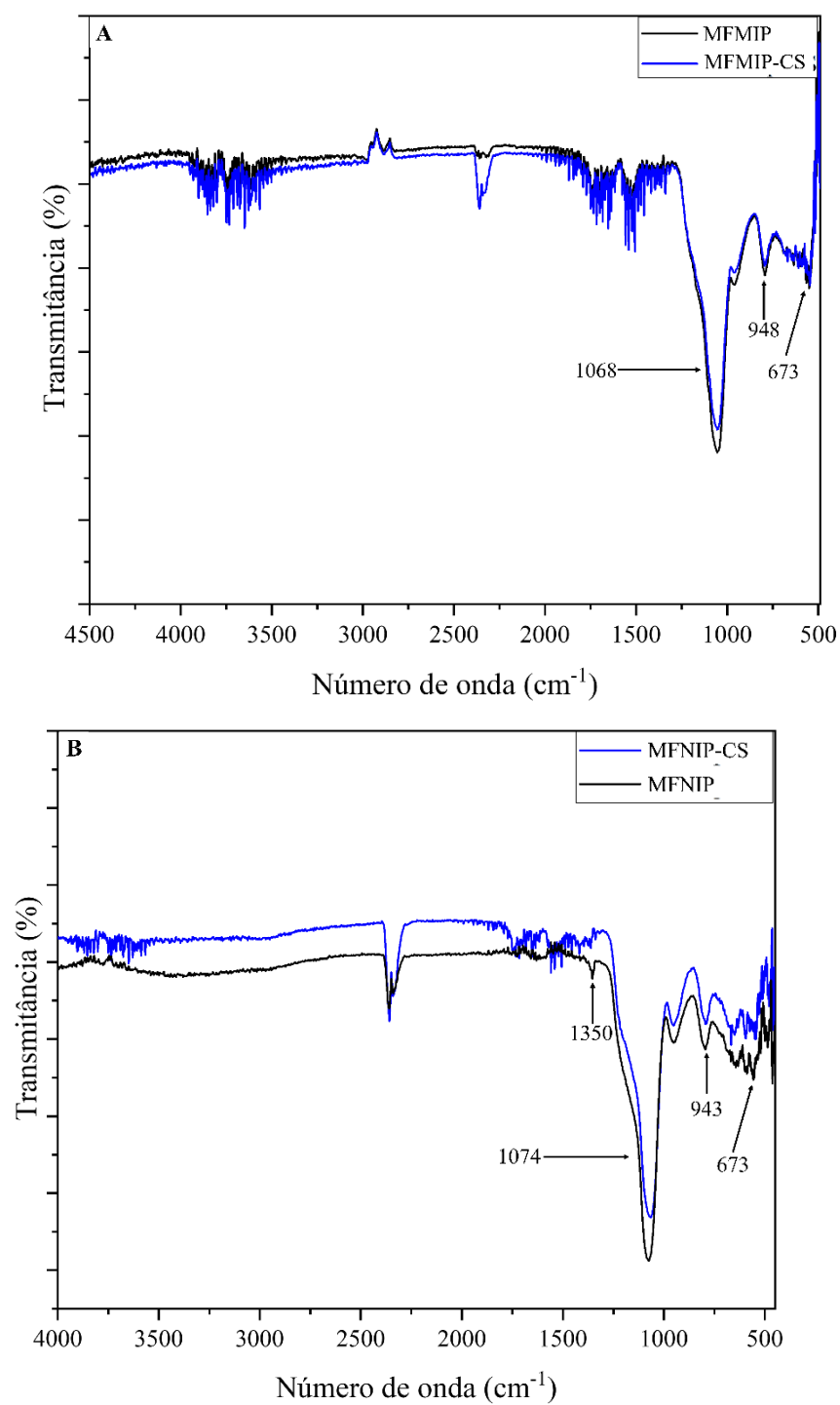
A finalidade principal do revestimento é impedir a adsorção dos interferentes presentes na matriz à superfície do compósito. Após todo o processo de síntese, foi realizada a caracterização desses materiais. Para tal, foram utilizadas as seguintes técnicas: potencial zeta, FTIR, termogravimetria, DSC, MEV, TEM, BET e DRX.

5.1.4 Caracterização dos compósitos

5.1.4.1 Espectroscopia no infravermelho

Na Figura 16, observa-se o espectro de absorção na região do infravermelho para MFMIP e MFMIP-CS (A) e MFNIP e MFNIP-CS (B). Observa-se bandas semelhantes em 1068 e 1074 cm^{-1} referentes a ligações Si-O-Si que são formadas em decorrência da polimerização (Zhang *et al.*, 2019).

Figura 16 - Espectros ATR-FTIR obtidos para (A) MFMIP e MFMIP-CS e (B) MFNIP e MFNIP-CS, utilizados para a caracterização estrutural.



Fonte: Autor (2026).

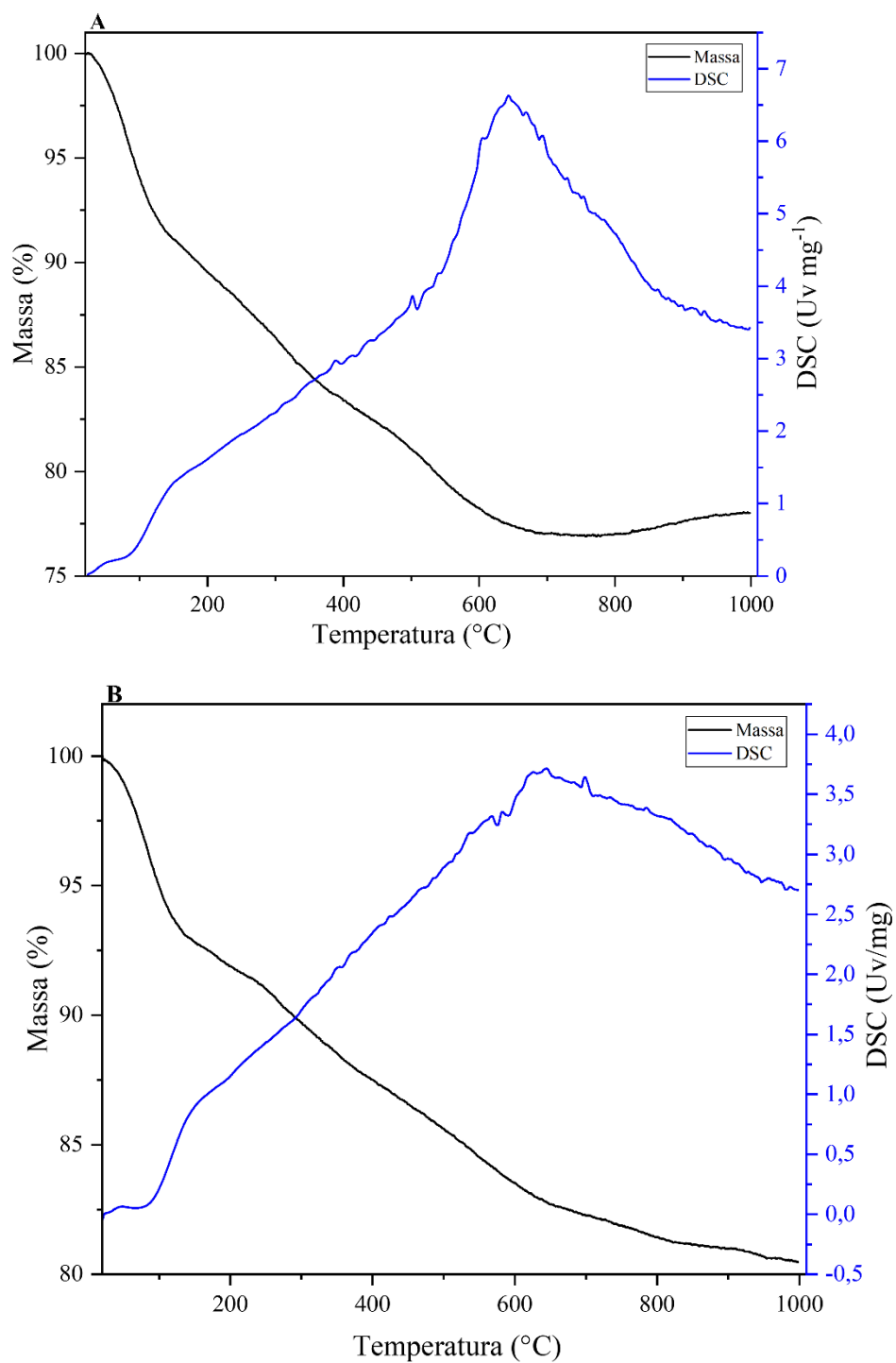
Um aspecto que chama a atenção é a diferença de intensidade da banda em 1068 cm^{-1} (MFMIP e MFMIP-CS) e 1074 cm^{-1} (MFNIP e MFNIP-CS). Observa-se uma redução na intensidade dessas bandas nos MFMIP-CS e MFNIP-CS, o que pode ser justificado pela redução das aminas de superfície por meio da reação de ligação cruzada com glutaraldeído. Além disso, apenas no MFNIP observa-se uma banda de baixa intensidade em 1350 cm^{-1} , característica de aminas provenientes do monômero APTES. Essa diferença pode ser consequência da posição mais interna ou externa desses grupos na matriz polimérica, que provavelmente sofrem variações em decorrência da presença, ou não, de glifosato durante a síntese (Alvarenga *et al.*, 2023).

Em todos os espectros observa-se uma banda na região de 673 cm^{-1} , atribuída as vibrações de estiramento das ligações Fe–O, indicando a presença das nanopartículas magnéticas utilizadas na síntese dos compósitos (Singh; Goswami, 2021). Esses resultados confirmam o sucesso da síntese *sol-gel* na obtenção dos MFMIP e MFNIP, além de demonstrar a eficiência do revestimento desses materiais com a quitosana.

5.1.4.2 Análise termogravimétrica

Os compósitos também foram caracterizados por análise termogravimétrica. As curvas de perda de massa e a DSC para MFMIP e MFMIP-CS estão demonstradas na Figura 17. Observa-se uma certa semelhança nas curvas de TG e DSC dos materiais, demonstrando que não houve degradação da matriz polimérica após o revestimento com CS. Essa análise também confirmou a alta estabilidade térmica dos MFMIP e MFMIP-CS.

Figura 17 - Curvas de perda de massa de TG e de DSC obtidas para (A) MFMIP e (B) MFMIP-CS.



Fonte: Autor (2026).

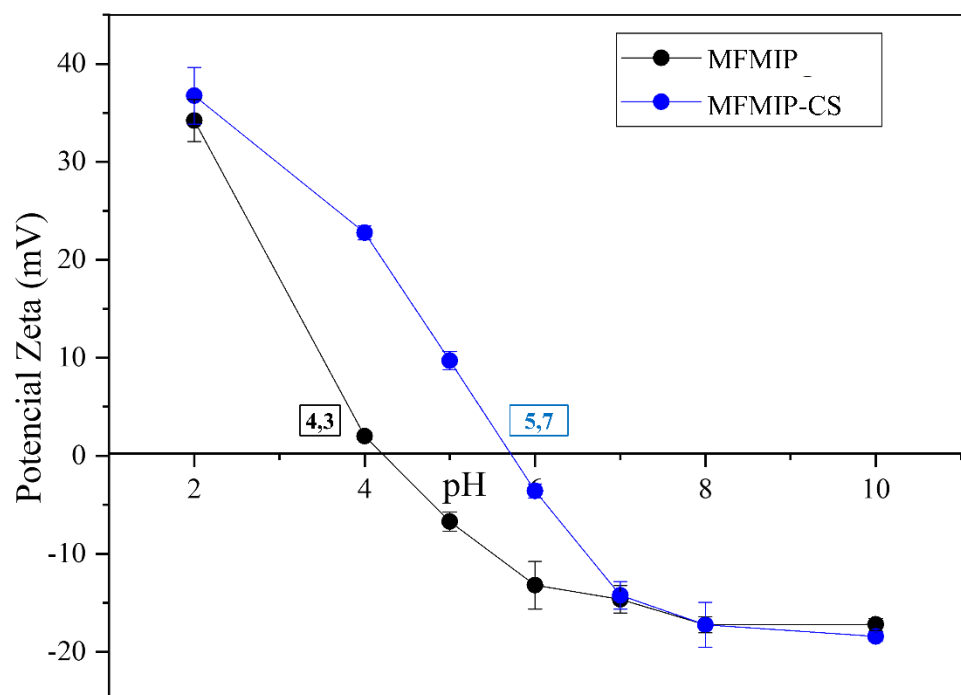
Essa análise também confirmou a alta estabilidade térmica dos MFMIP e MFMIP-CS. Ao examinar as curvas de perda de massa, nota-se um evento endotérmico próximo de 100 °C para ambos os materiais (Fig. 17A e 17B), associado à perda de umidade e resíduos de síntese. Além disso, observou-se uma alteração no padrão da linha de base do DSC em aproximadamente 620 °C tanto para o MFMIP quanto para o MFMIP-CS, com diferentes amplitudes, indicando possível transição de fase (Leyva-Prras *et al.*, 2020). Essa diferença pode estar relacionada à textura gelatinosa da quitosana.

Por fim, verificou-se uma perda de massa de 22% para o MFMIP e 20% para o MFMIP-CS, sendo essa pequena diferença atribuída ao aumento da estabilidade térmica dos MFMIP-CS devido à incorporação da quitosana reticulada à superfície do compósito (Fernandes *et al.*, 2023).

5.1.4.3 Potencial zeta

O potencial zeta possibilita o monitoramento da carga superficial do adsorvente. A distribuição da carga pode ser afetada por diferentes fatores como: a composição da partícula, o meio dispersante, o pH e a força iônica da solução (Feliciano, 2021). Os estudos de potencial zeta foram realizados para verificar a carga superficial dos sensores em resposta à variação do pH, e para determinar seu ponto isoelétrico (pI). A Figura 18 mostra o perfil dos MFMIP e MFMIP-CS.

Figura 18 - Variação do potencial zeta dos MFMIP e MFMIP-CS em função do pH



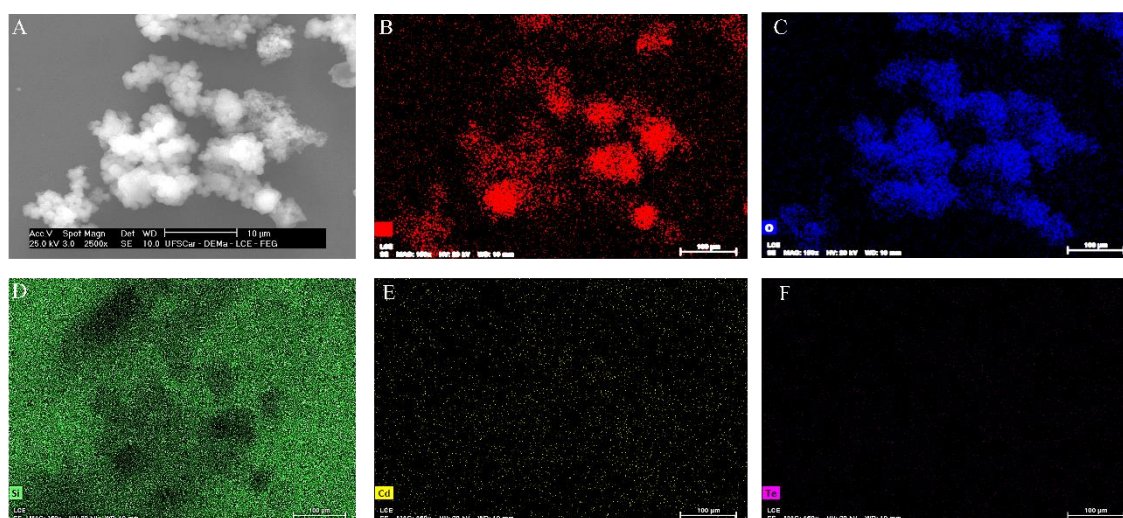
Fonte: Autor (2026).

Para os MFMIP, foi determinado um pI de aproximadamente 4,3, valor semelhante ao dos NPMs@TEOS, possivelmente devido ao uso do TEOS como agente de reticulação. Já o pI do MFMIP-CS foi de 5,7. A quitosana apresenta grupos amino que são protonados em pH ácido, conferindo carga positiva, e desprotonados em pH mais alcalino, o que reduz sua carga positiva e pode levar a cargas neutras ou negativas próximas ao seu ponto isoelétrico, geralmente em torno de pH 8-9 (Udoetok; Mohamed; Wilson, 2024). Portanto, o potencial zeta negativo observado acima do pH 5,7 se deve à diminuição da protonação dos grupos amino da CS. Assim, o comportamento do pI no MFMIP-CS reflete as características específicas da CS reticulada na superfície do material. Compreendendo como a carga superficial global varia com a alteração do pH, é possível determinar se a adsorção de espécies será favorecida ou não.

5.1.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

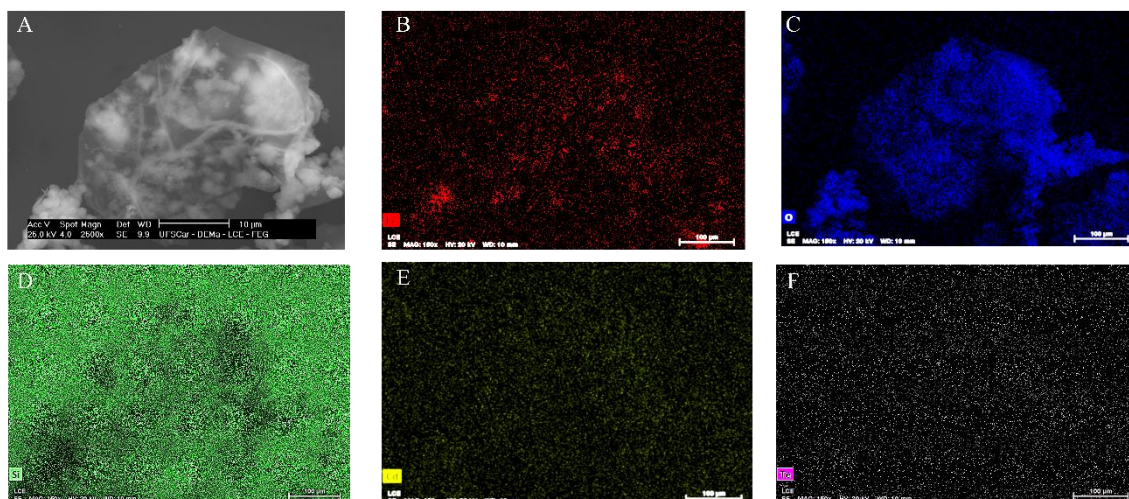
O tamanho e a morfologia dos materiais foram analisados por MEV e TEM. As imagens MEV dos compósitos MFMIP e MFMIP-CS são representadas na Figura 19A e Figura 20A respectivamente. Observa-se que os compósitos possuem estruturas semelhantes, que se aproximam de uma forma esférica. A análise da constituição química dos compósitos MFMIP e MFMIP-CS foi realizada utilizando EDS, conforme mostrado na Figura 19(B-F) e Figura 19(B-F).

Figura 19 - Micrografias MEV e mapeamento por EDS dos MFMIP: (A) MEV e (B-F) EDS.



Fonte: Autor (2026).

Figura 20 - Micrografias MEV e mapeamento por EDS dos MFMIP-CS: (A) MEV e (B–F) EDS.



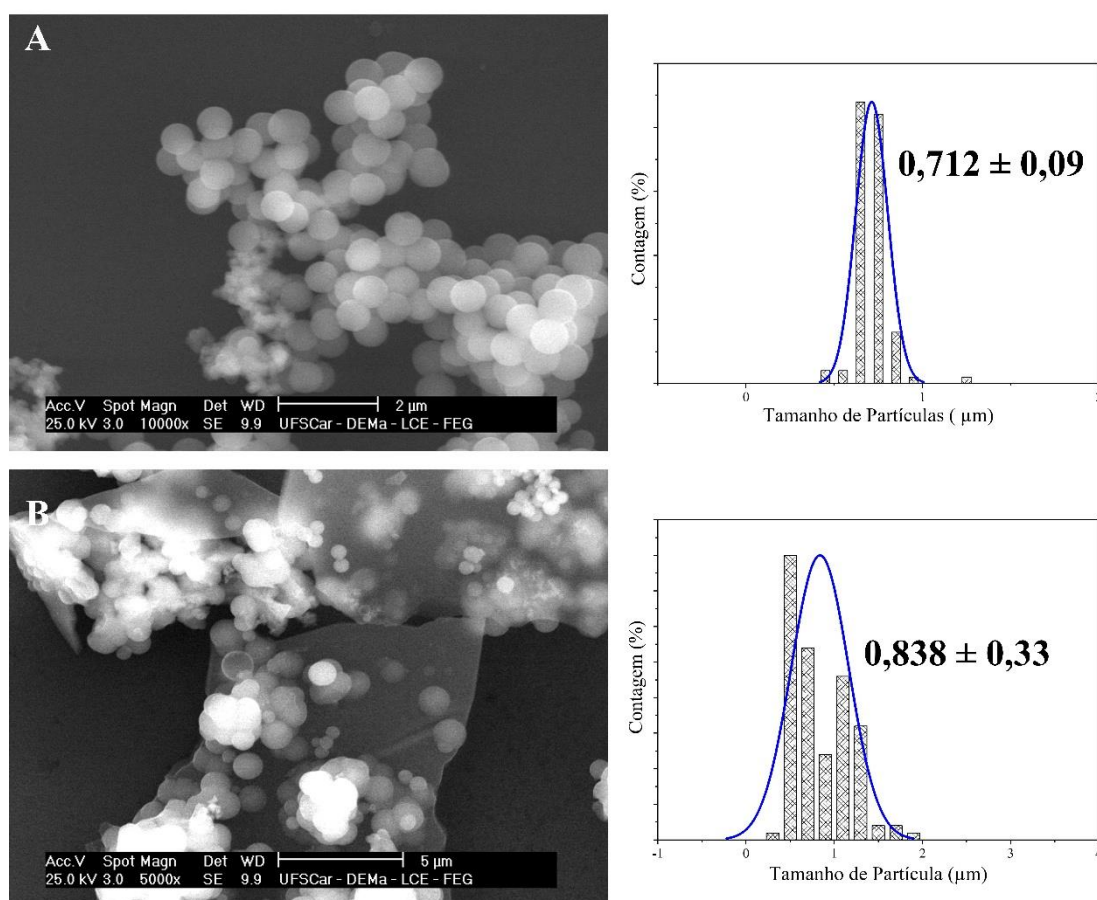
Fonte: Autor (2026).

A EDS identifica elementos químicos específicos como silício, ferro, oxigênio, cádmio e telúrio, fornecendo informações sobre sua distribuição no material. A análise EDS revelou a presença de ferro (Fe) e oxigênio (O) das nanopartículas de magnetita, indicados por manchas vermelhas e azuis, respectivamente (Figuras 19B e 19C, 20B e 20C), além de silício (Si) proveniente do TEOS, indicado por tons verdes (Figuras 19D e 20D). As imagens 2D foram geradas pela análise da energia emitida nos componentes Fe $K\alpha$ e O $K\alpha$ das partículas de magnetita, e das emissões Si $K\alpha$ do revestimento TEOS, indicando uma distribuição uniforme desses elementos na área demarcada na micrografia dos MFMIP e MFMIP-CS.

Além disso, a análise EDS não detectou cádmio (Cd) nem telúrio (Te), componentes dos pontos quânticos, conforme mostrado nas Figuras 19E, 20E, 19F e 20F, representados pelas cores amarela e roxa. Essa informação é relevante, pois sugere que os pontos quânticos estão bem dispersos na matriz polimérica, provavelmente distribuídos e protegidos de forma uniforme. Isso é sustentado pelo fato de que o material pode ser reutilizado sem perda da eficiência quântica. Além disso, os PQs constituem apenas cerca de 0,03% da porcentagem massa final de ambos os sensores.

Os histogramas obtidos pela análise de MEV para os MFMIP e MFMIP-CS (conforme mostrado na Figura 21) mostram que o revestimento com CS praticamente não alterou os tamanhos de partículas. O MFMIP (Fig. 21A) apresentou um tamanho de partícula de $0,712 \pm 0,09 \mu\text{m}$, enquanto o MFMIP-CS (Fig. 21B) exibiu um tamanho ligeiramente maior, medindo $0,838 \pm 0,33 \mu\text{m}$. Foi aplicado um teste *t* de *Student (Welch)*, demonstrando que essa diferença é estatisticamente significativa, pois resultou em um valor *t* experimental de 4,11 e o valor tabelado de 1,96, com nível de confiança de 95% para 146,19 graus de liberdade. Portanto, como $t > t_c$, pode-se afirmar que as duas médias produzem valores estatisticamente diferentes ao nível de confiança estudado.

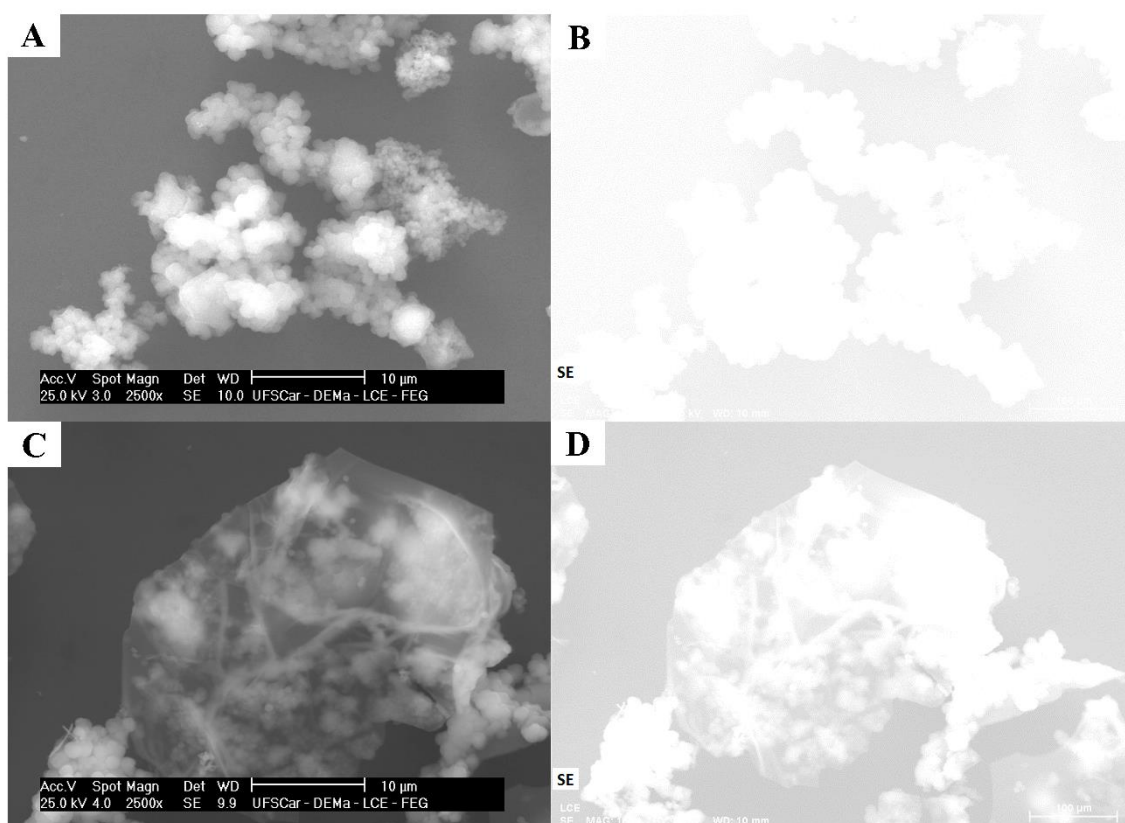
Figura 21 - Histograma obtido na análise do MEV: (A) MFMIP e (B) MFMIP-CS



Fonte: Autor (2026).

A dispersão de nanopartículas de magnetita na matriz polimérica pode ser avaliada por meio de técnicas de MEV de varredura com elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Essas técnicas são empregadas para gerar imagens de amostras que permitem a análise da distribuição espacial das nanopartículas (Yao *et al.*, 2020; Valášková *et al.*, 2019). A Figura 22A e Figura 22C apresenta as micrografias MEV de elétrons secundários e a Figura 22B e Figura 22D as imagens MEV retroespalhadas correspondentes dos MFMIP e MFMIP-CS.

Figura 22 - Micrografias MEV: (A) MEV MFMIP, (C) MEV MFMIP-CS, (B) SE MFMIP e (D) SE MFMIP-CS.



Fonte: Autor (2026).

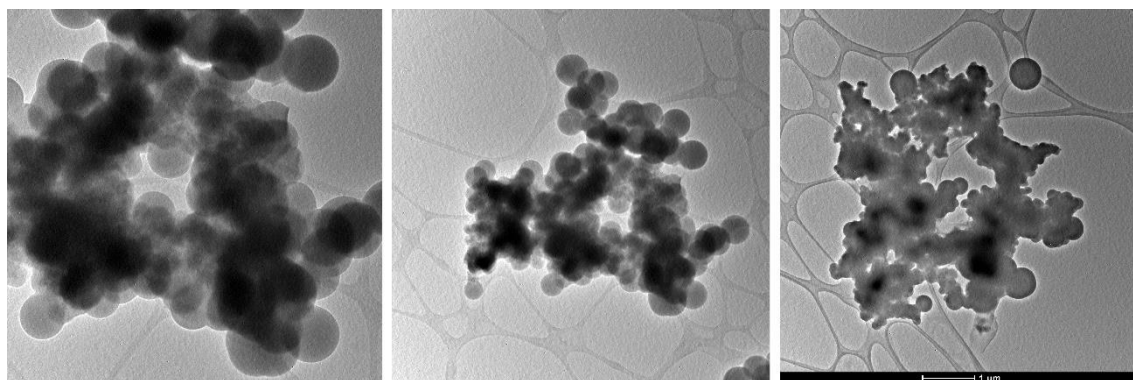
As micrografias MEV-SE (Figuras 22A e 22C) mostraram que o SE é sensível à topografia e composição da superfície, enquanto o BSE é sensível à densidade e composição da amostra (Figuras 22B e 22D) e é frequentemente utilizado para analisar a

distribuição de elementos pesados, como o ferro, presentes nas nanopartículas de magnetita (mostradas como manchas brancas) dispersas na matriz polimérica (imagem translúcida).

Nas nanopartículas de Fe_3O_4 , devido ao seu maior número atômico, retroespalham mais elétrons do que na matriz polimérica de baixo peso atômico e, portanto, geram imagens mais brilhantes. Como mostrado nas Figuras 22B e 22D, os pontos brilhantes das nanopartículas de Fe_3O_4 estão bem dispersos e incorporados na matriz polimérica. Além disso, observa-se que no MFMIP-CS, as manchas brancas são menos translúcidas do que nos MFMIP, possivelmente devido à presença da camada protetora de quitosana, confirmando assim a eficiência do revestimento. Portanto, a combinação de MEV-SE e SEM-BSE fornece informações detalhadas sobre a dispersão das nanopartículas de magnetita nos MFMIP e MFMIP-CS, permitindo a avaliação de sua distribuição espacial.

As micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de MFMIP são apresentadas na Figura 23, revelando uma distribuição mais homogênea das nanopartículas magnéticas (NPMs@TEOS). Além disso, foram identificados aglomerados de microesferas, os quais correspondem à síntese de MIP na superfície das NPMs@TEOS utilizando o protocolo *sol-gel* (Stober, Werner; Fink, 1968).

Figura 23 – Micrografia Eletrônica de Transmissão obtida para os MFMIP.

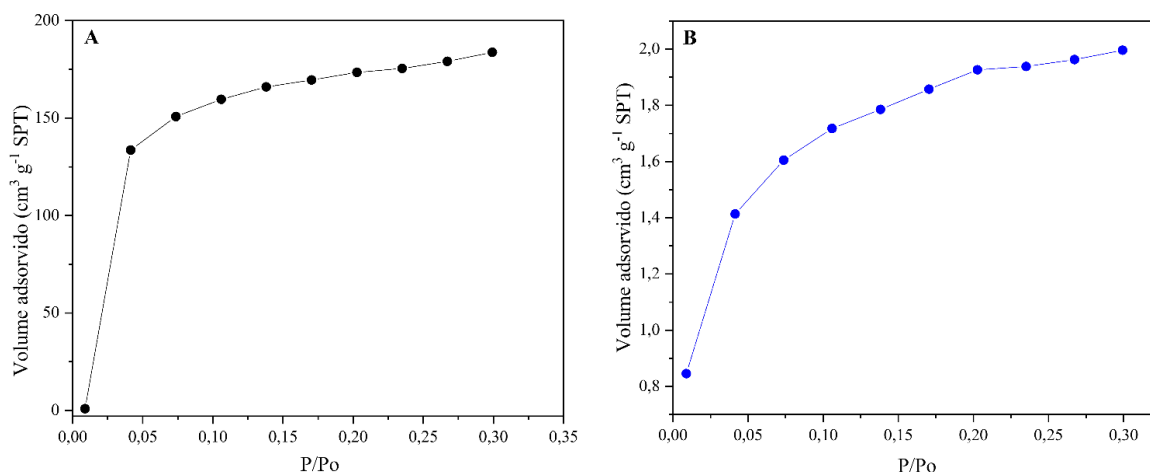


Fonte: Autor (2026).

5.1.4.5 Análise da área superficial e porosidade

As propriedades textuais dos MFMIP e MFMIP-CS foram avaliados por meio da análise da isoterma de adsorção de nitrogênio. A Figura 24 mostra as isotermas obtidas para os compósitos, cujas formas das curvas são características do isoterma tipo I, seguindo a classificação da IUPAC. Como pode ser observado, essa classificação é mais apropriada pois ocorre a adsorção em pressões relativamente muito baixas, devido à forte interação entre as paredes dos poros e o adsorbato, que é característica de materiais microporosos (Leofanti *et al.*, 1998).

Figura 24 - Isotermas de Adsorção de nitrogênio dos materiais (A) MFMIP e (B) MFMIP-CS.



Fonte: Autor (2026).

Além disso, a saturação do material geralmente requer pressões mais altas, favorecida pela interação entre as moléculas adsorvidas. Neste caso, o preenchimento dos poros ocorre sem condensação capilar na região de baixa pressão relativa ($<0,3$). Portanto, o processo de adsorção ocorre essencialmente pela formação de monocamada. Uma vez preenchidos os microporos, a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporosos (Leofanti *et al.*, 1998).

A área superficial específica, o volume médio de poros e o tamanho dos poros de cada material MFMIP e MFMIP-CS foram determinados utilizando a análise BET, e os

resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. Ao se comparar os resultados, observou-se um aumento na área superficial e no volume médio dos poros do MFMIP-CS, o que provavelmente se deve à presença da CS por causa de sua nanoestrutura hierárquica formada por nanofolhas (Zhao *et al.*, 2014). Além disso, segundo a definição da IUPAC, os MFMIP e MFMIP-CS são predominantemente caracterizados por microporos, com tamanho de poro inferior a 2 nm, confirmado as evidências observadas na isotermas de adsorção (Wang *et al.*, 2011).

Tabela 2 - Características dos materiais, como área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, obtidas por meio da aplicação da equação BET (Brunauer-Emmett- Teller).

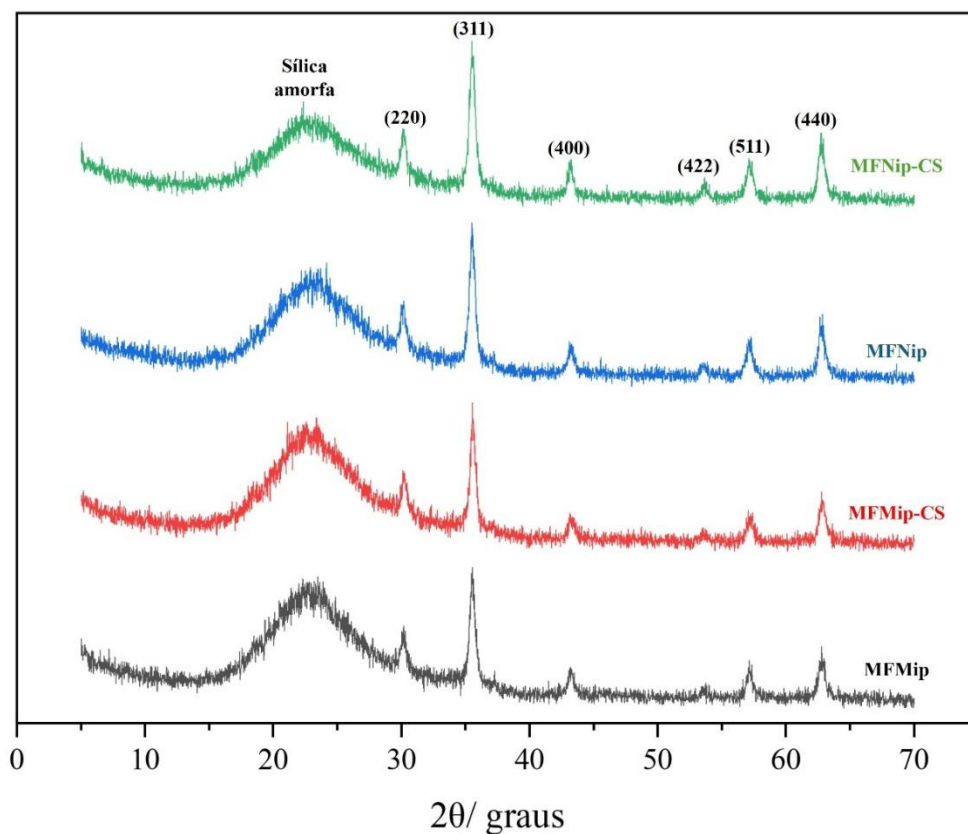
Material	Área superficial específica (m²g⁻¹)	Volume do poro (cm³g⁻¹)	Diâmetro do poro (Å)
MFMIP	5,64	0,0011	9,38
MFMIP-CS	6,21	0,0045	8,66

Fonte: Autor (2026).

5.1.4.6 Difração de Raios X (DRX)

Os compósitos sintetizados foram analisados por DRX com o objetivo de avaliar a cristalinidade e a pureza da fase cristalina. A Figura 25 apresenta os difratogramas dos materiais em que foram encontrados os picos de difração em 2θ iguais a 30,12; 35,62; 43,16; 53,58; 57,18 e 62,84 atribuído aos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) e (440). Este resultado está coerente com o padrão de difração da Fe₃O₄ cristalina disponível no JCPDS no. 85-1436 (Albeladi *et al.*, 2024).

Figura 25 - Padrões de DRX dos materiais: MFMIP, MFMIP-CS, MFNIP e MFNIP-CS.



Fonte: Autor (2026)

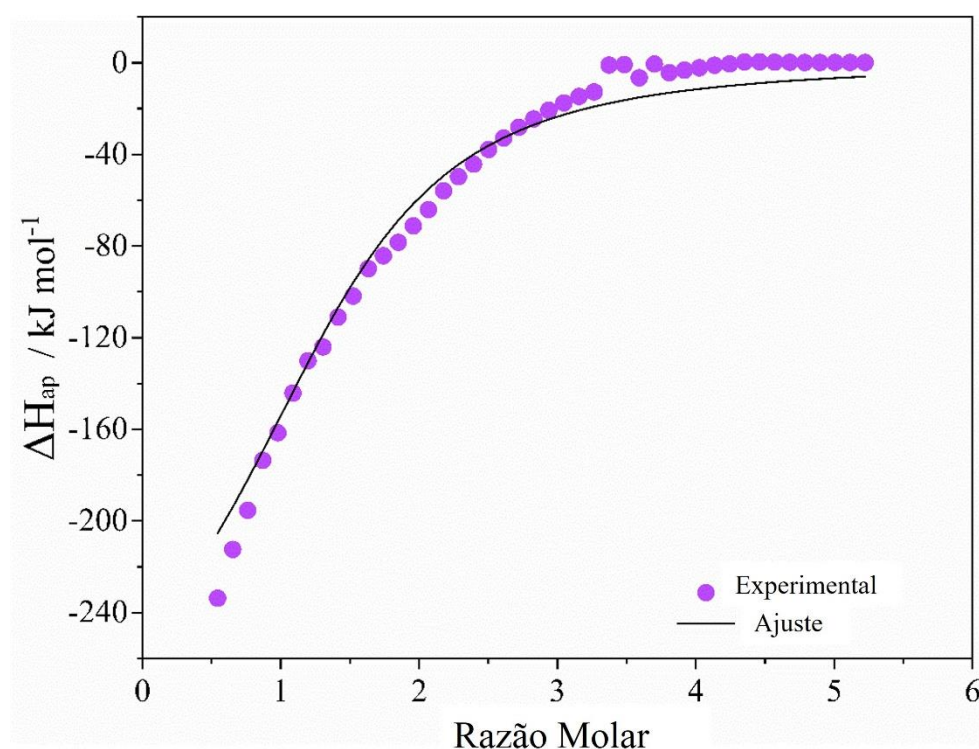
Nos difratogramas dos MFMIP, MFMIP-CS, MFNIP e MFNIP-CS, observa-se mesmo conjunto de picos, indicando a estabilidade da fase cristalina das nanopartículas de Fe_3O_4 durante a obtenção do compósito e do revestimento com CS. Além disso, é relevante ressaltar que foi obtido Fe_3O_4 em escala nanométrica e que elas mantiveram suas propriedades microestruturais após a síntese dos compósitos e que mesmo após as modificações no material, a estrutura cristalina foi preservada, garantindo as propriedades magnéticas.

5.1.5 Estudo termodinâmico da interação MFMIP-glifosato e MFMIP-CS-glifosato via ITC

5.1.5.1 MFMIP-glifosato

O ITC é uma poderosa técnica utilizada para estudo termodinâmico de interações moleculares em solução (Archer; Shulz, 2020). Ao medir a mudança de energia durante um evento de ligação, esta técnica fornece *insights* diretos sobre as constantes de ligação, mudanças de entalpia e estequiometria da interação. Isto torna o ITC uma ferramenta adequada para o planejamento racional e conhecimento sobre interações específicas entre MIPs e sua molécula alvo, dados ainda escassos na literatura. Portanto, para determinar as forças motrizes por trás do reconhecimento MFMIP-glifosato, um estudo calorimétrico foi conduzido, resultando nos gráficos de mudança de entalpia molar aparente ($\Delta H_{\text{app-int}}$) de MFMIP–glifosato ligações contra a razão molar de glifosato/MFMIP obtida a 298,15 K, como são mostradas na Figura 26.

Figura 26 - Gráfico ΔH_{ap} versus razão molar para a interação glifosato-MFMIP. Os pontos de dados (●) refletem o calor de injeção experimental após correção para o calor de diluição, enquanto a linha sólida representa o ajuste calculado dos dados.



Fonte: Autor (2026).

Figura 26 representa o gráfico ΔH_{ap} versus razão molar para a interação glifosato-MFMIP. Os pontos de dados (●) refletem o calor de injeção experimental após correção para o calor de diluição, enquanto a linha sólida representa o ajuste calculado dos dados.

Ao ajustar as curvas ΔH_{ap} versus razão molar ao modelo SSIS (Martinez *et al.*, 2013) descrito pela equação 8, foram determinados os valores de K_b , ΔH_{cal}° , ΔG° e $T\Delta S^\circ$ para formação do complexo glifosato-MFMIP.

$$Q_T = \frac{\Delta H^\circ V_c}{2K_b} \left[1 + K_b [\text{glifosato}]_T + nK_b [\text{MFMIP}]_T \right. \\ \left. - \sqrt{(1 + K_b [\text{glifosato}]_T + nK_b [\text{MFMIP}]_T)^2 - 4nK_b^2 [\text{MFMIP}]_T [\text{glifosato}]_T} \right] \quad (8)$$

Onde ΔH° é a mudança de entalpia padrão para a ligação glifosato-MFMIP, V_c é o volume celular efetivo, K_b é a constante de ligação, n é a estequiometria do complexo formado, e $[\text{glifosato}]_T$ e $[\text{MFMIP}]_T$ são as concentrações totais de glifosato e MFMIP na célula de amostra após injeções de n .

A formação do complexo glifosato-MFMIP começa com a dessolvatação da molécula modelo e do sítio de ligação do MFMIP. Isto é seguido por mudanças estruturais na estrutura do glifosato que permitem interações intermoleculares eficazes com o MFMIP. Estas etapas são cruciais para determinar a estabilidade do complexo resultante, que foi quantificado pelo ITC com um K_b de $3,15142 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$. Isto produz um ΔG° de $-31,384 \text{ kJ mol}^{-1}$, afirmando a favorabilidade termodinâmica do complexo Glifosato-MFMIP sobre os estados não ligados em equilíbrio.

O perfil termodinâmico revelou ainda que o evento de complexação é conduzido entálpicamente, como evidenciado por um ΔH° de $-299,121 \text{ kJ mol}^{-1}$ e uma diminuição concomitante na entropia do sistema ($T\Delta S^\circ = -267,737 \text{ kJ mol}^{-1}$). O valor negativo de ΔH° suporta a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amino no APTES e o grupo carboxila do TGA que reveste os PQs e os átomos de oxigênio na estrutura do glifosato. Apesar da especificidade pré-projetada do sítio de ligação do MFMIP, sugere-se um ajuste induzido da molécula de glifosato. Isto ocorre porque o glifosato, originário do volume da solução, inicialmente existe em uma conformação diferente daquela necessária para interação com o MFMIP. Este ajuste conformacional contribui para a redução entálpica substancial observada. Assim, embora outros processos simultâneos possam contribuir para aumentos entálpicos, como a dessolvatação de moléculas, eles são substancialmente compensados pela energética da formação de ligações de hidrogênio e pela acomodação molecular durante a complexação.

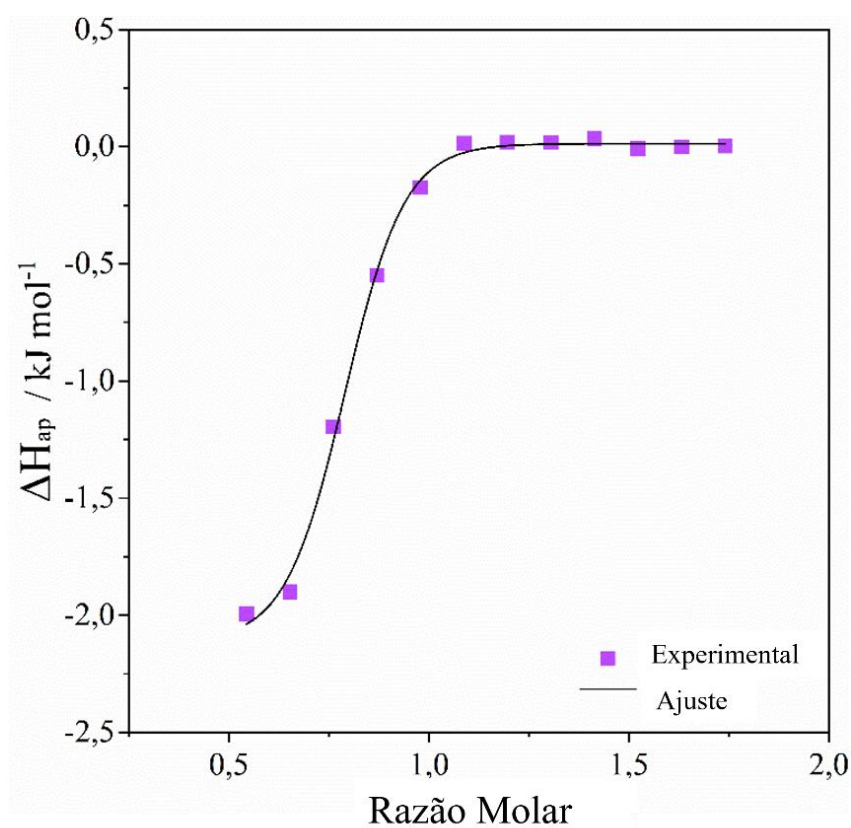
A diminuição da entropia observada com a formação do complexo Glifosato-MFMIP reflete uma redução significativa nos graus de liberdade das moléculas envolvidas. Quando o complexo se forma, o glifosato perde flexibilidade conformacional à medida que se estabelece em uma orientação que promove a ligação do hidrogênio ao MFMIP. Esta perda de flexibilidade reduz a gama de possíveis microestados, levando a uma menor entropia. Além disso, os movimentos roto-translacionais das moléculas tornam-se limitados. Estas alterações compensam o aumento da entropia que ocorre quando as moléculas de água são libertadas durante a dessolvatação, resultando num $T\Delta S^\circ$ globalmente desfavorável.

5.1.5.2 MFMIP-CS-glifosato

A ITC é uma abordagem experimental robusta e altamente informativa utilizada para a caracterização quantitativa das propriedades termodinâmicas que regem as interações em sensores baseados em polímeros molecularmente impressos, uma vez que fornece medições diretas de parâmetros termodinâmicos fundamentais (Basto *et al.*, 2023). Com base nisso, a formação do complexo glifosato-MFMIP-CS também foi investigada por ITC.

Os gráficos da variação de entalpia molar aparente (ΔH_{ap}) para as interações glifosato-MFMIP em função da razão molar glifosato/MFMIP-CS, obtidos a 298,15 K, são apresentados na Figura 27, sendo que os pontos experimentais (■) correspondem aos calores de injeção após correção para o calor de diluição, enquanto a linha contínua representa o ajuste calculado dos dados.

Figura 27 - Gráfico ΔH_{ap} versus razão molar para a interação glifosato-MFMIP-CS. Os pontos de dados (■) refletem o calor de injeção experimental após correção para o calor de diluição, enquanto a linha sólida representa o ajuste calculado dos dados.



Fonte: Autor (2026).

A regressão não linear dos dados experimentais, utilizando o modelo SSIS (Martinez *et al.*, 2013), foi possível calcular a constante de ligação (K_b) e a variação de entalpia padrão calorimétrica (ΔH°). A partir desses parâmetros, foram subsequentemente calculados a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) (Equação 9) e o termo entrópico padrão ($T\Delta S^\circ$) (Equação 10).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_b \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

O valor da constante de ligação ($K_b = 1,209 \pm 0,336 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$) obtida para a complexação glifosato-MFMIP-CS, juntamente com os valores obtidos para a variação de energia livre de Gibbs padrão calculada ($\Delta G^\circ = -40,404 \pm 0,100 \text{ kJ mol}^{-1}$), demonstra que a formação do complexo é termodinamicamente favorecida no equilíbrio. Além disso, esses valores são maiores em magnitude do que aqueles relatados para a interação glifosato-MFMIP ($K_b = 3,15142 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ and $\Delta G^\circ = -31,384 \text{ kJ mol}^{-1}$), indicando que a afinidade de ligação e a estabilidade do complexo dependem fortemente do grau de recobrimento do MIP. Para compreender mais detalhadamente o papel da modificação da superfície do MIP no reconhecimento do glifosato, foram avaliadas a variação de entalpia padrão (ΔH°) e a variação de entropia padrão (ΔS°) de MFMIP-CS associadas à interação glifosato-MFMIP-CS.

O recobrimento de quitosana à superfície do MFMIP teve um efeito marcante sobre os valores de ΔH° e $T\Delta S^\circ$. Observou-se que a formação do complexo glifosato-MFMIP-CS foi predominantemente guiada pela entropia ($\Delta H^\circ = -2,124 \pm 0,107 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $T\Delta S^\circ = 38,280 \pm 0,202 \text{ kJ mol}^{-1}$), enquanto a interação entre glifosato-MFMIP foi fortemente exotérmica ($\Delta H^\circ = -299,121 \text{ kJ mol}^{-1}$) e entropicamente desfavorável ($T\Delta S^\circ = -267,737 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A formação do complexo glifosato-MIP envolveu a dessolvatação das espécies interagentes, o rearranjo molecular e o estabelecimento de interações não covalentes específicas dentro das cavidades impressas. Sendo assim, embora MFMIP e MFMIP-CS sejam materiais quimicamente semelhantes, as diferenças observadas nos valores de ΔH° e $T\Delta S^\circ$ podem ser atribuídas aos diferentes recobrimentos de superfície, que influenciam diretamente a natureza e a acessibilidade dos sítios de ligação disponíveis para interação com o glifosato.

No caso do MFMIP-CS, a CS é quimicamente reticulada na superfície do MFMIP, exigindo que o glifosato interaja inicialmente com a camada de quitosana antes de alcançar a seletivamente. Essa interação inicial, demanda um custo energético específico para permitir que o analito se ligue de forma específica à cavidade do sensor. No entanto,

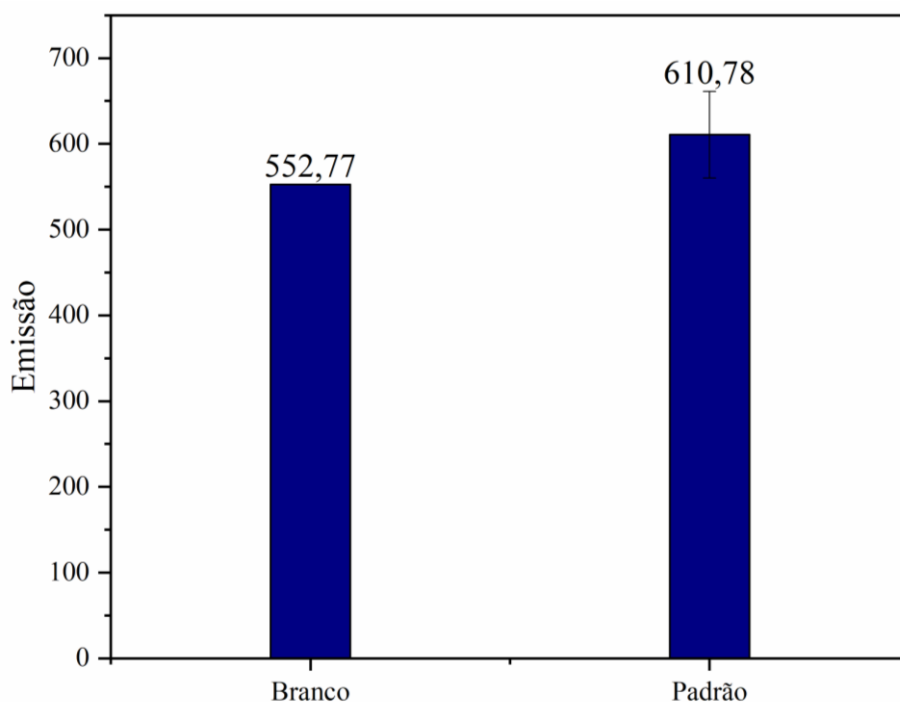
esse processo é acompanhado por um aumento na entropia, provavelmente associado à liberação de moléculas de solvente estruturadas e ao aumento da liberdade conformacional do glifosato após o rompimento da camada de CS. Por outro lado, no MFMIP, o glifosato pode acessar diretamente as atividades impressas, resultando em contribuições entálpicas altamente desenvolvidas devido a interações específicas fortes, porém à custa de uma perda significativa de entropia, refletindo um modo de ligação mais rígido e restrito. Essas assinaturas termodinâmicas contrastantes ressaltam o papel crucial da funcionalização de superfície na modulação do equilíbrio entre as forças motrizes entálpicas e entrópicas que governam o reconhecimento do glifosato.

5.2 PARTE 2 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA

5.2.1 Teste de sensibilidade do MFMIP ao glifosato em água

Inicialmente, ao analisar a sensibilidade do MFMIP ao glifosato, observou-se um aumento na intensidade da fluorescência, o que foi curioso considerando-se a expectativa de um efeito de extinção (*quenching*). De acordo com o estudo de Muñoz *et al.* (2019), sugere-se que o glifosato possa interagir com as aminas superficiais do compósito de forma não seletiva, causando oscilações na emissão de fluorescência dos PQs. Portanto, ocasionando oscilações entre diminuição e aumento da fluorescência, que podem ser ocasionadas por diferentes efeitos, como FRET, PET, IFE e agregação induzida por analitos ou interferentes; no entanto, não se consegue afirmar com certeza qual seja o efeito que está influenciando o sinal do nosso sensor, o que necessitaria de um estudo mais aprofundado para sua caracterização. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Teste de sensibilidade dos MFMIP ao Glifosato ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) em água.



Fonte: Autor (2026).

Além disso, ao analisar a Figura 28, observou-se uma baixa detectabilidade. Para superar esse desafio, o estudo foi continuado com a otimização das variáveis significativas, visando eliminar as oscilações na fluorescência e aprimorar a adsorção seletiva do analito.

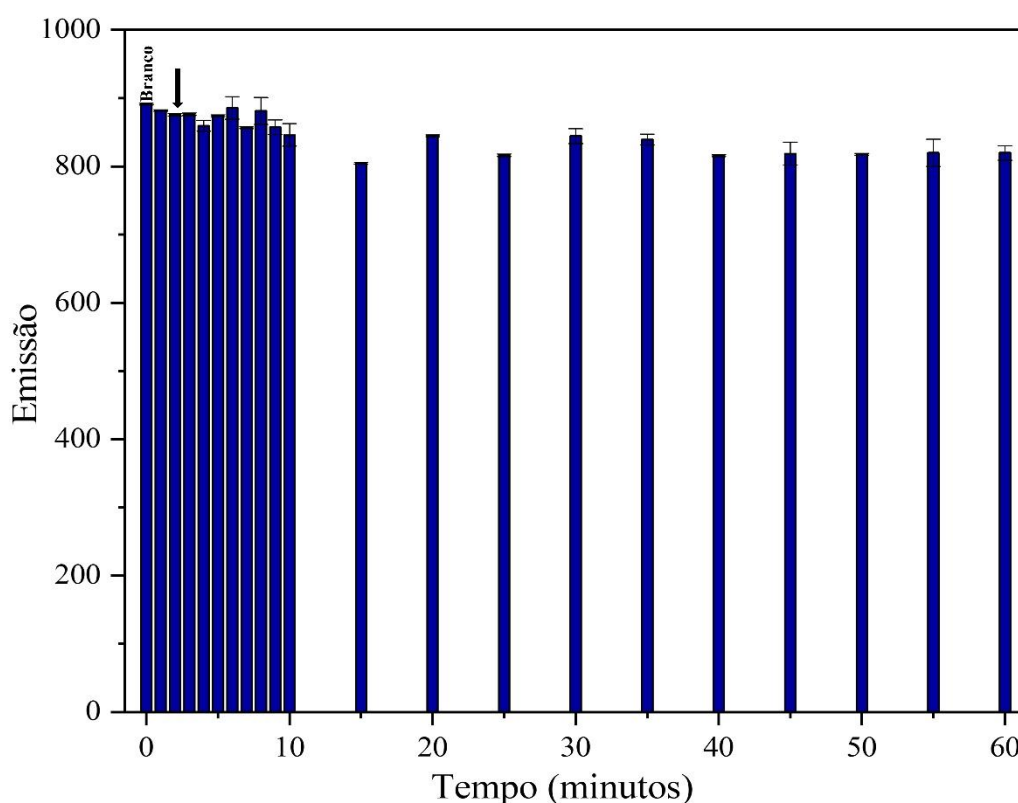
5.2.2 Otimização do método analítico

5.2.2.1 Estudo do tempo de interação dos MFMIP e glifosato em água

As análises dos resultados obtidos em relação ao tempo de interação entre MFMIP e glifosato revelaram que o tempo de interação é essencial para que haja interação seletiva entre o glifosato e o composto, pois a partir de certo tempo de contato, interações superficiais não seletivas passam a ocorrer e há pontos tanto de supressão, quanto de

aumento da fluorescência, o que não é desejável. O branco analisado resultou em uma emissão de 891,367, sendo este valor mantido em todo intervalo de tempo analisado, como representado na Figura 29.

Figura 29 - Avaliação do tempo de interação entre o MFMIP e o glifosato no período de 60 min.



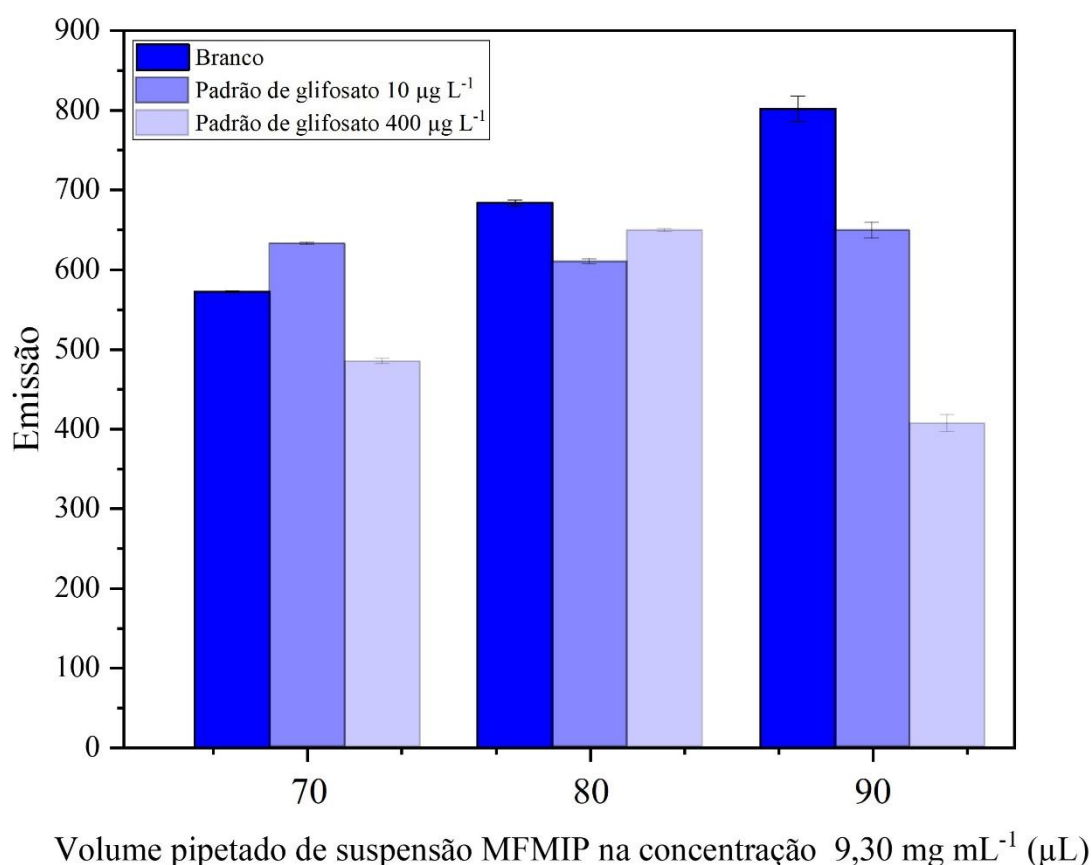
Fonte: Autor (2026).

Ao analisar a Figura 29, nota-se que houve a primeira supressão da fluorescência aos 2 min (876,046), mantendo-se constante até os 3 min (876,622). Posteriormente, ocorreram oscilações nos sinais de emissão, demonstrando tanto a supressão quanto o aumento. Portanto, ao analisar os valores de 2 e 3 min, observa-se que não há uma diferença significativa entre os sinais de fluorescência; sendo assim, o tempo ideal de interação selecionado foi de 2 min, pois nesse período é possível observar a supressão da emissão e reduzir os desvios entre as réplicas durante as análises.

5.2.2.2 Estudo da variação da massa do MFMIP em água

O estudo da massa do MFMIP foi realizado com o objetivo de melhorar a detectabilidade do glifosato. Foram utilizadas soluções padrões aquosas de glifosato nas concentrações de 10 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$. Isso foi feito para investigar a concentração mínima detectável pelo compósito e para verificar a possível extinção do sinal de emissão com o aumento da concentração. Os resultados obtidos estão representados na Figura 30.

Figura 30 - Estudo da variação da concentração de uma suspensão de MFMIP (9,3 mg mL^{-1}) para detecção do Glifosato nas concentrações de 10 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Autor (2026).

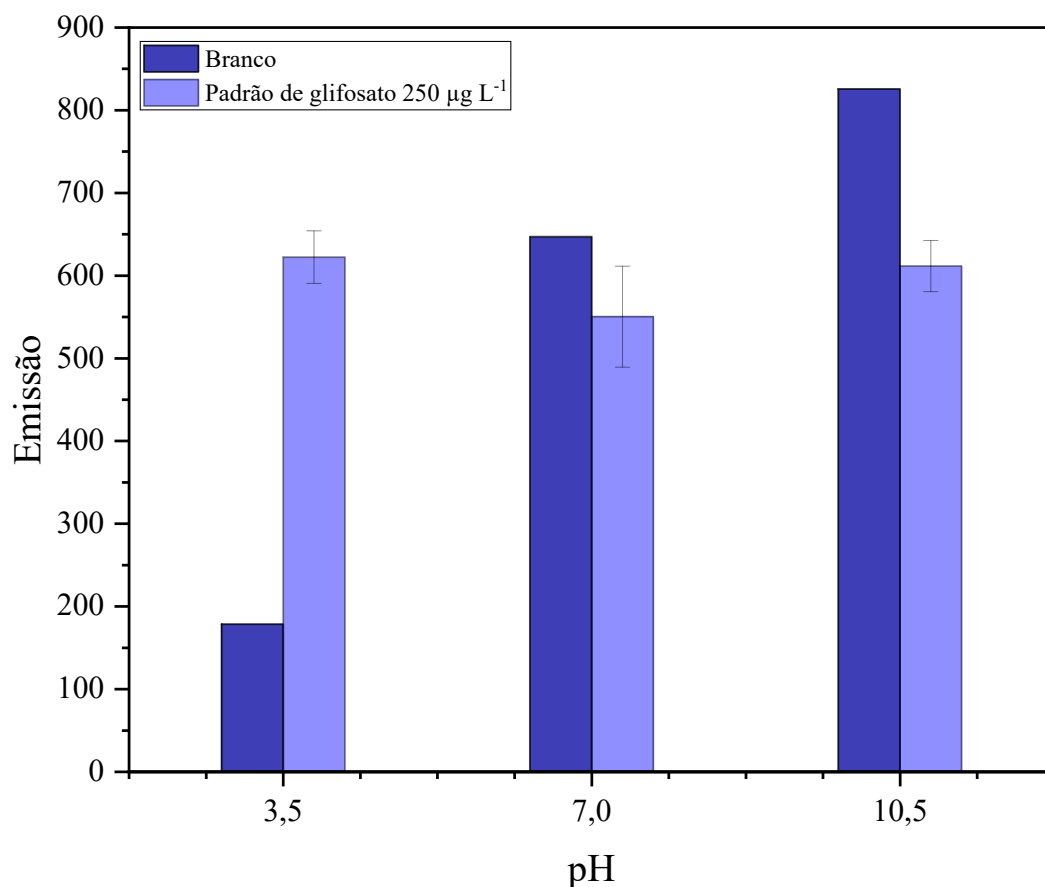
Ao analisar os resultados, observa-se que a massa do compósito é crucial para a resposta de fluorescência observada, pois apenas na condição com 70 μL da suspensão de MFMIP a 9,3 mg mL^{-1} , junto com 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato, houve aumento no sinal de fluorescência. Isso sugere que essa quantidade específica favorece interações superficiais não seletivas entre o compósito e o glifosato, possivelmente devido ao excesso de material disponível para adsorção, que pode promover ligações menos específicas. Essas interações não seletivas podem causar oscilações no sinal fluorescente, dificultando a distinção precisa do analito.

Nas demais condições estudadas, observou-se supressão da fluorescência, sugerindo que o aumento da massa do MFMIP pode favorecer a adsorção do analito na cavidade seletiva. O intervalo analisado foi limitado, pois, ao utilizar volumes de suspensão superiores a 90,0 μL , verificou-se que o sinal de fluorescência do branco foi tão intenso que ultrapassou a escala do equipamento, tornando essa condição inadequada para a análise. Sendo assim, conclui-se que uma maior quantidade de MFMIP possibilitou uma detecção mais eficiente, ao mesmo tempo em que diminuiu as oscilações de fluorescência. Portanto, o volume de 90 μL da suspensão de MFMIP foi selecionado como ideal.

5.2.2.3 Estudo da variação de pH

O estudo do pH foi realizado com o objetivo de determinar o pH mais propício para a interação entre o MFMIP e o glifosato. Inicialmente, foram avaliados três valores de pH em diferentes faixas 3,5 (ácida), 7,0 (neutra) e 10,5 (básica). Ao examinar a Figura 31, observa-se que na faixa de pH 3,5 ocorreu novamente o aumento no sinal de fluorescência, enquanto nos pHs 7,0 e 10,5 foi observada a supressão da fluorescência. A detecção mais significativa foi observada em pH 10,5.

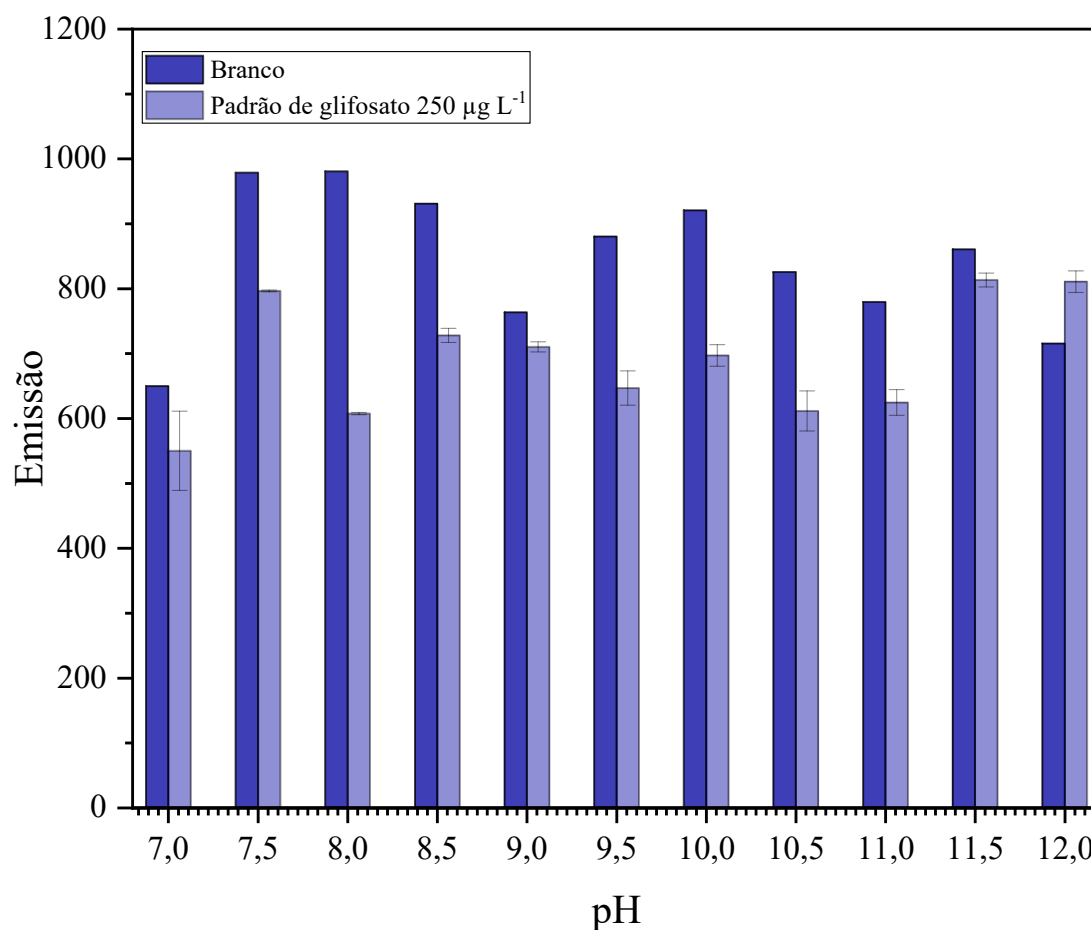
Figura 31 - Resultados obtidos nas análises iniciais da variação do pH em meio ácido (3,5), neutro (7,0) e básico (10,5).



Fonte: Autor (2026).

Com base nos resultados obtidos, decidiu-se realizar um refinamento dos valores de pH inicialmente estudados, ampliando a análise para uma faixa que incluiu os valores 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; 11,0; 11,5 e 12,0, conforme representado na Figura 32. Nota-se que, em todos os pHs analisados, ocorreu a supressão do sinal de emissão, exceto no pH 12,0, onde foi observado o aumento no sinal de fluorescência.

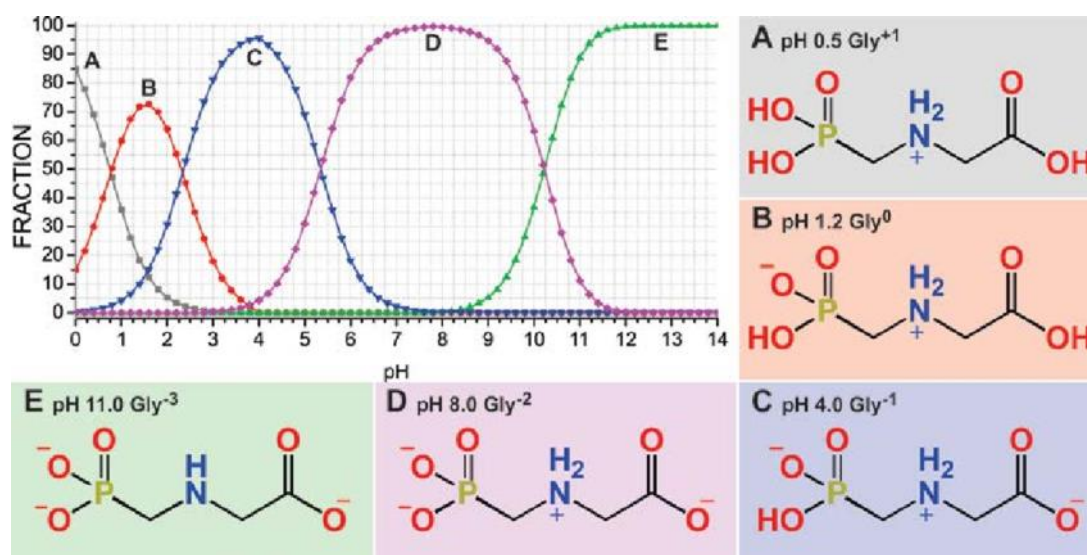
Figura 32 - Resultados obtidos no refinamento da variação de pH na faixa de 7,0 a 12,0, em intervalos de 0,5 unidade de pH.



Fonte: Autor (2026).

Esses resultados eram esperados, considerando-se a ionização do glifosato em diferentes pHs (conforme mostrado na Figura 33). O glifosato apresenta quatro constantes de ionização: pK_{a1} em 0,8 (1º grupo fosfônico), pK_{a2} em 2,3 (carboxilato), pK_{a3} em 6,0 (2º fosfônico) e pK_{a4} em 11,0 (amina). Observa-se que, em pHs acima de 11,0 ocorre a desprotonação no sítio da amina, o que pode favorecer as interações de superfície não seletiva e, conseqüentemente, provocar as oscilações de fluorescência. Portanto, condições muito básicas tendem a intensificar essas interações indesejáveis (Guo *et al.*, 2014).

Figura 33 - Distribuição das espécies de Glifosato em diferentes pHs.



Fonte: CÂMARA *et al.*, (2015).

Ao analisar o comportamento do MFMIP em diferentes pHs, observa-se que, acima de pH 4,0, o material apresenta carga superficial negativa, conforme indicado pela análise do potencial zeta. Essa carga negativa poderia causar repulsão eletrostática ao glifosato, que também possui carga negativa em sua estrutura (Cicilinski; Melo; Peralta-Zamora, 2025). No entanto, os estudos de ITC demonstram que a interação entre MFMIP e glifosato ocorre principalmente por ligações de hidrogênio, que são menos afetadas pela repulsão eletrostática direta. Portanto, o aumento do pH pode interferir na formação dessas ligações de hidrogênio, reduzindo a afinidade entre o MFMIP e o glifosato e causando oscilações no sinal de fluorescência observado.

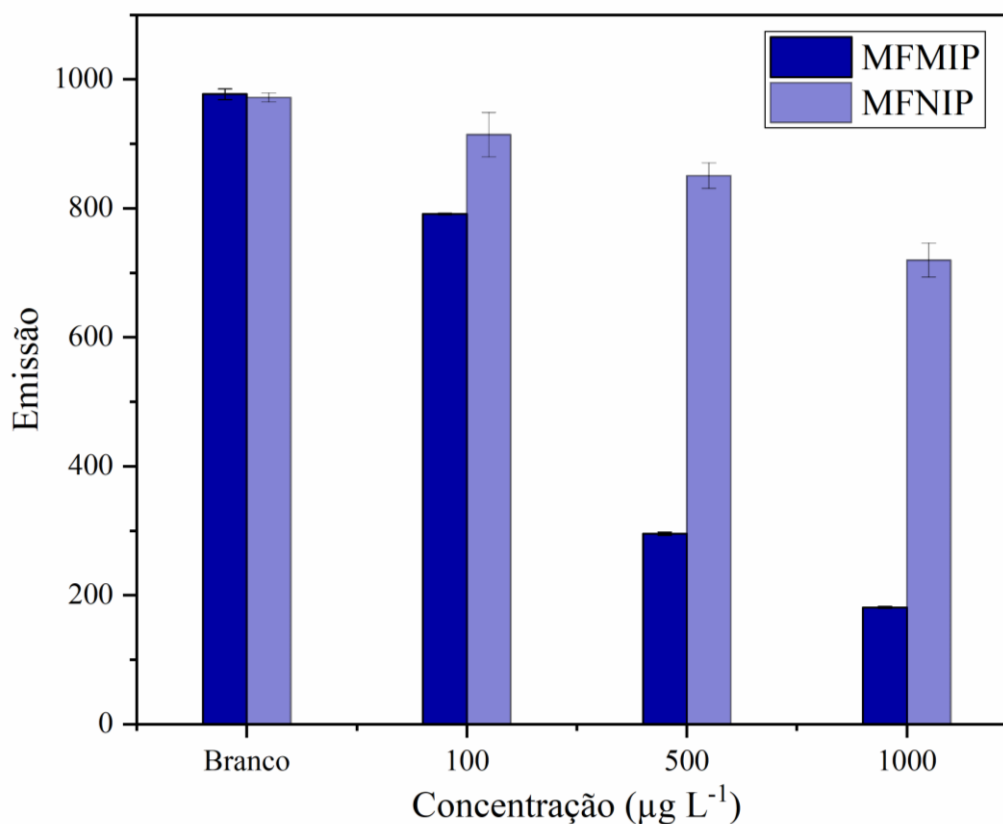
Por fim, a estabilidade dos MFMIPs contendo os PQs de CdTe@TGA também pode ser afetada pelo pH. Um estudo realizado por Alvarenga *et al.*, (2023) demonstrou que as intensidades de fluorescência dos MFMIPs com os pontos quânticos de CdTe@TGA diminuíram em valores de pH abaixo de 4,0 ou acima de 12,0. Isso sugere que o invólucro de sílica impresso foi ionizado nesses valores de pH, afetando a estabilidade dos PQs e das cavidades. Tal fato pode ser mais um motivo que justifique o aumento na fluorescência tanto no pH 3,5 quanto no pH 12,0. Diante do exposto, optou-

se por trabalhar em um pH no qual observou-se que a supressão de fluorescência foi mais significativa, garantindo boa detectabilidade. Nesse sentido, o pH escolhido foi 8,0.

5.2.3 Avaliação da seletividade do compósito MFMIP

O primeiro estudo avaliou a seletividade do MFMIP em relação ao glifosato comparado aos MFNIP, por meio de um ensaio de adsorção em diferentes concentrações de glifosato. Os resultados demonstraram uma alta seletividade do MFMIP. Ao analisar a Figura 34, observa-se uma baixa capacidade de detecção do MFNIP em todas as concentrações avaliadas.

Figura 34 - Estudo da seletividade para os MFMIP e MFNIP na presença do glifosato.



Fonte: Autor (2026).

Esses resultados demonstram a influência da interação entre o monômero (APTES) e o glifosato. O MFNIP sintetizados na ausência de glifosato, não apresentam cavidades seletivas, resultando em interações que favorecem o aumento do sinal de fluorescência, ou seja, interações não seletivas. Por outro lado, o MFMIP contém cavidades específicas para o glifosato, o que promove sua adsorção seletiva e o fenômeno de *quenching*, isto é, a supressão do sinal de fluorescência (Pires; Dutra; Borges, 2020).

Os resultados mostraram um coeficiente de distribuição (K_d) significativamente maior para o MFMIP em comparação ao MFNIP, sugerindo que a presença de sítios seletivos aumentou a capacidade de reconhecimento molecular. Isso foi confirmado pelos valores elevados do fator de impressão, resultando em valores maiores que 1,5 (Tunucci, 2019; Liu *et al.*, 2014) e a alta porcentagem de ligação seletiva, indicando uma alta eficiência de impressão dos MFMIP.

Na Tabela 3 apresentam-se os valores da capacidade de adsorção (q_e), da porcentagem de ligação seletiva (B), do coeficiente de distribuição (K_d) e do fator de impressão (IF) obtidos para os MFMIP e MFNIP. A determinação desses parâmetros foi realizada utilizando as equações 1, 2, 3 e 4, descritas na seção 4.2.5.

Tabela 3 - Parâmetros de desempenho de MFMIP e MFNIP na presença do glifosato em diferentes concentrações.

Material	q_e (mg g ⁻¹)	B (%)	K_d (L g ⁻¹)	IF
MFMIP	0,00181 ^a	98,00 ^a	0,000181 ^a	
	0,00357 ^b	96,41 ^b	0,0000995 ^b	4.713,54 ^a
MFNIP	0,0000190 ^a	1,01 ^a	3,84 x 10 ^{-8a}	476,07 ^b
	0,000198 ^b	5,36 ^b	2,09 x 10 ^{-7b}	

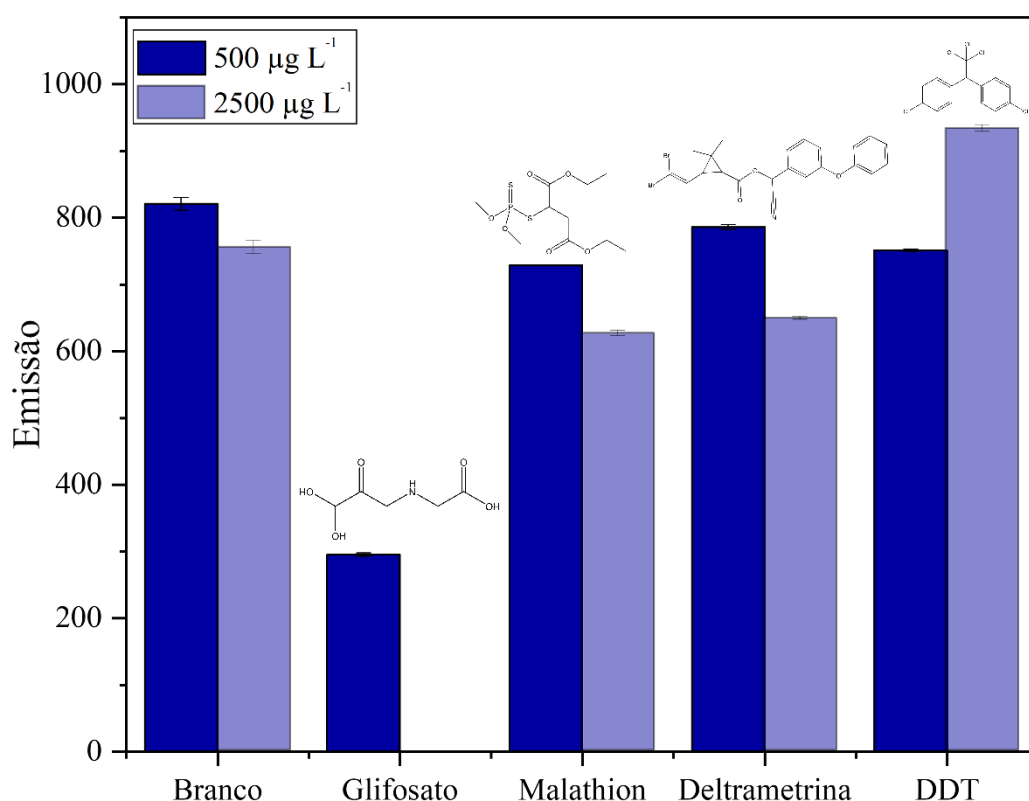
Nota: ^a500 µg L⁻¹, ^b1000 µg L⁻¹

Fonte: Autor (2026).

Ao se avaliar a seletividade dos MFMIP frente a outros pesticidas estruturalmente diferentes (malathion, deltametrina e DDT), em concentração de 500 µg L⁻¹ e 2500 µg L⁻¹, nenhum efeito de supressão foi observado, indicando que esses pesticidas não foram detectados, visto que apenas o aumento do sinal de fluorescência foi observado em vez

da supressão, ou seja, esse resultado demonstrou que a escolha do monômero influencia significativamente na capacidade de reconhecimento do compósito, uma vez que apenas as interações seletivas que ocorrem dentro da cavidade específica são detectadas pelos MFMIP. Os dados obtidos estão representados na Figura 35.

Figura 35 - Teste de seletividade dos MFMIP na presença de diferentes pesticidas estruturalmente diferentes ao glifosato.



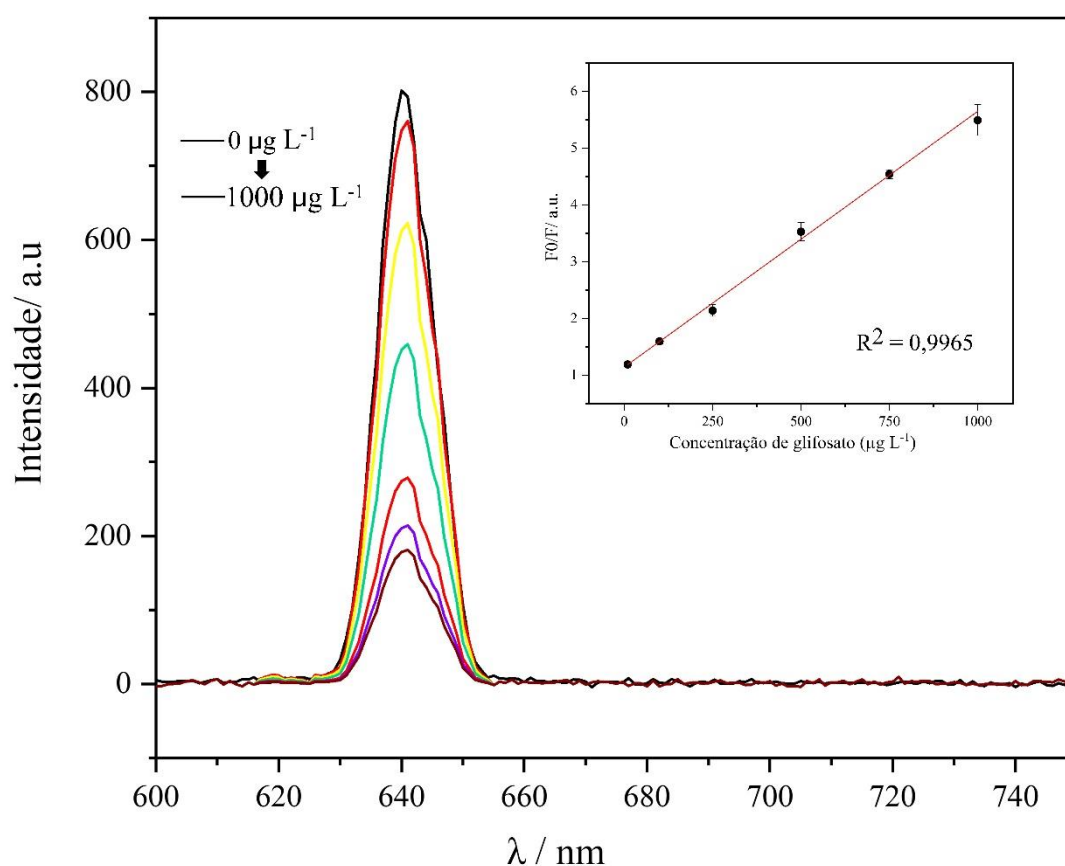
Fonte: Autor (2026).

5.2.4 Figuras de mérito para análise em água

O método desenvolvido demonstrou linearidade para o glifosato na faixa de concentração de 10 a 1000 µg L⁻¹, com R² de 0,9965. A equação da regressão linear foi expressa por $F_0/F = 0,0044 \times [\text{glifosato}] + 1,1518$. A Figura 36 apresenta os espectros

de fluorescência obtidos, bem como a curva de calibração derivada da avaliação das diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade.

Figura 36 - Espectros de fluorescência e curva de calibração derivados da avaliação de diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade.



Fonte: Autor (2026).

Quanto à precisão, tanto as variações intraensaio quanto interensaio apresentaram CV% inferiores a 15 %, em conformidade com as diretrizes para controle analítico de qualidade e procedimentos de validação de métodos para análise de resíduos de pesticidas em alimentos e alimentações da União Europeia SANTE/11312/2021, conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos na precisão e exatidão do método analítico na água.

Parâmetros	Glifosato
Precisão intradias CV% (n=6)	2,50 ^a
	3,71 ^b
	4,40 ^c
Precisão interdias CV% (n=6, 3 dias)	1,02 ^a
	3,32 ^b
	4,50 ^c
Exatidão (R%) (n=6)	87,3 ^a
	102 ^b
	98,7 ^c
Exatidão (R%) (n=6, 3 dias)	93,3 ^a
	99,1 ^b
	95,9 ^c

Nota: ^a10 µg L⁻¹, ^b500 µg L⁻¹, ^c1000 µg L⁻¹

Fonte: Autor (2026).

A exatidão intraensaio e interensaio, avaliada por meio do teste de adição e recuperação, também revelou resultados satisfatórios, pois apresentou valores entre 85 % e 115 %. O LOD foi de 3,3 µg L⁻¹ e o LOQ foi estabelecido em 10 µg L⁻¹, representando a menor concentração determinada com precisão e exatidão satisfatórias.

5.2.5 Aplicação em amostras reais

O método desenvolvido para a determinação de resíduos de glifosato em amostras de água foi aplicado na análise de dez amostras de água ambientais e de consumo coletadas nos municípios de Boa Esperança, Alfenas e Paraguaçu, MG. Dentre as dez amostras analisadas, sete apresentaram traços de glifosato, conforme indicado na Tabela 5. Os coeficientes de variação (CV%) das replicatas (n=3) foram inferiores a 10%, demonstrando a consistência e confiabilidade do método.

Tabela 5 - Concentrações de glifosato determinados em amostras de água

Amostras	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)
1	35,0	1,70
2	<LQ	0,61
3	Não detectado	-
4	74,0	1,74
5	768,0	8,15
6	162,0	9,19
7	Não detectado	-
8	42,0	0,62
9	83,0	1,21
10	Não detectado	-

Fonte: Autor (2026).

Em uma amostra, foi detectada a presença de glifosato em níveis abaixo LOQ, enquanto em outras seis amostras as concentrações estavam acima do LOQ, porém abaixo do LMR. Destaca-se que a amostra 5 apresentou concentração superior ao LMR para água, estabelecido em $500 \mu\text{g L}^{-1}$, o que é preocupante devido ao uso frequente do glifosato na região próxima às áreas de coleta. Essa situação é consistente com estudos que relatam contaminação generalizada por glifosato em corpos d'água, frequentemente excedendo os limites regulatórios nacionais e internacionais (Lima *et al.*, 2023; Cavassani *et al.*, 2025). Além disso, pesquisas recentes indicam que o glifosato está associado a efeitos tóxicos significativos, incluindo toxicidade endócrina, neurotoxicidade e citotoxicidade, com potenciais impactos no sistema cardiovascular humano (Zhu *et al.*, 2025). A presença de glifosato acima dos limites legais reforça a necessidade de monitoramento rigoroso e controle do uso desse herbicida para proteger a saúde pública e os ecossistemas aquáticos. Portanto, a combinação dos dados analíticos com evidências

toxicológicas destaca a urgência em políticas ambientais mais restritivas e práticas agrícolas sustentáveis.

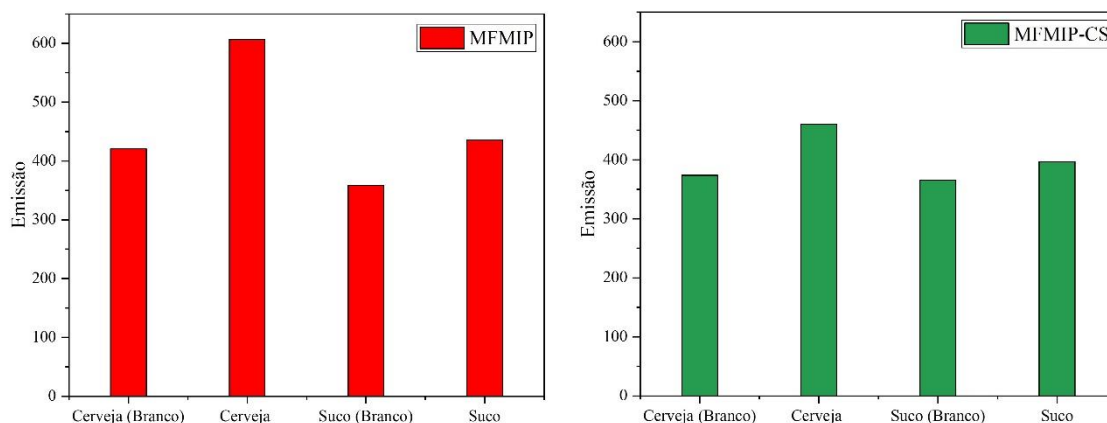
Além disso, em março de 2015, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), uma divisão da Organização Mundial da Saúde (OMS), classificou o glifosato como "provavelmente carcinogênico para os seres humanos. Esses resultados mostram a importância da utilização de métodos analíticos confiáveis e sensíveis para monitorar a presença de resíduos de glifosato na água, assegurando a sua qualidade para o consumo humano

5.3 PARTE 3 - DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO UTILIZANDO MFMIP E MFMIP-CS PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRA DE ALIMENTOS.

5.3.1 Teste de sensibilidade dos MFMIP e MFMIP-CS ao glifosato

Inicialmente, a sensibilidade do MFMIP e MFMIP-CS ao glifosato em amostras de suco de uva e cerveja foi avaliada utilizando as mesmas condições anteriormente otimizadas para as análises em água. Contudo, nessas condições, observou-se um aumento na intensidade da fluorescência em todas as análises, em vez de um efeito de extinção (*quenching*), conforme apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Teste de sensibilidade para os MFMIP e MFMIP-CS em suco de uva e cerveja comerciais.



Fonte: Autor (2026).

Ao examinar a Figura 37, nota-se que o aumento no sinal de fluorescência mais pronunciado no MFMIP, possivelmente devido à maior adsorção dos interferentes presentes na matriz na superfície do sensor, os quais obstruem a cavidade seletiva. Além disso, há uma menor capacidade de detecção, especialmente no suco de uva, o que demonstra que o revestimento com CS oferece proteção ao sensor, reduzindo tanto o aumento no sinal de fluorescência quanto a obstrução das cavidades seletiva.

A CS é biodegradável e econômica e pode adsorver moléculas distintas devido à presença de grupos altamente funcionais em sua estrutura, como amina e hidroxila (Upadhyay *et al.*, 2021). Como a adsorção pela CS não é seletiva, dependendo das condições de análise, pode ocorrer a adsorção dos interferentes da matriz, deixando a cavidade seletiva livre para o glifosato. No entanto, essa interação com os interferentes também pode resultar nas oscilações no sinal de fluorescência, como observado na Figura 37 para os MFMIP-CS.

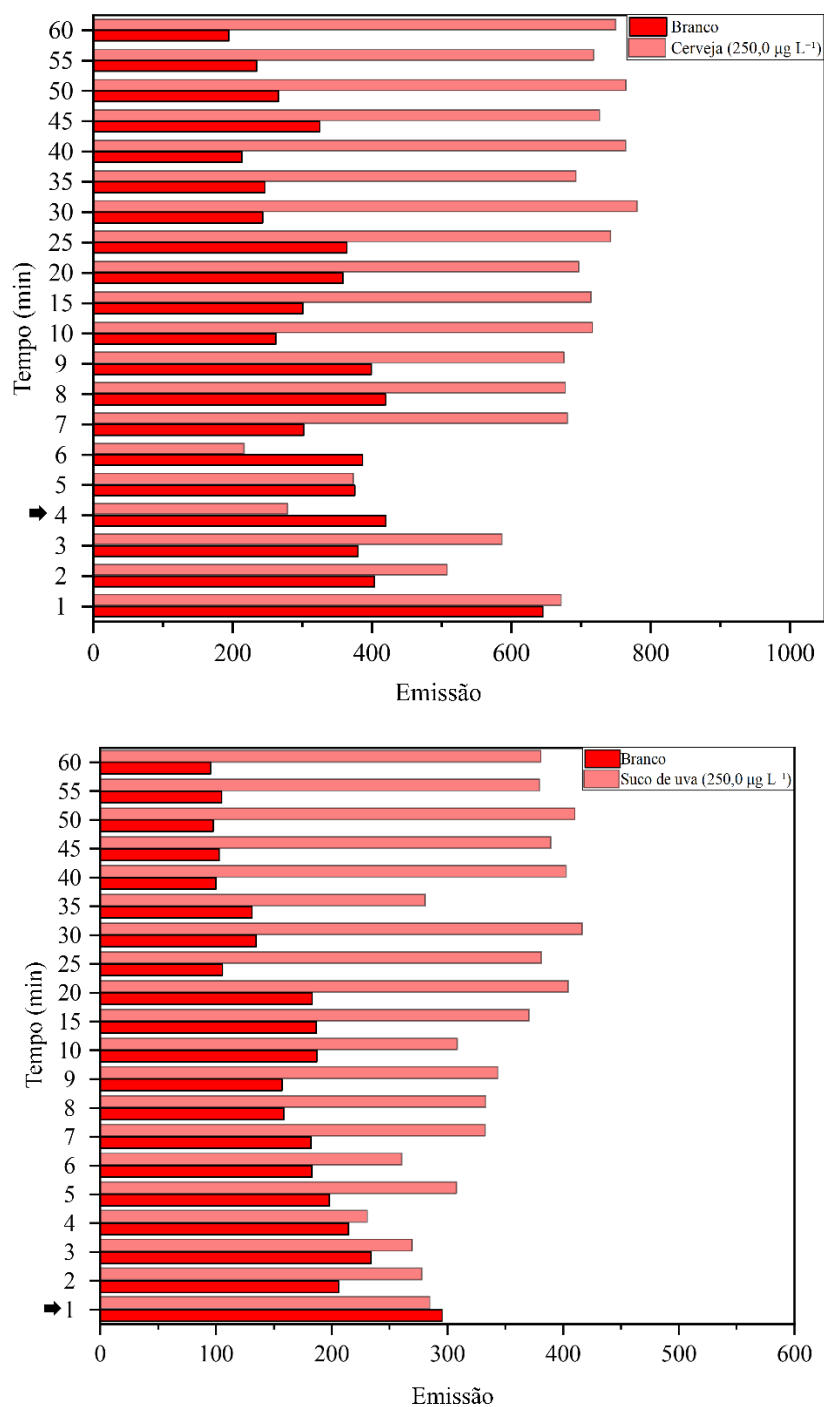
Assim, com o objetivo de realizar uma comparação detalhada para avaliar a importância do revestimento com CS para análise em matrizes complexas, optou-se por prosseguir com o estudo utilizando ambos os compósitos, reajustando as variáveis significativas para eliminar as oscilações no sinal de fluorescência, melhorar a adsorção seletiva do analito e mitigar a adsorção dos interferentes.

5.3.2 Otimização do método analítico

5.3.2.1 Estudo do tempo de interação dos MFMIP e glifosato

As análises dos resultados obtidos em relação ao tempo de interação entre o MFMIP e o glifosato nas amostras de suco de uva e cerveja revelaram grande influência da adsorção dos interferentes na supressão da fluorescência. Na cerveja, de forma similar ao que ocorreu nas amostras de água, observou-se oscilações entre o aumento no sinal de fluorescência e o *quenching* até os 6 min e posteriormente apenas o aumento no sinal de fluorescência foi notado. Portanto, optou-se por selecionar um tempo de interação que apresentasse maior detectabilidade, inferior a 6 min, sendo este tempo de 4 min representado na Figura 38.

Figura 38 – Estudo do tempo de interação para os MFMIP e o glifosato na amostra de cerveja e suco de uva no intervalo de 60 min.



Fonte: Autor (2026).

Já para o suco de uva, observou-se o efeito *quenching* apenas após 1 min, provavelmente devido à forte adsorção dos interferentes da matriz à superfície do sensor MFMIP. Essa adsorção é responsável por obstruir os sítios ativos do material, além de promover uma interação não seletiva que ocasiona o aumento no sinal da fluorescência. Assim, esse tempo foi selecionado como o ideal para o trabalho.

Com base nos resultados obtidos no estudo do tempo de interação entre o MFMIP e o glifosato em amostras de suco de uva e cerveja, e considerando que a composição complexa dessas matrizes dificultou inicialmente a determinação do glifosato, incorporou-se uma etapa de limpeza para melhorar a aplicabilidade do método a essas amostras. Essa etapa teve como objetivo remover espécies interferentes fracamente adsorvidas na superfície do compósito (Figueiredo; Borges; Queiroz, 2015).

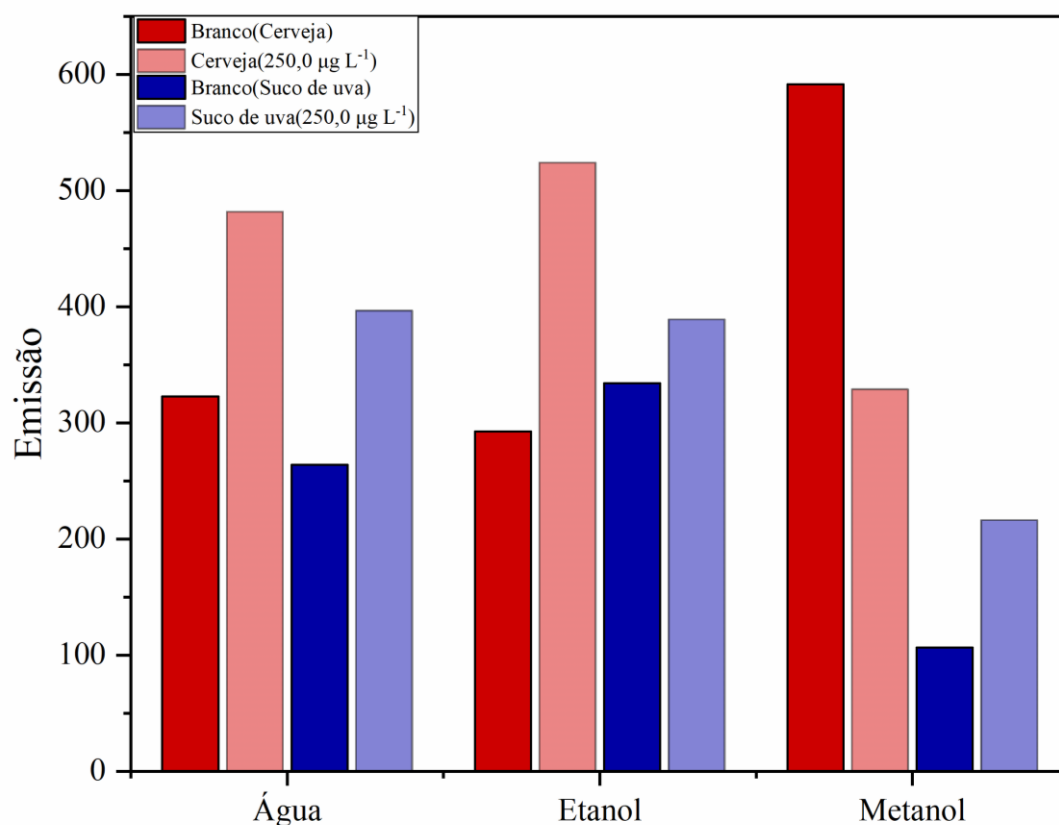
5.3.2.2 Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP

Na escolha do melhor solvente de lavagem deve-se levar em consideração as propriedades do analito de interesse, a natureza da matriz e dos interferentes a serem eliminados (Figueiredo; Borges; Queiroz, 2015). No suco de uva os principais interferentes encontrado são as antocianinas, que são responsáveis pela coloração da casca da fruta, do suco e do vinho, e influenciam na estabilidade da cor durante o armazenamento. As principais antocianinas encontradas na uva incluem derivados de delphinidina, petunidina, cianidina, peonidina e malvidina, todas biossintetizadas pela via dos flavonoides (Kersh *et al.*, 2022).

Já na cerveja os principais interferentes são polipeptídeos e proteínas originárias da cevada. A cerveja apresenta uma concentração peptídica de aproximadamente 500 mg L⁻¹. Enquanto alguns dos polipeptídeos e proteínas, com massas moleculares entre 10 e 40 kDa, não possuem função específica na cerveja, exceto pela contribuição nutricional e pelo sabor, outros são responsáveis pela formação de turvação coloidal. Além disso, cerca de 25% dessas proteínas estão envolvidas no processo de estabilização da espuma. Os principais polipeptídios e proteínas encontradas na cerveja são: proteína Z, hordeínas, albuminas e puroindolinas (Silva; Ferreira; Teixeira, 2006).

As antocianinas são geralmente muito solúveis em solventes polares, portanto, são facilmente extraídas utilizando água, metanol e etanol (Souza, 2019). Já a solubilidade das proteínas e do glifosato é maior em água, sendo pouco solúveis em solventes orgânicos (Alqasas; Johnson, 2023; Hu *et al.*, 2023). Diante disso, água, etanol e metanol foram avaliados como solventes na etapa de limpeza. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Estudo da seleção do solvente utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP para a análise do suco de uva e cerveja.



Fonte: Autor (2026).

As análises realizadas utilizando o MFMIP revelaram que, apesar de alguma melhora no desempenho, a etapa de lavagem, isoladamente, foi insuficiente para eliminar as oscilações do sinal de fluorescência, entre o aumento e a diminuição, causado pela adsorção de compostos interferentes. Para as amostras de cerveja (Figura 39), apenas o

metanol apresentou efeito parcial, melhorando a detecção de glifosato. Já para o suco de uva (Figura 39), nenhum solvente foi capaz de remover os interferentes adsorvidos na superfície do sensor.

Considerando os resultados obtidos nos experimentos que avaliaram tanto o tempo de contato quanto a etapa de lavagem utilizando o MFMIP, observa-se que a alta concentração de interferentes e a complexidade da matriz são fatores fundamentais que afetam o desempenho do sensor. Portanto, a utilização de uma camada superficial hidrofílica, capaz de proteger a superfície do MFMIP contra a adsorção de compostos interferentes, é crucial para a determinação confiável de glifosato em amostras alimentares complexas. Dessa forma, parâmetros críticos, como o tempo de interação e o teste de solvente de lavagem, foram reavaliados para a análise de glifosato em cerveja e suco de uva utilizando MFMIP-CS. Além disso, sucos de laranja e morango foram incluídos no estudo, e o pH de todas as amostras também foi investigado como variável relevante.

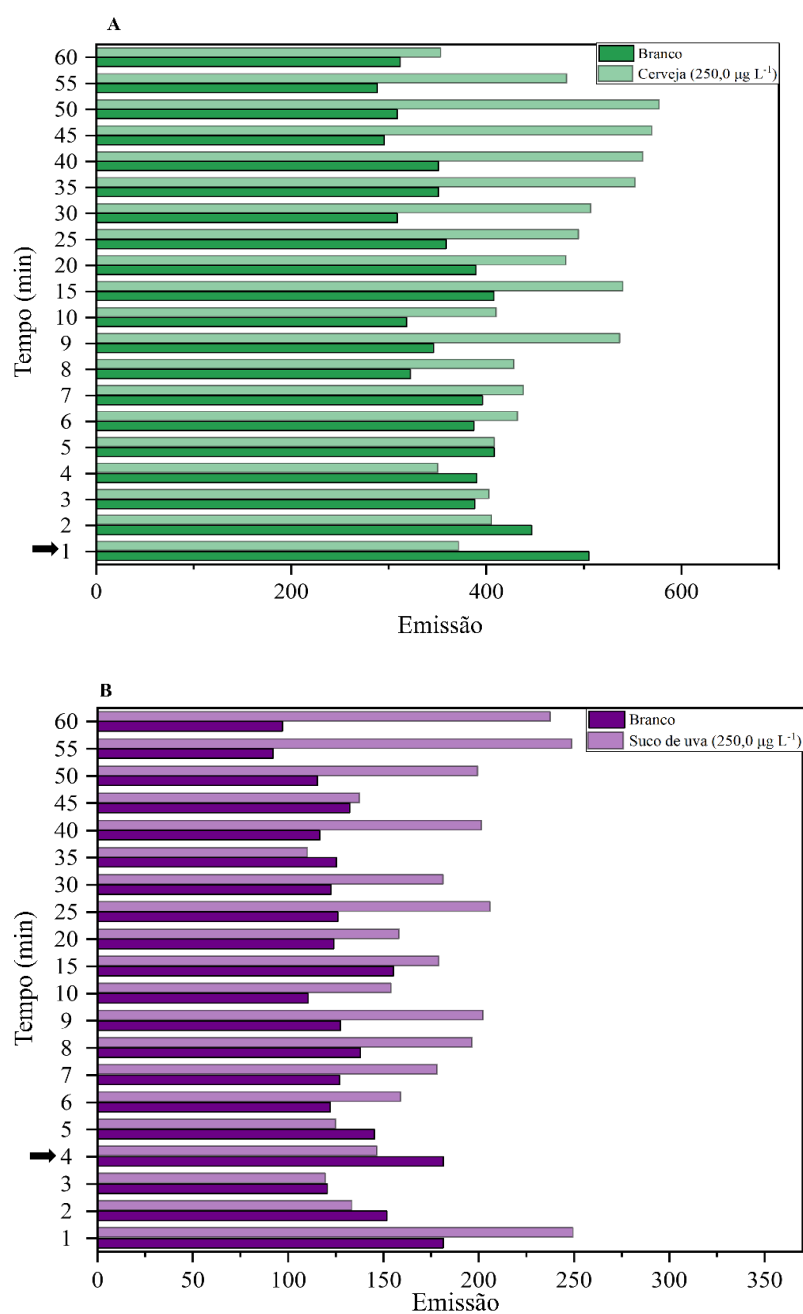
5.3.2.3 Estudo do tempo de interação dos MFMIP-CS e glifosato

As análises dos resultados obtidos em relação ao tempo de interação entre o MFMIP-CS e o glifosato nas amostras de cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango mostraram oscilações na fluorescência entre o aumento do sinal de fluorescência e o efeito *quenching* durante todo o período avaliado. Observa-se que a interferência da matriz foi significativamente reduzida no material revestido. Essa observação está principalmente relacionada à capacidade protetora da camada de CS, que minimiza as interações com os interferentes da matriz, mantendo as cavidades seletivas disponíveis e contribuindo para a supressão da fluorescência.

Os testes de interação entre o MFMIP-CS e o glifosato em amostras de cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango estão apresentados na Figura 40 e Figura 41. Verifica-se que a interferência da matriz foi significativamente reduzida com o uso do compósito revestido; entretanto, ainda foram detectadas oscilações de fluorescência. Com base nesses resultados, os tempos de resposta ótimos foram determinados como 1

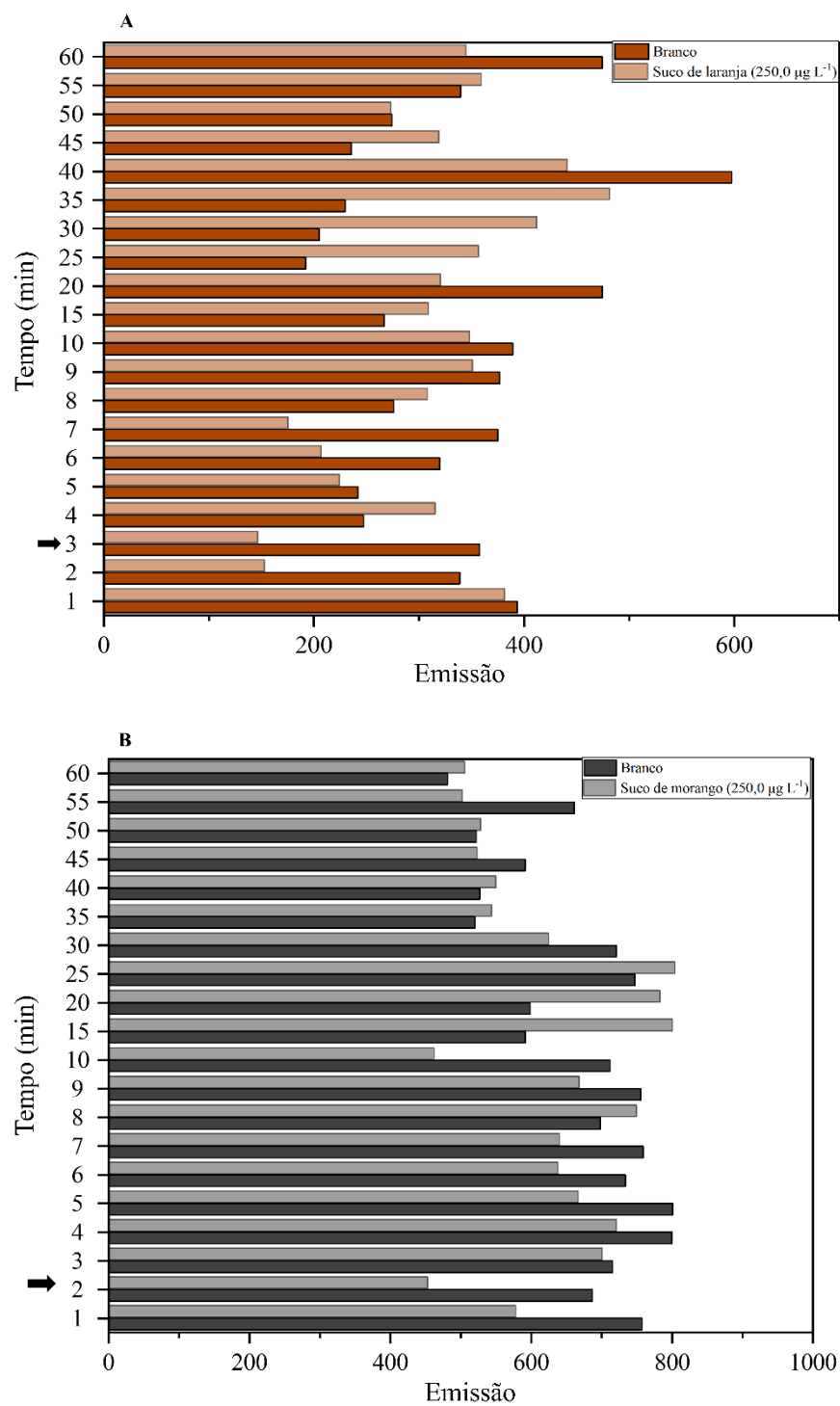
min para cerveja (Figura 40A), 4 min para suco de uva (Figura 40B), 2 min para suco de morango (Figura 41A) e 3 min para suco de laranja (Figura 41B).

Figura 40 - Teste de tempo de interação para os MFMIP-CS e o glifosato: (A) Cerveja. (B) Suco de uva.



Fonte: Autor (2026).

Figura 41 - Teste de tempo de interação para os MFMIP-CS e o glifosato: (A) Suco de laranja. (B) Suco de morango.



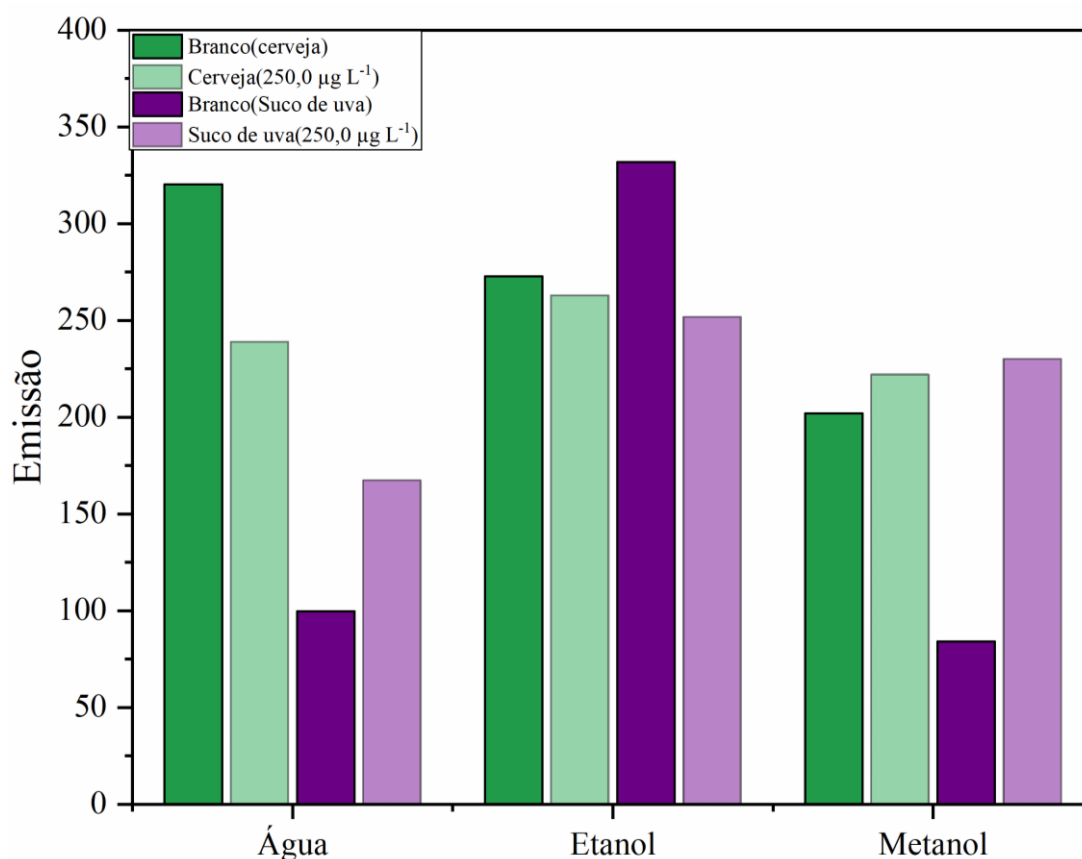
Fonte: Autor (2026).

Ao comparar os resultados obtidos para o MFMIP e o MFMIP-CS, observa-se que o revestimento de CS proporcionou proteção adicional ao sensor contra os interferentes da matriz. Contudo, ainda ocorreu adsorção parcial desses interferentes, resultando em oscilações entre o aumento no sinal de fluorescência e o efeito *quenching*, além de alguma redução da detectabilidade, evidenciando novamente a necessidade de uma etapa de lavagem com solvente ou de *clean-up*.

5.3.2.4 Estudo dos solventes para a etapa de lavagem dos MFMIP-CS

No estudo dos solventes utilizados na etapa de lavagem dos MFMIP-CS, foram avaliados água, metanol e etanol. Para as amostras de cerveja (Figura 42), tanto a água quanto o etanol foram eficazes na redução das oscilações do sinal de fluorescência, indicando a remoção bem-sucedida dos interferentes. Esse resultado era esperado, pois a composição principal da cerveja inclui polipeptídeos e proteínas que podem reduzir a detectabilidade, ambos altamente solúveis em água (Silva; Ferreira; Teixeira, 2006). Quanto ao suco de uva (Figura 42), apenas o etanol mostrou-se eficaz na remoção dos interferentes, proporcionando uma detecção razoável e a eliminação das oscilações do sinal de fluorescência, sendo escolhido para a continuação do trabalho.

Figura 42 - Teste da seleção do solvente utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP-CS para as amostras de cerveja e suco de uva



Fonte: Autor (2026).

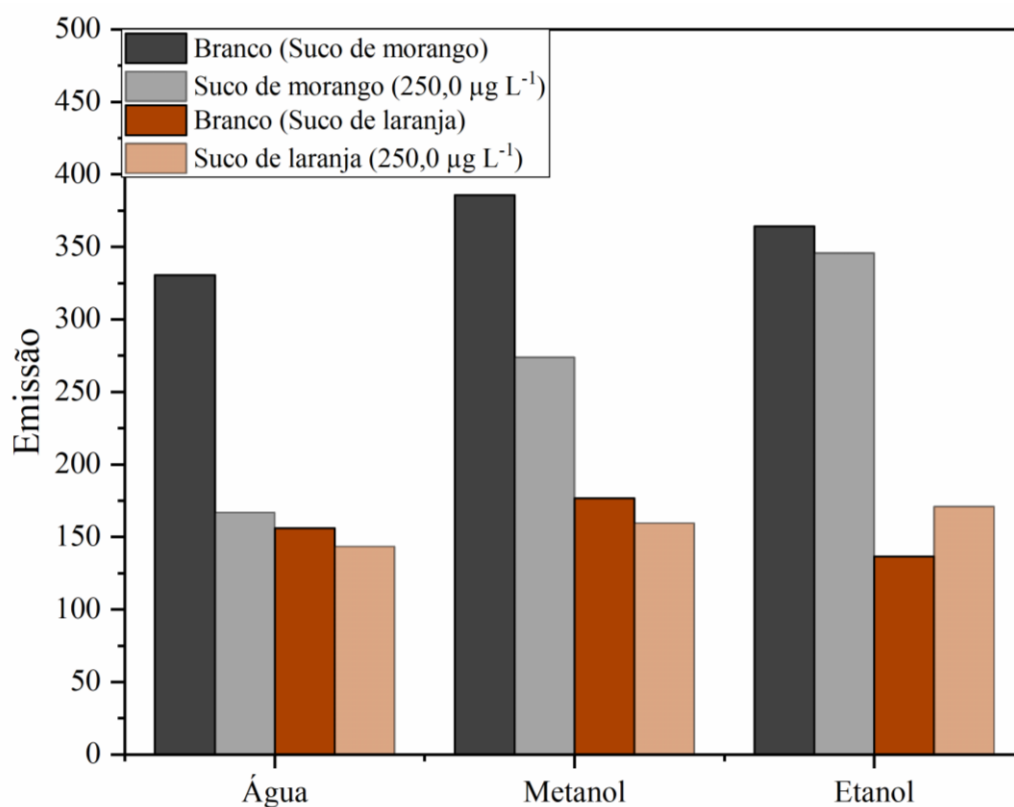
No suco de laranja, os principais açúcares encontrados são a sacarose, a frutose e a glicose. Entre os ácidos orgânicos, o cítrico é o mais abundante, seguido pelos ácidos ascórbico (vitamina C) e málico. Além disso, estão presentes carotenoides como a violaxantina, a anteraxantina, a β -criptoxantina e, em variedades específicas, o licopeno. Por fim, os compostos fenólicos predominantes são as flavonas, especialmente a hesperidina e a narirutina (Saini *et al.*, 2022).

Já o suco de morango é particularmente rico em açúcares solúveis, principalmente glicose e frutose, além de pequenas quantidades de sacarose. Os principais ácidos orgânicos são os cítricos e os málicos, que em conjunto contribuem para o sabor ácido característico do fruto. Quanto aos compostos fenólicos, destacam-se as antocianinas, os elagitaninos e os flavonoides, que conferem a coloração vermelha típica e propriedades

antioxidantes (Giampieri *et al.*, 2012). Todos esses interferentes presentes no suco de laranja e suco de morango apresentam diferentes graus de solubilidade nos três solventes testados (água, metanol e etanol).

Para o suco de laranja (Figura 43), observou-se estabilização e efeito *quenching* tanto com água quanto com metanol, refletindo a polaridade moderada das flavanonas e carotenoides. Como a detectabilidade foi praticamente idêntica entre esses dois solventes, a água foi novamente preferida devido à sua baixa toxicidade e melhor perfil ambiental. Para a matriz de suco de morango (Figura 43), todos os solventes promoveram o efeito *quenching*; contudo, a água, cuja polaridade corresponde à dos interferentes predominantemente hidrofílicos, proporcionou a maior detectabilidade e, portanto, foi selecionada para a etapa de lavagem.

Figura 43 - Teste da seleção do solvente utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP-CS para as amostras de suco de morango e suco de laranja.



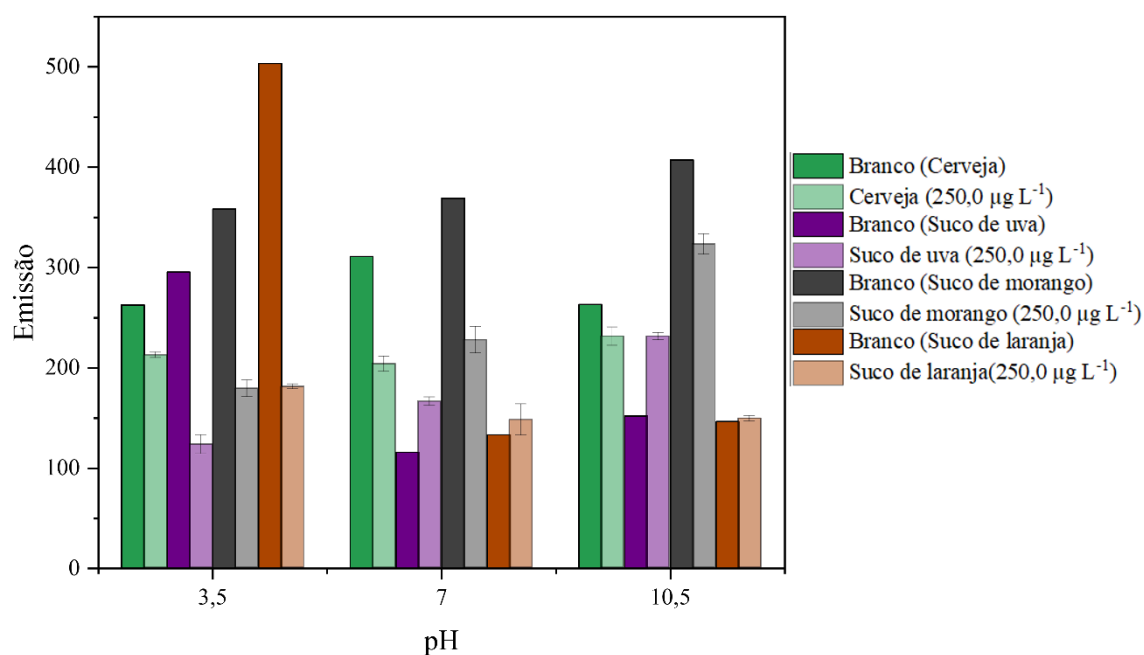
Fonte: Autor (2026).

5.3.2.5 Estudo da variação de pH

O estudo do pH da amostra é um fator importante a ser considerado no processo de adsorção, pois influencia diretamente as interações entre o adsorvente e o adsorvato, ao alterar tanto a carga superficial do adsorvente quanto a força iônica (ionização e solubilidade) do adsorvato. Por esse motivo, um estudo de pH foi realizado para avaliar seu efeito no comportamento de adsorção do glifosato pelo MFMIP-CS em amostras de cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango. Foram inicialmente avaliados três valores de pH em diferentes faixas: 3,5 (ácido), 7,0 (neutro) e 10,5 (básico).

A Figura 44 demonstra os resultados iniciais de pH para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja. Para a cerveja, todos os valores de pH resultaram em efeito de *quenching*; contudo, houve diminuição da detectabilidade nos pHs 3,5 e 10,5. No caso do suco de uva, apenas o pH 3,5 apresentou o efeito de *quenching*; nos demais pHs, ocorreu a formação de precipitados que dificultaram a utilização do sensor. No suco de laranja, foi observado o efeito *quenching* apenas no pH 3,5, enquanto nos pHs 7,0 e 10,5 observou-se o aumento no sinal da fluorescência. Já para o suco de morango, observou-se que todos os valores de pHs testados resultou no efeito *quenching*, porém foi observado uma maior detectabilidade no pH 3,5.

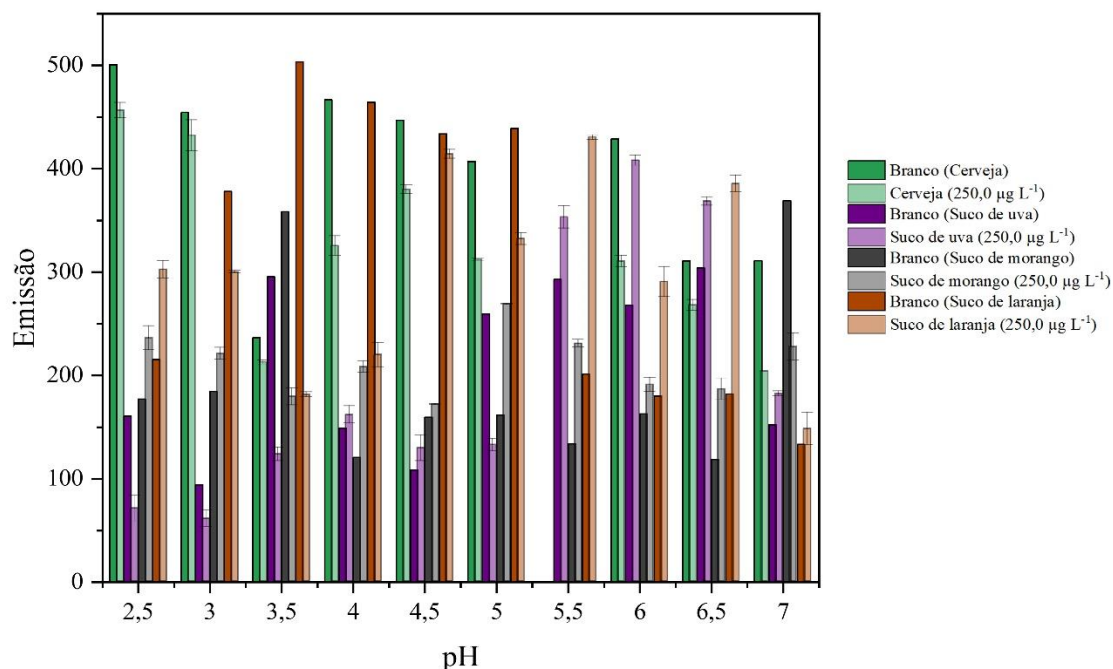
Figura 44 - Resultados obtidos nas análises iniciais da variação do pH em meio ácido, neutro e básico para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja.



Fonte: Autor (2026).

Com base nos resultados obtidos, decidiu-se realizar um refinamento dos níveis de pH inicialmente estudados, ampliando a análise para uma faixa que incluiu os valores 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5 e 7,0 conforme representado na Figura 45. Para a cerveja, foi observado o efeito de supressão em todos os pHs. No entanto, notou-se que em pHs extremos houve uma redução na detectabilidade, possivelmente devido à desnaturação das proteínas hordeínas e albuminas. Esse processo pode aumentar a hidrofobicidade dessas proteínas, levando à sua adsorção na superfície do material, o que pode interferir na detecção (Bamforth; Kanauchi, 2003). Portanto, optou-se por trabalhar com o pH 4,0, o qual é próximo ao pH original (4,14), da cerveja.

Figura 45 - Resultados obtidos nas análises de refino da variação de pH.



Fonte: Autor (2026).

Para o suco de uva, foi observada uma oscilação entre o aumento do sinal de fluorescência e o efeito de supressão entre os diferentes pHs analisados. No entanto, constatou-se que o pH mais adequado para análise é 3,5, o qual é próximo ao pH original (3,43) do suco de uva, pois apresentou uma supressão mais eficaz da fluorescência. Este resultado era esperado, uma vez que as antocianinas são substâncias que sofrem alterações em sua estrutura química em função do pH. Em pHs entre 3 e 4, as antocianinas são encontradas no estado de íon flavilium, o que reduz a interação de superfície, evitando o aumento do sinal de fluorescência e contribuindo para a detecção do glifosato (Roy; Rhim, 2020).

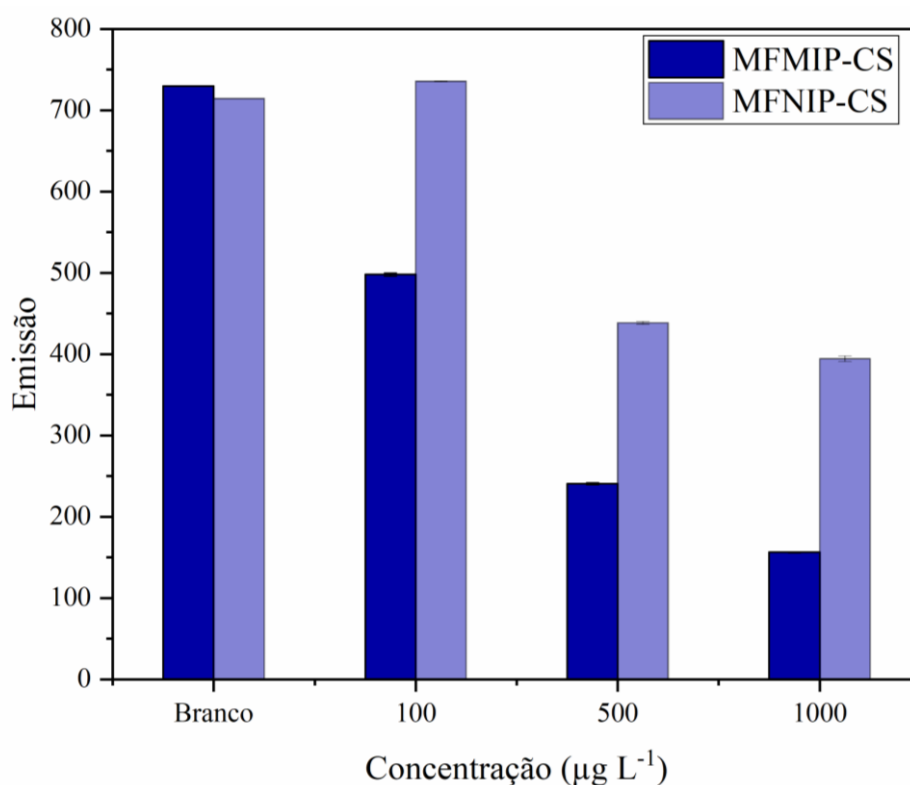
No suco de morango, oscilações de fluorescência semelhantes às do suco de uva foram observadas. Portanto, pH 3,5, próximo ao pH natural da amostra (2,89), foi escolhido para os experimentos subsequentes, esses dados eram esperados, pois como a uva, o morango é rico em antocianinas. No suco de laranja, oscilações entre o aumento do sinal de fluorescência e o efeito de supressão ocorreram em toda a faixa de pH; contudo, o pH 3,5, próximo ao pH natural da amostra (2,69), resultou no *quenching* mais

eficaz. Esses resultados já eram esperados, pois flavonas e antocianinas podem apresentar alterações estruturais dependentes do pH, especialmente em valores extremos, o que pode modular as interações superficiais e promover oscilações de fluorescência, dependendo do pH de trabalho.

5.3.3 Avaliação da seletividade do compósito MFMIP-CS

O primeiro estudo avaliou a seletividade do MFMIP-CS em relação ao glifosato comparado ao MFNIP-CS, por meio de um ensaio de adsorção em diferentes concentrações de glifosato. Os resultados demonstraram uma alta seletividade do MFMIP-CS. Ao analisar Figura 46, observa-se uma baixa capacidade de detecção do MFNIP-CS em todas as concentrações avaliadas.

Figura 46 - Estudo da seletividade para os MFMIP-CS e MFNIP-CS na presença do glifosato



Fonte: Autor (2026).

Esses resultados indicam que o revestimento com CS não modificou a estrutura polimérica do sensor, uma vez que não há redução da seletividade em relação aos MFMIP. Os resultados mostraram um coeficiente de distribuição (K_d) significativamente maior para o MFMIP-CS em comparação ao MFNIP-CS, sugerindo que a presença de sítios seletivos aumentou a capacidade de reconhecimento molecular. Isso foi confirmado pelos valores elevados do fator de impressão, resultando em valores maiores que 1,5 (Stober; Werner; Fink, 1968; Huang *et al.*, 2018) e a alta porcentagem de ligação seletiva, indicando uma alta eficiência de impressão dos dos MFMIP-CS.

Na Tabela 6, apresentam-se os valores da capacidade de adsorção (q_e), da porcentagem de ligação seletiva (B), do coeficiente de distribuição (K_d) e do fator de impressão (IF) obtidos para os MFMIP-CS e MFNIP-CS. A determinação desses parâmetros foi realizada utilizando as equações 1, 2, 3 e 4, descritas na seção 4.2.5.

Tabela 6 - Parâmetros de desempenho de MFMIP, MFNIP, MFMIP-CS e MFNIP-CS na presença do glifosato em diferentes concentrações.

Material	q_e (mg g ⁻¹)	B (%)	K_d (L g ⁻¹)	IF
MFMIP-CS	0,001590 ^a	98,50 ^a	0,0002120 ^a	4.669,60 ^a
	0,003210 ^b	99,42 ^b	0,0000552 ^b	2.845,36 ^b
MFNIP-CS	0,000022 ^a	1,50 ^a	4,54 x 10 ^{-8a}	
	0,000183 ^b	5,68 ^b	1,94 x 10 ^{-7b}	

Nota: ^a500 µg L⁻¹, ^b1000 µg L⁻¹

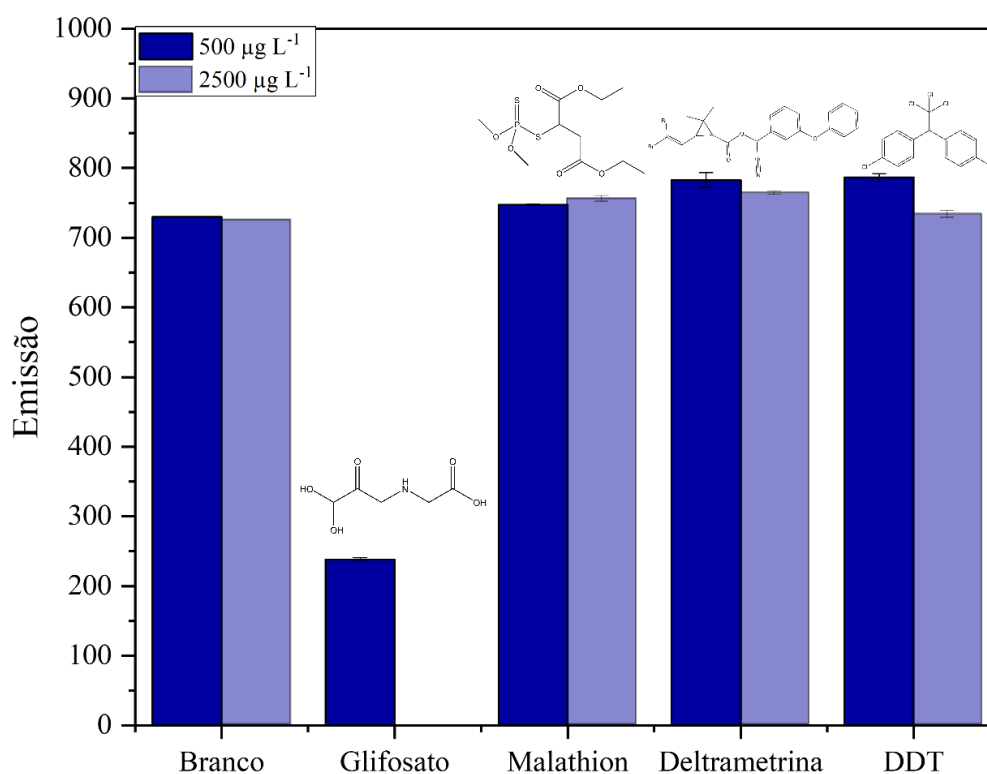
Fonte: Autor (2026).

Além disso, comparando os dados obtidos pelos MFMIP e MFMIP-CS é possível perceber que o revestimento com CS não comprometeu a seletividade do material. A capacidade de adsorção (q_e) é muito próxima entre os dois materiais, indicando que o revestimento não reduziu a quantidade de analito retido. A porcentagem de ligação seletiva (B) permanece praticamente inalterada, evidenciando que o reconhecimento específico do glifosato continua eficaz mesmo após a aplicação do revestimento. Ademais, os valores do coeficiente de distribuição (K_d) mostram pouca variação, indicando que a afinidade seletiva não foi afetada. Por fim, o fator de impressão (IF)

apresenta valores similares, reforçando que a seletividade global do sensor se mantém estável com a presença da camada de CS.

Ao se avaliar a seletividade dos MFMIP-CS frente a outros pesticidas estruturalmente diferentes (malathion, deltametrina e DDT), em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2500 \mu\text{g L}^{-1}$, nenhum efeito de supressão foi observado novamente, indicando que esses pesticidas não foram detectados, visto que o aumento do sinal de fluorescência foi observado em vez da supressão. Assim, pode-se concluir que a aplicação do revestimento de CS funcionou como uma proteção superficial do sensor sem interferir na capacidade seletiva para glifosato, mantendo o desempenho analítico do MFMIP. Os dados obtidos estão representados na Figura 47.

Figura 47 - Teste de seletividade dos MFMIP-CS na presença de outros pesticidas.

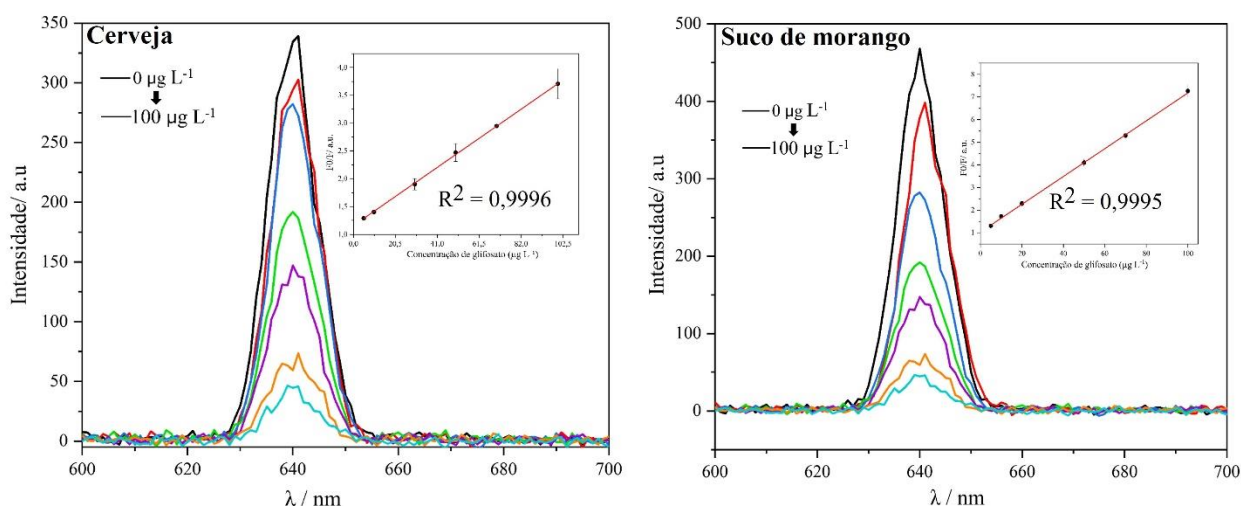


Fonte: Autor (2026).

5.3.4 Figuras de mérito obtidas para o método desenvolvido para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.

O método desenvolvido apresentou linearidade para o glifosato na faixa de concentração de 5 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, com R^2 de 0,9996 para a cerveja e de 0,9995 para o suco de morango. As equações da regressão linear foram expressas por $F_0/F = 0,0256 \times [\text{glifosato}] + 1,1555$ para a cerveja e $F_0/F = 0,0618 \times [\text{glifosato}] + 1,038$ para o suco de morango. A Figura 48 apresenta os espectros de fluorescência obtidos para ambas as amostras, bem como a curva de calibração derivada da avaliação das diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade.

Figura 48 - Espectros de fluorescência e curva de calibração derivados da avaliação de diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade em cerveja e suco de morango.

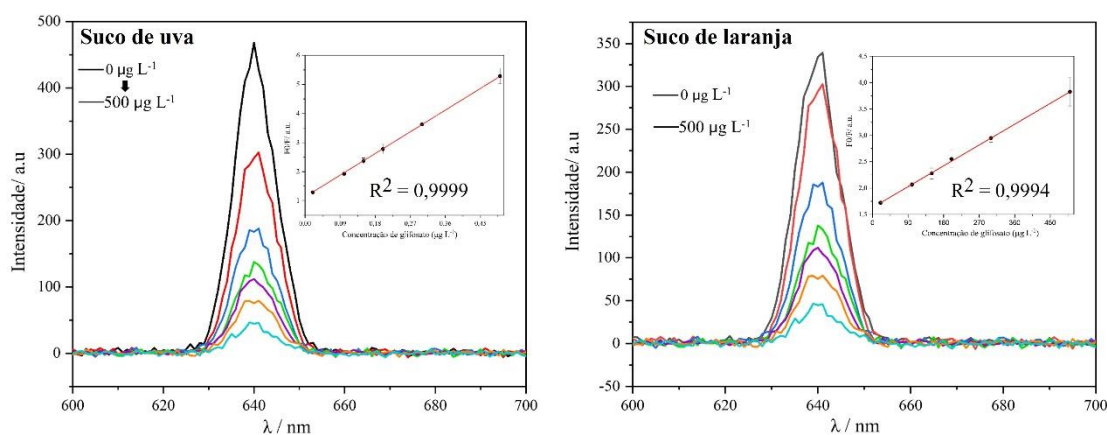


Fonte: Autor (2026).

Já para o suco de uva e suco de laranja, o método desenvolvido apresentou linearidade para o glifosato na faixa de 20 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, com R^2 de 0,9999 para o suco de uva e de 0,9994 para o suco de laranja. As equações da regressão linear foram expressas por $F_0/F = 0,0084 \times [\text{glifosato}] + 1,1096$ para o suco de uva e $F_0/F = 0,0044 \times [\text{glifosato}] + 1,6368$ para o suco de laranja. A Figura 49 mostra os espectros de

fluorescência obtidos para ambas as amostras, além da curva de calibração derivada da avaliação das diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade.

Figura 49 - Espectros de fluorescência e curva de calibração derivados da avaliação de diferentes concentrações de glifosato no ensaio de linearidade em suco de uva e suco de laranja.



Fonte: Autor (2026).

Os métodos desenvolvidos apresentaram excelente precisão, com CV% inferiores a 15% tanto na variação intraensaio quanto na interensaio, atendendo plenamente às exigências das diretrizes da União Europeia SANTE/11312/2021 para validação e controle analítico de resíduos de pesticidas em alimentos. Esses resultados indicam que os métodos são confiáveis para uso em monitoramento rotineiro, garantindo reprodutibilidade e consistência dos dados obtidos. A conformidade com as normas europeias reforça a adequação dos procedimentos para análise quantitativa de resíduos em diferentes matrizes alimentares, conforme detalhado na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados obtidos nos ensaios de precisão e exatidão do método analítico para as amostras de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja.

Parâmetros	Cerveja	Suco de uva	Suco de morango	Suco de laranja
Precisão intradias	0,53 ^a	2,96 ^d	2,06 ^a	5,03 ^d
CV% (n=6)	1,04 ^b	5,06 ^e	2,38 ^b	4,77 ^e
	1,50 ^c	2,81 ^f	4,00 ^c	5,74 ^f
Precisão interdias	2,79 ^a	7,29 ^d	4,61 ^a	6,88 ^d
CV% (n=6, 3 dias)	3,11 ^b	6,87 ^e	5,10 ^b	6,77 ^e
	4,08 ^c	3,75 ^f	5,82 ^c	7,33 ^f
Exatidão (R%) (n=6)	94,7 ^a	106 ^d	86,9 ^a	96,3 ^d
	102 ^b	99,2 ^e	99,1 ^b	104 ^e
	99,8 ^c	99,4 ^f	100 ^c	99,3 ^f
Exatidão (R%) (n=6, 3 dias)	100 ^a	100 ^d	96,2 ^a	98,2 ^d
	101 ^b	98,6 ^e	101 ^b	98,7 ^e
	94,9 ^c	95,2 ^f	100 ^c	98,3 ^f

Nota: ^a5 µg L⁻¹, ^b50 µg L⁻¹, ^c100 µg L⁻¹, ^d20 µg L⁻¹, ^e200 µg L⁻¹, ^f500 µg L⁻¹

Fonte: Autor (2026)

A exatidão intraensaio e interensaio foi avaliada por meio do teste de adição e recuperação, apresentando resultados satisfatórios com valores entre 94,7% e 104% para todos os métodos desenvolvidos, indicando boa precisão e exatidão. O LOD para cerveja e suco de morango foi de $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o LOQ foi estabelecido em $5 \mu\text{g L}^{-1}$, representando a menor concentração com precisão e exatidão adequadas. Para suco de uva e suco de laranja, o LOD foi maior, em $6,6 \mu\text{g L}^{-1}$, e o LOQ foi fixado em $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses parâmetros são essenciais para garantir que o método analítico seja sensível o suficiente para detectar e quantificar os analitos nas matrizes estudadas com confiabilidade.

5.3.5 Aplicação em amostras reais de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja.

O método desenvolvido para determinação de resíduos de glifosato foi aplicado à análise de quinze amostras de cervejas (artesaniais e comerciais), nove amostras de suco de uva, seis amostras de suco de laranja e cinco amostras de suco de morango, todas adquiridas no comércio de Alfenas, MG. Dentre elas, detectaram-se resíduos de glifosato em onze amostras de cerveja, seis amostras de suco de uva e quatro amostras de suco de morango, conforme indicado na Tabela 8. Os coeficientes de variação (CV%) das réplicas ($n=3$) foram inferiores a 10 %, o que demonstra a consistência e a confiabilidade do método.

Tabela 8 - Concentrações de glifosato determinadas em amostras de cerveja (comercial e artesanal), suco de uva, suco de morango e suco de laranja.

(continua)

Amostras	Cerveja ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)	Suco de uva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)	Suco de morango ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)	Suco de laranja ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)
1	Não detectado	-	Não detectado	-	16	-	Não detectado	-
2	<LOQ	-	89	4,50	6	-	Não detectado	-
3	9	1,59	50	0,88	<LOQ	1,59	Não detectado	-
4	11	1,26	104	4,91	Não detectado	1,26	Não detectado	-
5	Não detectado	-	<LOQ	-	10	-	Não detectado	-
6	Não detectado	-	134	2,22			Não detectado	-
7	8	1,90	Não detectado	-				
8	Não detectado	-	85	3,85				
9	9	6,21	Não detectado	-				
10	10	8,67						
11	<LOQ	-						
12	<LOQ	-						

Tabela 8 - Concentrações de glifosato determinadas em amostras de cerveja (comercial e artesanal), suco de uva, suco de morango e suco de laranja.

(conclusão)

13	<LOQ	-
14	<LOQ	-
15	13	4,60

Fonte: Autor (2026)

Para as amostras de cervejas analisadas, foi detectada a presença de glifosato em onze delas. Em cinco amostras, o herbicida foi encontrado em níveis abaixo do LOQ e, em outras seis, as concentrações estavam acima do LOQ. Esses dados são de alta relevância, considerando que a cerveja é a bebida alcoólica mais consumida no Brasil (Nóbrega *et al.*, 2024; Limberger; Medeiros, 2024; Diniz; Carvalho, 2024) e que, até o momento, não há limites máximos de resíduo estabelecidos para glifosato em cerveja na legislação brasileira ou internacional (Rodrigues; Azeredo, 2023). Diante do uso intensivo de pesticidas na produção de cereais e lúpulo, bem como da contaminação indireta por água contaminada, e considerando os potenciais efeitos adversos à saúde, torna-se fundamental compreender o comportamento desses compostos ao longo dos processos de malteação e fabricação de cerveja, a fim de garantir uma bebida toxicologicamente segura.

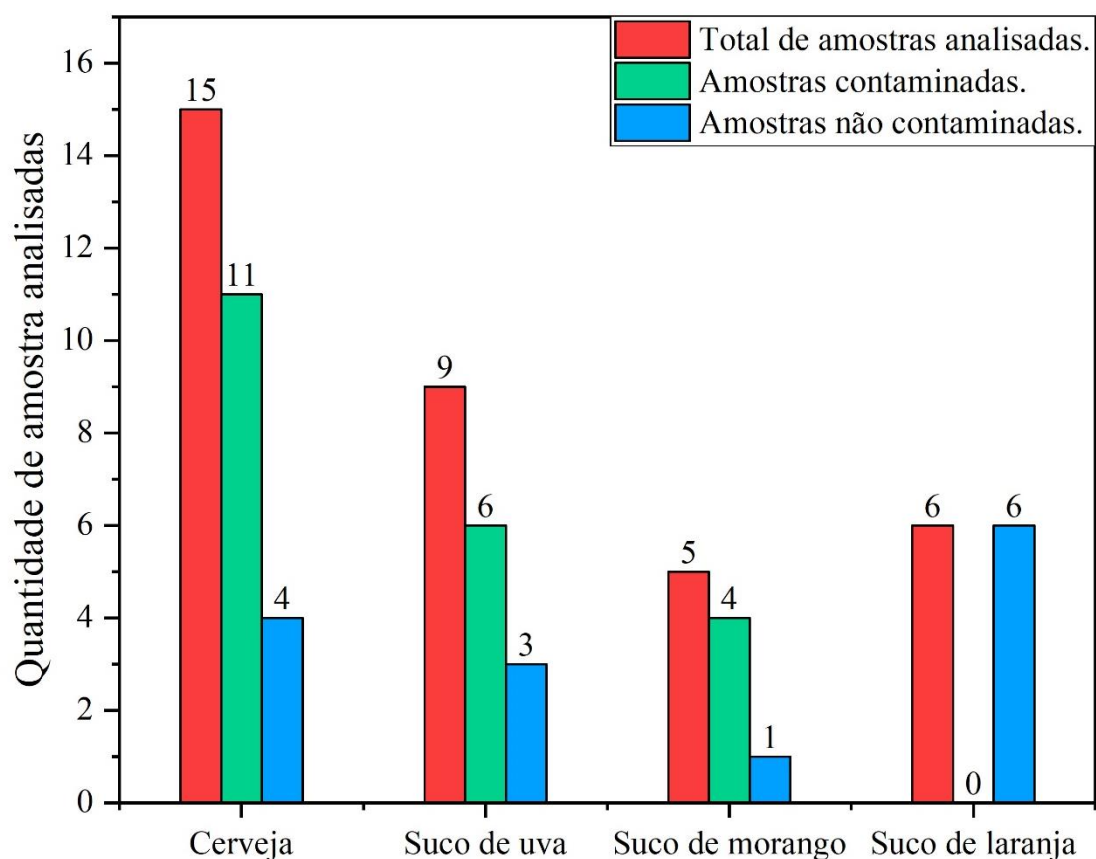
Em contexto internacional, o estudo conduzido pelo United States Public Interest Research Group (2019) avaliou 20 marcas de cervejas e vinhos, detectando resíduos de glifosato em 19 amostras. Entre as cervejas, inclusive marcas populares comercializadas no Brasil, as concentrações variaram de 5,7 a 31,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Embora esses níveis não sejam necessariamente considerados perigosos, são motivo de preocupação em razão dos potenciais riscos à saúde (Słojewska *et al.*, 2025). Além disso, o fato de o glifosato ter sido encontrado em praticamente todos os tipos de cerveja analisados, tanto de grande escala quanto artesanais, reforça o alerta quanto ao uso disseminado desse pesticida.

Nas amostras de suco de uva, detectaram-se resíduos de glifosato em seis das nove analisadas, sendo uma apresentando concentração abaixo do LOQ e cinco acima desse limite. No entanto, todas as concentrações permaneceram abaixo do LMRs estabelecido pela ANVISA para uvas *in natura* (200 $\mu\text{g L}^{-1}$). No Brasil, o LMRs é definido apenas para a fruta, sem valores específicos para sucos ou vinhos (Garrido; Botton, 2021). Esses resultados corroboram o estudo de Liviz *et al.* (2025), que destaca que a maioria dos resíduos de pesticidas, como o glifosato, em uvas e derivados está abaixo dos LMRs estabelecidos por órgãos reguladores. Ademais, o trabalho enfatiza a importância do monitoramento rigoroso desses resíduos para garantir a segurança alimentar e minimizar riscos à saúde humana, especialmente diante da ausência de limites específicos para sucos ou vinhos no Brasil.

No caso do suco de morango, três das cinco amostras apresentaram concentrações acima do LOQ, uma amostra apresentou nível abaixo do LOQ, confirmando a presença do analito, e apenas uma não apresentou traços detectáveis de glifosato. A detecção desse resíduo em sucos comerciais de morango é particularmente relevante para a segurança alimentar, pois o morango figura entre as culturas com maior frequência de resíduos de agrotóxicos não autorizados ou acima do LMR, alcançando cerca de 60% das amostras em ciclos recentes de monitoramento (Su *et al.*, 2023). Essa situação é agravada pelas características do cultivo, que exige aplicações recorrentes de defensivos para o controle de pragas e doenças fúngicas, aumentando a probabilidade de resíduos no produto.

Por fim, nenhuma das seis amostras de suco de laranja apresentou traços de glifosato. Essa ausência sugere que o uso desse pesticida no cultivo ou processamento da fruta é inexistente ou está em conformidade com os limites regulatórios de órgãos de vigilância sanitária. De modo geral, assim como nas cervejas, os níveis de glifosato detectados nos sucos de uva e de morango não representam perigo imediato, mas ainda suscitam preocupação devido aos potenciais efeitos à saúde. Esses resultados reforçam a necessidade de monitoramento contínuo e revisão dos marcos regulatórios, especialmente para produtos processados, que frequentemente carecem de LMRs. Foi construído um gráfico de barras (Figura 50) para representar as amostras de alimentos analisadas e a detecção de glifosato nelas.

Figura 50 - Gráfico de barras que demonstra as amostras de alimentos analisadas de cerveja, suco de uva, suco de morango e suco de laranja e a detecção de glifosato nessas matrizes.



Fonte: Autor (2026).

5.4 PARTE 4 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS COM AQUELES PREVIAMENTE RELATADOS NA LITERATURA.

Para avaliar o desempenho analítico do método desenvolvido utilizando os MFMIP para as amostras de água e do método desenvolvido utilizando os MFMIP-CS para as amostras de alimentos, foi realizada uma comparação com vários métodos previamente publicados na literatura, demonstrada na tabela 9, destacando a técnica analítica, as técnicas de preparo de amostras, LOQ, a faixa linear e o tempo.

Tabela 9 - Comparação entre os estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de glifosato em amostras de água, cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.

(continua)

Técnica Analítica	Técnica de preparo de amostra	Amostra	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo (min)	Referência
UHPLC-MS/MS	Derivatização e etapas de pré-tratamento	Água	0,06	0,6 - 11,3	15	DEMONTE, <i>et al.</i> , (2018)
LC-MS/MS	Separação cromatográfica em coluna de troca iônica	Água	0,5	0,5 - 20	18	OKADA, <i>et al.</i> , (2019)
HPLC-ICP-MS/MS	Extração em fase sólida (SPE) com resina aniônica	Água	1,09	1,09 - 6,54	20	THIAGO, <i>et al.</i> , (2020)
Fluorímetro	Sensor fluorescente em papel integrado com polímero de impressão molecular (MIP)	Água destilada e amostras de soja	49,03	16,91 – 1690	5	WANG, <i>et al.</i> , (2023)

Tabela 9 - Comparação entre os estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de glifosato em amostras de água, cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.

(continua)

CE-TOF-MS	Separação por eletroforese capilar usando eletrodo de fundo (BGE)	Água ^a e cerveja ^b	-	5 - 3000 ^a e 10 - 3000 ^b	50	WIMMER, <i>et al.</i> , (2020)
LC-MS	QuEChERS	Cervejas e subprodutos	-	-	42	HAKME, <i>et al.</i> , (2024)
LC-MS/MS	Coluna de modo misto com troca aniônica fraca e troca catiônica	Uvas frescas	19	10 - 1000	27	CHAMKASEM, <i>et al.</i> , (2017)
LC-MS/MS	QuEChERS, SPE com cartucho de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) e sorvente polimérico misto (MCX)	Uvas frescas e romã fresca	10	0.001 - 0.05	17	SHINDE e BANERJEE (2022)

Tabela 9 - Comparação entre os estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de glifosato em amostras de água, cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.

(continua)						
Eletroquímica	Eletrodo de pasta de carbono (CPE)	Leite, suco de laranja e formulação agrícola	1,18	7,44 – 473,40	-	OLIVEIRA, <i>et al.</i> , (2018)
Eletroquímica e HPLC	Extração com solvente e MIP/MWCNTS-AU/GCE	Maçãs frescas, laranjas e morangos	-	-	33 minutos	SU, <i>et al.</i> , (2023)
HPLC-UV	Processo de derivatização e membrana líquida suportada (SLM)	Sucos de laranja, toranja, maçã e groselha preta	-	-	35	KHROLENKO & WIECZOREK (2005)

Tabela 9 - Comparação entre os estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de glifosato em amostras de água, cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango.

(conclusão)

Espectrofotometria de Fluorescência	MFMIIP	Águas ambientais e de abastecimento	10	10 - 1000	2	Esse trabalho
	MFMIIP-CS	Cerveja	5 ^a	5 - 100 ^a	1 – 4	
		Suco de uva	20 ^b	20 -500 ^b		
		Suco de laranja				
		Suco de morango				

Note: Cerveja e suco de morango ^a; Suco de uva e suco de laranja^b.

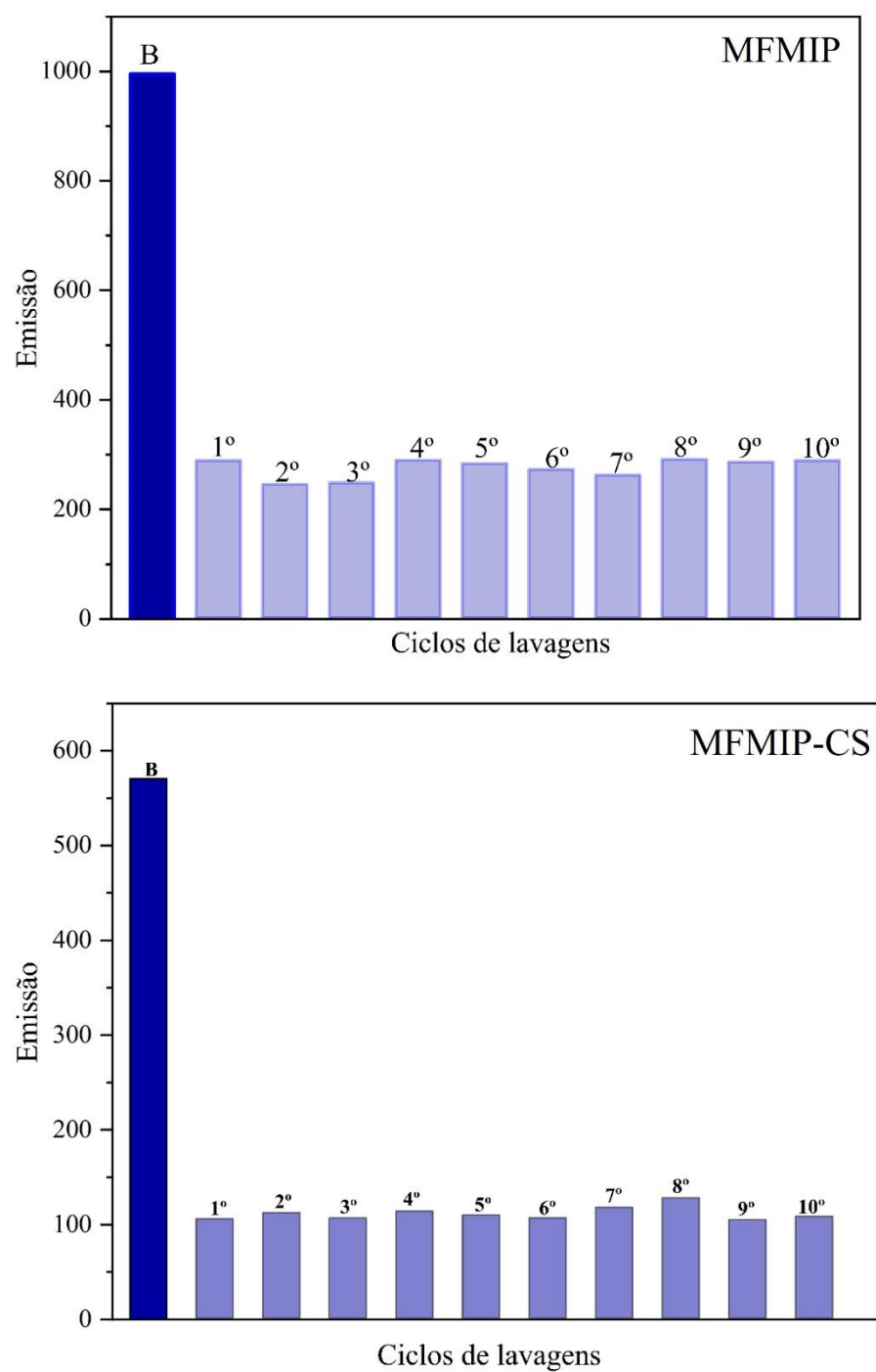
Fonte: Autor (2026)

Comparando os métodos desenvolvidos, tanto para os MFMIP aplicados em água quanto para os MFMIP-CS em amostras de alimentos para a determinação de glifosato, observa-se que, embora alguns estudos reportem limites de quantificação mais baixos, nosso método supera a maioria das alternativas em sustentabilidade ambiental e custo-benefício. Além disso, a abordagem proposta permite a determinação direta de glifosato em água e em alimentos como cerveja, suco de uva, suco de laranja e suco de morango, dispensando etapas de pré-derivatização e o uso de colunas de troca iônica. Essa característica representa uma vantagem significativa ao reduzir o consumo de reagentes e o tempo total de análise. Além disso, o LMR para glifosato em água, estabelecido pelo MAPA, é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Valle *et al.*, 2019); para suco de laranja e suco de uva, é de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (Syrgabek; Alimzhanova, 2022; Souza *et al.*, 2023), valores compatíveis com a faixa linear definida neste estudo. Por outro lado, ainda não existem valores de LMR estipulados para cerveja e suco de morango na legislação brasileira.

Além disso, o método foi otimizado e validado em matrizes alimentares complexas, como cerveja e sucos de frutas ricos em interferentes, sem necessidade de preparo de amostra prévio. Em comparação com métodos cromatográficos e eletroquímicos, a abordagem desenvolvida destaca-se pela rapidez analítica. Enquanto outros protocolos exigem equipamentos especializados, o método apresentado permite análise direta em 1 a 4 min; adicionalmente, o uso da espectrofluorimetria resulta em custos operacionais menores, manutenção simplificada e maior agilidade processual. Em conformidade com os princípios da química verde, o protocolo MFMIP e MFMIP-CS elimina etapas de derivatização química e procedimentos complexos, diminuindo consideravelmente o uso de reagentes e a geração de resíduos tóxicos.

Outro ponto relevante é a reutilização dos MFMIP e MFMIP-CS. Os testes de lavagem realizados consistiram em dez ciclos consecutivos com água ultrapura, avaliando a resposta para glifosato em solução padrão aquosa ($500 \mu\text{g L}^{-1}$, MFMIP) e em suco de uva dopado com glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$, MFMIP-CS). O suco de uva foi escolhido para este ensaio por apresentar o maior efeito de matriz, ou seja, maior potencial de interferência na análise. Conforme ilustrado nas Figura 51, não se observou perda de intensidade de emissão ou detectabilidade ao longo das lavagens.

Figura 51 - Eficiência de reutilização dos MFMIP em padrão aquoso de glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) e dos MFMIP-CS em suco de uva dopado com glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) após 10 ciclos de lavagem com água ultrapura.



Fonte: Autor (2026).

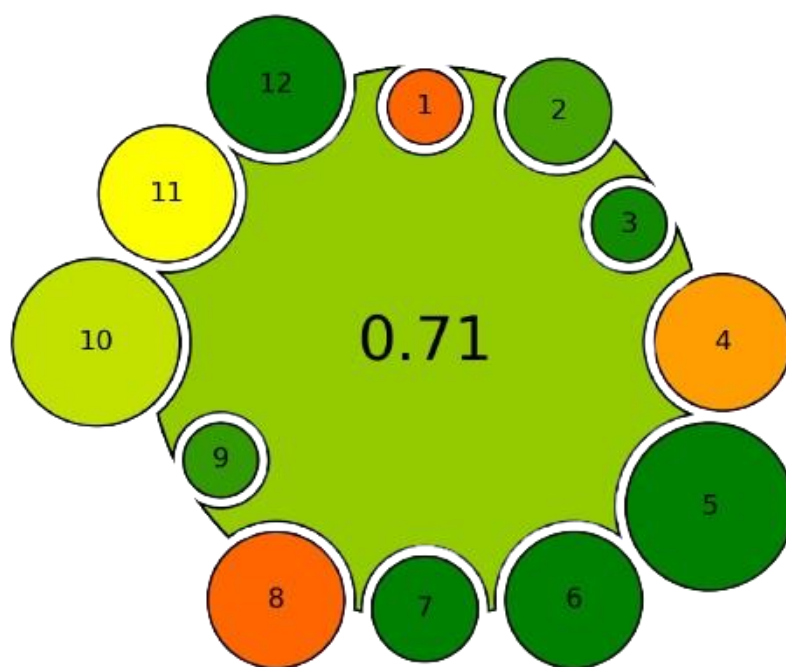
O teste de reutilização foi realizado em etapas. Inicialmente, realizou-se a análise dos MFMIP e MFMIP-CS na presença de uma solução padrão de glifosato a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e do suco de uva dopado com glifosato a $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, os MFMIP e MFMIP-CS foram lavados com água ultrapura em agitador horizontal por 24 h. Posteriormente, aplicou-se novamente o teste colorimétrico utilizado na etapa de lavagem dos MFMIP, confirmando a completa remoção do analito. Esse ciclo, constituído de adsorção, lavagem e verificação foi repetido por dez vezes, demonstrando a durabilidade dos materiais, com CV% de 6,13% para MFMIP e 6,06% para MFMIP-CS. Consequentemente, o método atende a critérios rigorosos de sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade, além de se alinhar com práticas sustentáveis, tornando-se particularmente adequado para o monitoramento rotineiro de glifosato em bebidas e amostras ambientais.

5.5 PARTE 5 – APLICAÇÃO DE MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE AO PREPARO DE AMOSTRAS COM MFMIP E MFMIP-CS, BEM COMO À SÍNTESE DE AMBOS OS COMPÓSITOS.

A GAC visa minimizar o impacto ambiental negativo das análises químicas, abordando questões críticas como a geração de resíduos tóxicos de laboratório e o uso de solventes e reagentes perigosos para a saúde humana ou para o meio ambiente (Armenta; Garrigues; De La Gardia. 2008). Os 12 princípios da GAC foram introduzidos há quase uma década para fornecer uma estrutura adequada para práticas analíticas mais sustentáveis. Neste estudo, os parâmetros da GAC foram avaliados utilizando dois métodos autodenominados de “análise verde”: AGREEPREP (Pena-Pereira *et al.*, 2022) e AGREEMIP (Marcé *et al.*, 2024).

O AGREEMIP baseia-se em 12 critérios que consideram a ecologia dos componentes da mistura reacional, os requisitos energéticos e os detalhes dos processos de síntese do material. O pictograma da análise AGREEMIP para a síntese do MFMIP/MFMIP-CS é apresentado na Figura 52.

Figura 52 - Análise relativa ao AGREEMIP obtida para a síntese dos MFMIP/MFMIP-CS.



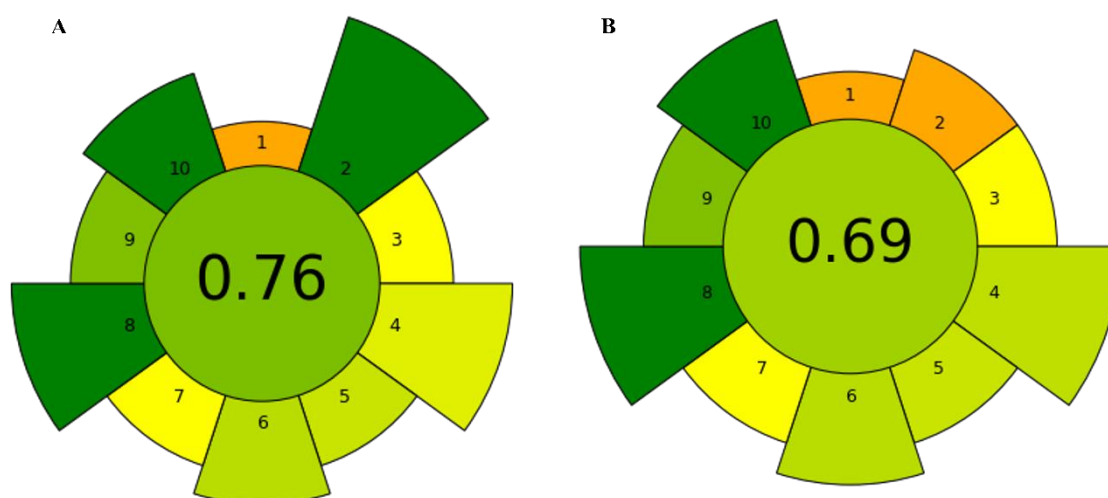
Fonte: Autor (2026).

Ao analisar o pictograma, observa-se que os MFMIP/MFMIP-CS obtiveram uma pontuação final de 0,71. Considerando que o valor máximo é 1, quanto mais próximo de 1, maior é a sustentabilidade do método de síntese, essa pontuação indica que o processo apresenta bom desempenho ecológico. De acordo com a classificação do AGREEMIP, uma pontuação de 0,71 representa um método que atende a vários critérios ambientais importantes, tais como uso de reagentes menos perigosos, economia energética, utilização de matérias-primas renováveis, redução de derivatizações e diminuição da geração de resíduos tóxicos. Portanto, o resultado demonstra que o processo de síntese do sensor é ecologicamente correto e está em conformidade com os princípios da GAC.

O AGREEPREP baseia-se em 10 categorias de impacto, as quais são convertidas em subpontuações numa escala de 0 a 1 e, posteriormente, usadas para calcular a

pontuação final da avaliação. Os critérios consideram, entre outros aspectos, a seleção e o uso de solventes, materiais e reagentes, a geração de resíduos, o consumo energético, o tamanho da amostra e o rendimento. A Figura 53A apresenta o pictograma obtido na análise do AGREEPREP para o preparo de amostra para determinação de glifosato em água pelos MFMIP, que apresenta bom desempenho em todos os critérios do GAC, resultando em pontuação final de 0,76, indicando um método mais ecológico. A Figura 53B mostra o pictograma referente à análise do AGREEPREP para o preparo de amostras para a determinação de glifosato em amostras de alimentos pelos MFMIP-CS, com pontuação final de 0,69, também indicando método com bom desempenho ecológico.

Figura 53 - Análises relativas ao AGREEPREP obtidas para o preparo de amostras por os: (A) MFMIP. (B) MFMIP-CS.



Fonte: Autor (2026).

Ao comparar os métodos desenvolvidos com outras técnicas de preparo de amostra, observa-se que o método proposto é significativamente mais sustentável. Por exemplo, o estudo de Wojnowski *et al.* (2022) reportou que técnicas como extração líquida-líquida (LLE) e SPE com MIP alcançaram pontuações finais em torno de 0,17, devido ao elevado consumo de solventes e ao maior número de etapas. No mesmo estudo, as técnicas SPME e SPE online obtiveram pontuações de 0,55 e 0,54, respectivamente. O método desenvolvido neste estudo apresentou pontuação superior, evidenciando um

notável equilíbrio entre seletividade, simplicidade operacional, baixo impacto ambiental e segurança do operador.

6 CONCLUSÃO

No presente estudo, foram sintetizados dois materiais para uso como sensores, obtendo com sucesso dois sensores molecularmente impressos, denominados MFMIP e MFMIP-CS, seletivos ao glifosato. Os materiais foram caracterizados por meio de diversas técnicas, incluindo FTIR, TG, potencial zeta, BET, MEV, TEM e DRX, fornecendo informações detalhadas sobre estrutura, composição, estabilidade térmica, propriedades texturais e interações superficiais que confirmaram a eficácia da síntese e do revestimento com CS.

A análise termodinâmica por calorimetria de titulação isotérmica revelou que o recobrimento com quitosana no MFMIP alterou significativamente o mecanismo termodinâmico de reconhecimento do glifosato, tornando a formação do complexo glifosato-MFMIP-CS predominantemente dirigida pela entropia, em contraste com a interação glifosato-MFMIP, que foi fortemente exotérmica e entropicamente desfavorável. Essas diferenças refletem o efeito da funcionalização superficial na acessibilidade e na natureza dos sítios de ligação, uma vez que a CS impõe uma etapa inicial de interação com custo energético, compensada pelo ganho entrópico associado à dessolvatação e maior flexibilidade molecular, enquanto o MFMIP não recoberto favorece interações específicas mais rígidas.

O MFMIP demonstrou eficiência para determinação de glifosato em amostras de água, apresentando excelentes figuras de mérito, incluindo alta seletividade, precisão e exatidão, permitindo análises em concentrações reduzidas em tempo real (aproximadamente 4 min). Na aplicação em amostras reais de água, o sensor determinou resíduos de glifosato, identificando uma amostra que excedia o limite máximo permitido pela legislação brasileira (MAPA), validando o potencial da metodologia para monitoramento ambiental.

A avaliação do MFMIP em amostras de matriz complexa (cerveja e suco de uva) revelou limitações críticas; a adsorção não-específica de interferentes da matriz reduziu significativamente a detectabilidade, com o aumento do sinal de fluorescência dominante no suco de uva impossibilitando análises confiáveis. Para superar essa limitação,

implementou-se o revestimento de CS (MFMIP-CS), que não apenas mitigou o aumento no sinal de fluorescência, mas também criou uma barreira seletiva reduzindo interferências da matriz. Essa abordagem resultou em sucesso analítico. O MFMIP-CS mostrou-se eficaz na detecção de glifosato em cerveja, sucos de uva, morango e laranja, com tempos de análise variando de 1 a 4 min conforme a matriz. Nas análises de amostras reais, o sensor determinou resíduos de glifosato em cerveja e sucos de uva e morango, mas não em suco de laranja. Destaca-se que esta investigação é particularmente relevante considerando a ausência de legislação nacional ou internacional que estabeleça limites máximos permitidos de glifosato em cerveja e suco de morango, representando uma lacuna regulatória significativa no controle de resíduos de agroquímicos em bebidas fermentadas e alimentos processados.

Os resultados obtidos evidenciam a necessidade urgente de implementação de medidas de controle e fiscalização para resíduos de glifosato em alimentos não regulamentados. A detecção de glifosato em amostras comerciais, inclusive em concentrações que excedem os limites permitidos em água, aliada à ausência de legislação específica para certas bebidas e alimentos processados, ressalta a importância de metodologias analíticas sensíveis, seletivas e rápidas como ferramentas fundamentais para proteção da saúde pública e preservação ambiental.

Além de suas qualidades analíticas, o processo de síntese e aplicação dos sensores foi avaliado sob a perspectiva da GAC. A análise AGREEMIP da síntese dos MFMIP/MFMIP-CS obteve pontuação de 0,71 (escala 0-1), indicando bom desempenho ecológico em conformidade com os princípios da GAC. A metodologia de preparo de amostras para determinação de glifosato em água (AGREEPREP-MFMIP) apresentou pontuação ainda mais favorável (0,76), refletindo um protocolo mais sustentável. A análise de amostras alimentares (AGREEPREP-MFMIP-CS) atingiu 0,69, igualmente satisfatória. Coletivamente, essas pontuações confirmam que todo o método desenvolvido apresenta conformidade com princípios de sustentabilidade, minimizando impacto ambiental sem comprometer eficácia analítica.

REFERÊNCIAS

AABY, K. *et al.* Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) fruits: Composition in 27 cultivars and changes during ripening. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 86-97, mai. 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.037>.

AHIWAR, R. C. *et al.* Progression of Quantum Dots Confined Polymeric Systems for Sensorics. **Polymers**, v. 15, n. 2, p. 405, jan. 2023. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym15020405>.

ALBELADI, A. *et al.* Fe₃O₄-CdO Nanocomposite for Organic Dye Photocatalytic Degradation: Synthesis and Characterization. **Catalysts**, v. 14, p. 71, jan. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3390/catal14010071>.

ALLINSON, G. *et al.* Pesticide and trace metals in surface waters and sediments of rivers entering the Corner Inlet Marine National Park, Victoria, Australia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5881–5891, mar. 2016. Doi: [10.1007/s11356-015-5795-6](https://doi.org/10.1007/s11356-015-5795-6).

ALQASA, N.; JOHNSON, D. Determination of Hansen solubility parameters of water-soluble proteins using UV–vis spectrophotometry. **Heliyon**, v. 9, n. 11, p. e21405, nov. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21403>.

ALVARENGA, L. *et al.* Preparation of a composite sensor based on a fluorescent and magnetic molecular imprint polymer for metronidazole extraction–detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 390, n. PA, p. 123027, nov. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123027>.

ALVES, D. C. S. *et al.* Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments. **Molecules**, v. 26, n. 3, p. 594, jan. 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26030594>.

AMARAL, G. S. *et al.* Occurrence of Multiple Glyphosate-Resistant Weeds in Brazilian Citrus Orchards. **AgriEngineering**, v. 5, n. 2, p. 1068-1078, jun. 2023. Doi: <https://doi.org/10.3390/agriengineering5020067>.

AMMARI, E. *et al.* Fabrication of an electrochemical sensor based on magnetic nanocomposite Fe₃O₄/β-alanine/Pd modified glassy carbon electrode for determination of nanomolar level of clozapine in biological model and pharmaceutical samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 241, p. 879–886, mar. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.014>.

Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. SANTE 11312/2021. Disponível em: <https://food.ec.europa.eu/system/files/2023->

[11/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf](#). Acesso em: 07 julho de 2024.

ANSARI, S.; KARIMI, M. Novel developments and trends of analytical methods for drug analysis in biological and environmental samples by molecularly imprinted polymers. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 146–162, abr. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.002>.

ARAUJO, L. G. *et al.* Glyphosate uses, adverse effects and alternatives: focus on the current scenario in Brazil. **Environ Geochem Health**, v. 45, n. 12, p. 9559 – 9582, dez. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01763-w>.

ARCHER, W. R; SCHULZ, M. D. Isothermal titration calorimetry: practical approaches and current applications in soft matter, **Soft Matter**, v. 16, n. 38, p. 8760-8774, out. 2020. Doi: [10.1039/d0sm01345e](https://doi.org/10.1039/d0sm01345e).

ARMENTA, S; GARRIGUES, S; DE LA GUARDIA, M. Green Analytical Chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 497-511, jun. 2008. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003>.

ATAKAN, E.; PEHLIVAN, S. Influence of weed management on the abundance of thrips species (Thysanoptera) and the predatory bug, *Orius niger* (Hemiptera: Anthocoridae) in citrus mandarin. **Applied Entomology and Zoology**, v. 55, p. 71-81, nov. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s13355-019-00655-9>.

AZEVEDO, F. A. *et al.* No-Tillage and High-Density Planting for Tahiti Acid Lime Grafted Onto Flying Dragon Trifoliate Orange. **Front. Sustain. Food Syst**, v. 4, p. 108, jul. 2020. Doi: <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00108>.

BAGHERI, A. R. B.; SHOKROLLAHI, A. Chitosan-based sorbents for the micro-solid-phase extraction of pesticides. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 45, p. e00258, mar. 2025. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2025.e00258>.

BAKSHI, P. S. *et al.* Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 150, p. 1072-1083, may. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113>.

BAMFORTH, C.; KANAUCHI, M. Interações entre polipeptídeos derivados da cevada e outros componentes da cerveja em sistemas de espuma modelo. **J. Sci. Food Agric**, v. 83, p. 1045 – 1050, jul. 2003. Doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.1503>.

BASTO, M. *et al.* Isothermal titration calorimetry. **Nature reviews methods primers**, v. 3, n. 17, mar. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00199-x>

BERRY, C. Glyphosate and cancer: the importance of the whole picture. **Pest Management Science**, v. 76, n. 9, p. 2874–2877, set. 2020. Doi: [10.1002/ps.5834](https://doi.org/10.1002/ps.5834).

BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, P. Direct Sensitive Spectrophotometric

Determination of Glyphosate by Using Ninhydrin as a Chromogenic Reagent in Formulations and Environmental Water Sample. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, n. 11 p. 2686, nov. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.200690240>.

BRADLEY, P. M. *et al.* Expanded Target-Chemical Analysis Reveals Extensive Mixed-Organic-Contaminant Exposure in U.S. Streams. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 9, p. 4792–4802, abr. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00012>.

BRIÃO, G. V. *et al.* Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1145-1168, apr. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01003-y>.

BROVINI, E. M. *et al.* Glyphosate concentrations in global freshwaters: are aquatic organisms at risk?. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 60635 – 60648, jun. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14609-8>.

CÂMARA, A. A. S. *et al.*, Propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais da molécula do herbicida Glifosato. **5º Encontro Regional de Química**, nov. 2015. Doi: [10.5151/chenpro-5erq-org4](https://doi.org/10.5151/chenpro-5erq-org4).

CARVALHO, Diailison Teixeira de. **Nanopartículas magnéticas revestidas para depleção de albumina de soro sanguíneo humano**, 2023. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2023. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/bitstream/tede/2247/5/Tese%20de%20Diailison%20Teixeira%20de%20Carvalho.pdf>. Acesso em: 12 abril de 2024.

CAVALCANTI, M. *et al.* Immobilization of *Thermomyces lanuginosus* lipase via ionic adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Facile synthesis and improved catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, mar. 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134128>.

CAVASSANI, S. F. *et al.* Glyphosate (n-(phosphonomethyl)glycine) concentrations in water courses – systematic review and scientometric analysis. **Revista ARACÊ**, v. 7, n. 9, p. 1 – 40, set. 2025. Doi: <https://doi.org/10.56238/arev7n9-168>.

CHAMKASEM, N. Determination of Glyphosate, Maleic Hydrazide, Fosetyl Aluminum, and Ethephon in Grapes by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, p. 7535-7541, jul. 2017. Doi: [http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02419](https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02419).

CICILINSKI, A. D.; MELO, V. F.; PERALTA-ZAMORA, P. Mechanisms of interactions and the significance of different colloidal structures in the vertical transport of glyphosate in soils with contrasting mineralogies. **Chemosphere**, v. 371, p. 144075, fev. 2025. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144075>.

CLERMONT-PAQUETTE, A. *et al.* Ratiometric Sensing of Glyphosate in Water Using Dual Fluorescent Carbon Dots. **Sensors**, v. 23, n. 11, p. 5200, mai. 2023. Doi: <https://doi.org/10.3390/s23115200>.

COUTINHO, C. F. B. *et al.* Direct determination of glyphosate using hydrophilic interaction chromatography with coulometric detection at copper microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 592, n. 1, p. 30 – 35, mai. 2007. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.003>.

CRUZ, R. A. *et al.* Glyphosate Resistance in *Amaranthus viridis* in Brazilian Citrus Orchards. **Agriculture**, v. 10, n. 7, p. 304, jul. 2020. Doi: <https://doi.org/10.3390/agriculture10070304>.

DAI, L. *et al.* Application of Chitosan and Its Derivatives in Postharvest Coating Preservation of Fruits. **Foods**, n. 14, v. 8, p. 1318, abr. 2025. Doi: <https://doi.org/10.3390/foods14081318>.

DE FARIA, H. D. *et al.* New advances in restricted access materials for sample preparation: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 959, p. 43–65, mar. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.047>.

DE FARIA, H. D. *et al.* New advances in restricted access materials for sample preparation: A review. **Anal Chim Acta**, v. 959, p. 43-65, mar. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.047>.

DEFARGE, N. *et al.* Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 156 – 163, dez. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025>.

DEMONTE, L. D. *et al.*, Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 34-43, jul. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.340>.

DÍAZ-ÁLVAREZ, M.; MARTÍN-ESTEBAN, A. Molecularly Imprinted Polymer-Quantum Dot Materials in Optical Sensors: An Overview of Their Synthesis and Applications. **Biosensors**, v. 11, n. 3, p. 79, mar. 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/bios11030079>.

DIAZ-ÁLVAREZ, M; MARTÍN-ESTEBAN, A. Molecularly Imprinted Polymer-Quantum Dot Materials in Optical Sensors: An Overview of Their Synthesis and Applications. **Biosensors**, v. 11, n. 3, p. 79, mar. 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/bios11030079>.

DÍAZ-ÁLVAREZ, M; MARTÍN-ESTEBAN, A. Molecularly Imprinted Polymer-Quantum Dot Materials in Optical Sensors: An Overview of Their Synthesis and

Applications. **Biosensors**, v. 11, p. 79, mar. 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/bios11030079>.

DING, J. *et al.* Determination of Underivatized Glyphosate Residues in Plant-Derived Food with Low Matrix Effect by Solid Phase Extraction-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 10, p. 2856–2863, mar. 2016. Doi: [10.1007/s12161-016-0468-8](https://doi.org/10.1007/s12161-016-0468-8).

DING, S. *et al.* Molecularly imprinted polypyrrole nanotubes based electrochemical sensor for glyphosate detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 191, p. 113434, nov. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113434>.

DING, S. *et al.* Molecularly imprinted polypyrrole nanotubes based electrochemical sensor for glyphosate detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 191, p. 113434, nov. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113434>.

DINIZ, D. P.; CARVALHO, M. Environmental Repercussions of Craft Beer Production in Northeast Brazil. **Sustainability**, v. 16, n. 11, p. 4566, mai. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3390/su16114566>.

ESPINOZA-MONTERO, P. J. *et al.* Technologies employed in the treatment of water contaminated with glyphosate: A review. **Molecules**, v. 25, n. 23, p. 5550, dez. 2020. Doi: [10.3390/molecules25235550](https://doi.org/10.3390/molecules25235550).

FELICIANO, C. D. R. *et al.* A novel fluorescent and magnetic molecularly imprinted sensor for the determination of glyphosate in environments and potable water samples. **Chemical Engineering Journal**, v. 507, p. 160340, fev. 2025. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160340>.

FELICIANO, Cristiane dos Reis. **Síntese e caracterização de materiais de acesso restrito para separação de compostos bioativos provenientes do caldo de fermentação de fungos endofíticos**, 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, 2021. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/bitstream/tede/1869/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20de%20Cristiane%20dos%20Reis%20Feliciano.pdf>. Acesso em: 12 abril de 2024.

FERNANDES, S. Q. *et al.*, Análise da superfície de filmes de dióxido de titânio suportado em quitosana. **XXXI CIC – Congresso de Iniciação Científica**, 2023. Disponível em: https://cti.ufpel.edu.br/siepe/arquivos/2023/EN_00461.pdf?ver=1687484376. Acesso em: 18 abril de 2024

FIGUEIREDO, Eduardo Costa, BORGES, Keyller Bastos, QUEIROZ, Maria Eugênia Costa. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

FLAMINI, R. Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part I: Polyphenols. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 22, n. 4, p. 218–250, jul-ago. 2003. Doi: [10.1002/mas.10052](https://doi.org/10.1002/mas.10052).

FRANQUI, L. S. *et al.* Synthesis and characterization of a magnetic molecularly imprinted polymer for the selective extraction of nicotine and cotinine from urine samples followed by GC-MS analysis. **Analytical Methods**, v. 7, n. 21, p. 9237–9244, set. 2015. Doi: DOI: <https://doi.org/10.1039/C5AY01522G>.

GALLI, F. S. *et al.* Overview of human health effects related to glyphosate exposure. **Sec. Regulatory Toxicology**, v. 6, p. 1474792, set. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3389/ftox.2024.1474792>.

GARRIDO, Lucas da Ressurreição; BOTTON, Marcos. **Limite máximo de resíduos na uva de mesa e para processamento: Segurança dos alimentos x Barreira não tarifária**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, set. 2021. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/doc/1134321/1/Doc-126-online-v2.pdf>. Acessado em: 05 abril de 2024.

GHARIBSHAHI, E. Simulation, synthesis and optical properties of cadmium telluride (CdTe) semiconductor nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 320, p. 114009, out. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114009>.

GIAMPIERI, F. *et al.* The strawberry: composition, nutritional quality, and impact on human health. **Nutrition**, v. 28, n. 1, p. 9-19, jan. 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2011.08.009>.

GONZÁLEZ, P. A. *et al.* Comparative analysis of mycotoxin, pesticide, and elemental content of Canarian craft and Spanish mainstream beers. **Toxicology Reports**, v. 10, p. 389–399, mar. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.03.003>.

GONZÁLEZ-CRUZ, A. D. *et al.* Extraction, Detection, and Quantification Methods for Analyzing Glyphosate and AMPA in Foods: Challenges and Opportunities. **Appl. Sci.**, v. 15, n. 12, p. 6979, jun. 2025. Doi: <https://doi.org/10.3390/app15136979>.

GOTTI, R. *et al.* Field-amplified sample injection and sweeping micellar electrokinetic chromatography in analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in wheat. **Journal of Chromatography A**, v. 1601, p. 357–364, set. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.013>.

GUO, J. *et al.* Efficient fluorescence resonance energy transfer between oppositely charged CdTe quantum dots and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of glyphosate. **Talanta**, v. 125, p. 385–392, jul. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.033>.

HAKME, E. *et al.* Fate of pesticide residues in beer and its by products. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 41, n. 1, p. 45–59, jan. 2024. Doi: <https://doi.org/10.1080/19440049.2023.2282557>.

HAKME, E. *et al.* Fate of pesticide residues in beer and its by-products. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 41, n. 1, p. 45–59, jan. 2024. Doi: [10.1080/19440049.2023.2282557](https://doi.org/10.1080/19440049.2023.2282557).

HOGENDOORN, E. A. *et al.* Rapid determination of glyphosate in cereal samples by means of pre-column derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate and coupled-column liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 833, n. 1, p. 67–73, fev. 1999. Doi: [10.1016/s0021-9673\(98\)01055-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(98)01055-3).

HU, T. *et al.* Solubility and thermodynamics of glyphosate in aqueous solutions with various components and pH. **Journal of molecular liquids**, v. 382, p. 121919, jul. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121919>.

HUANG, Y. *et al.* Fast and efficient removal of chromium (VI) anionic species by a reusable chitosan-modified multi-walled carbon nanotube composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, p. 259–267, jan. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.133>

HUANG, Y. *et al.* Fast and efficient removal of chromium (VI) anionic species by a reusable chitosan-modified multi-walled carbon nanotube composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, p. 259–267, jan. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.133>.

HUHN, C. More and enhanced glyphosate analysis is needed. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, n. 13, p. 3041–3045, mai. 2018. Doi: [10.1007/s00216-018-1000-3](https://doi.org/10.1007/s00216-018-1000-3).

IBARRA-BOUZADA, L. M. E.; HERNÁNDEZ, S. R.; KERGARAVAT, S. V. Glyphosate detection from commercial formulations: comparison of screening analytic methods based on enzymatic inhibition. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, n. 13, p. 1821–1835, nov. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1691176>.

JALILI, R. *et al.* Detection of penicillin G residues in milk based on dual-emission carbon dots and molecularly imprinted polymers. **Food Chemistry**, v. 314, p. 126172, jun. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126172>.

JANSONS, M.; PUGAJEVA, I.; BARTKEVIČS, V. Occurrence of glyphosate in beer from the Latvian market. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 35, n. 9, p. 1767–1775, set. 2018. Doi: [10.1080/19440049.2018.1469051](https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1469051).

KAUR, A. *et al.* Nanocomposites of Carbon Quantum Dots and Graphene Quantum Dots: Environmental Applications as Sensors. **Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 367, set. 2022. Doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090367>.

KAZEMIFARD, N.; ENSAFI, A. A.; DEHKORDI, Z. S. A review of the incorporation of QDs and imprinting technology in optical sensors – imprinting methods and sensing responses. **New j. Chem.**, v. 45, p. 10170 – 10198. Doi: <https://doi.org/10.1039/D1NJ01104A>.

KERSH, D. M. E. *et al.* A Comprehensive Review on Grape Juice Beverage in Context to Its Processing and Composition with Future Perspectives to Maximize Its Value. **Food an Bioprocess Technology**, v. 16, p. 1-23, jun. 2022. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02858-5>.

KHROLENKO, M. V.; WIECZOREK, P. P. Determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in fruit juices using supported-liquid membrane preconcentration method with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with *p*-toluenesulphonyl chloride. **Journal of chromatography A**, v. 1093, n. 1 – 2, p. 111 – 117, nov. 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.062>.

KHROLENKO, M. V.; WIECZOREK, P. P. Determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in fruit juices using supported-liquid membrane preconcentration method with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with *p*-toluenesulphonyl chl. **Journal of Chromatography A**, v. 1093, n. 1–2, p. 111–117, out. 2005. Doi: [10.1016/j.chroma.2005.07.062](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.062).

KHROLENKO, M. V.; WIECZOREK, P. P. Determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in fruit juices using supported-liquid membrane preconcentration method with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with *p*-toluenesulphonyl chloride. **Journal of Chromatography A**, v. 1093, p. 111-117, oct, 2005. Doi: [10.1016/j.chroma.2005.07.062](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.062).

KIM, W. *et al.* Advances and Challenges in Molecularly Imprinted Conducting and Non-conducting Polymers for Selective and Sensitive Electrochemical Sensors. **ECS Sensors Plus**, v. 4, p. 015201, mar. 2025. Doi: [10.1149/2754-2726/adbe8b](https://doi.org/10.1149/2754-2726/adbe8b).

KIM, Y. K. *et al.* LC–MS/MS and GC–MS/MS Cross-Checking Analysis Method for 426 Pesticide Residues in Agricultural Products: A Method Validation and Measurement of Uncertainty. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 72, n. 41, p. 22814 – 22821, out. 2024. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.4c01992>.

KIRIN HOLDINGS COMPANY LTD. Global Beer Consumption by Country in 2021. **Joy brings us together Kirin**. [s.l.], ano 2021, dez. 2023. Disponível em: https://www.kirinholdings.com/en/newsroom/release/2022/1223_01.html. Acessado em:

05 abril de 2024.

KLÁTYIK, S. *et al.* Toxicological concerns regarding glyphosate, its formulations, and co-formulants as environmental pollutants: a review of published studies from 2010 to 2025. **Archives of Toxicology**, v. 99, p. 3169 – 3203, mai. 2025. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00204-025-04076-2>.

KONG, W. *et al.* Photoluminescent nanosensors capped with quantum dots for high-throughput determination of trace contaminants: Strategies for enhancing analytical performance. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 78, p. 36–47, abr. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.013>.

KUMSAL, K. *et al.* A review on advances and perspectives of glyphosate determination: challenges and opportunities. *Archives of Environmental Protection*, v. 48, n. 3, p. 89-98, 2022. Doi:10.24425/aep.2022.142693.

LACROIX, R.; KURRASCH, D. M. Glyphosate toxicity: in vivo, in vitro, and epidemiological evidence. **Toxicological Sciences**, v. 192, n. 2, p. 131 – 140, mar. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfad018>.

LAMBROPOULOU, D. A; ALBANIS, T. A. Headspace Solid Phase Microextraction Applied to the Analysis of Organophosphorus Insecticides in Strawberry and Cherry Juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 3359-3365, mai. 2002. Doi: <https://doi-org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1021/jf0112771>.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface are and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1-3, p. 207-2019, mai. 1998. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).

LESLIAK, A. *et al.* Optical Sensors Based on II-VI Quantum Dots. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 192, fev. 2019. Doi: <https://doi.org/10.3390/nano9020192>.

LEYVA-PORRAS, C. *et al.* Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 5, dez. 2019. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym12010005>.

LI, C. *et al.* Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles by surface imprinting by a sol–gel process for the selective and rapid removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate from aqueous solution. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 7, p. 1621–1628, mar. 2017. Doi: [10.1002/jssc.201601190](https://doi.org/10.1002/jssc.201601190).

LIMA, I. B. *et al.* Glyphosate pollution of surface runoff, stream water, and drinking water resources in Southeast Brazil. **Environ Sci Pollut Res**, v. 30, p. 27030–27040, dez. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24167-2>.

LIMA, I. B. *et al.* Glyphosate pollution of surface runoff, stream water, and drinking water resources in Southeast Brazil. **Environ Sci Pollut Res**, v. 30, p. 27030–27040, fev. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24167-2>.

LIMBERGER, S. C.; MEDEIROS, M. C. Evolution of the brazilian consumer market for alcoholic beverages in the xxi century. **Rivar**, v. 11, n. 33, p. 57 – 72, set. 2024. Doi: <https://doi.org/10.35588/rivar.v11i33.6291>.

LIU, H. *et al.* Scattering enhanced quantum dots based luminescent solar concentrators by silica microparticles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 179, p. 380-385, jun. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.01.029>.

LIU, L. *et al.* Rational design and preparation of magnetic imprinted polymers for removal of indole by molecular simulation and improved atom transfer radical polymerization. **Rsc Advances**, v. 4, n. 2, p. 605–616, nov. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1039/C3RA43875A>.

LONG, R. *et al.* Molecularly imprinted polymers coated CdTe quantum dots with controllable particle size for fluorescent determination of p-coumaric acid. **Talanta**, v. 196, p. 579–584, mai. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.007>.

LÓPEZ-LORENTE, A. I. *et al.* The ten principles of green sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 148, p. 116530, mar. 2022. Doi: <https://doi.org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.trac.2022.116530>.

LUO, Z; CHEN, Y; WU, S. Wide color gamut LCD with a quantum dot backlight. **Optics Express**, v. 21, n. 22, p. 26269-26284, out. 2013. Doi: <https://doi.org/10.1364/OE.21.026269>.

MA, Y. *et al.* Luminescent molecularly-imprinted polymer nanocomposites for sensitive detection. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 67, p. 209–216, abr. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.01.012>.

MACHICOTE, R. G. *et al.* A molecular imprinted polymer as a flow-Through optical sensor for oxazepam. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2018, p. 6302609, abr. 2018. Doi: [10.1155/2018/6302609](https://doi.org/10.1155/2018/6302609).

MAHMOOD, A. *et al.* Chitosan-based materials for dental implantology: A comprehensive review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 268, p. 121823, mai. 2024. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131823>.

MALEH-KARIMI, H. *et al.* Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, p. 125880, apr. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125880>.

MARĆ, M. *et al.* AGREEMIP: The Analytical Greenness Assessment Tool for Molecularly Imprinted Polymers Synthesis. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 12, n. 33, p. 12516 – 12524, jul. 2024. Doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c03874>.

MAREK, L. J.; KOSKINEN, W. C. Simplified analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, vegetation and soil by liquid chromatography-

tandem mass spectrometry. **Pest Management Science**, v. 70, n. 7, p. 1158–1164, dez. 2014. Doi: [10.1002/ps.3684](https://doi.org/10.1002/ps.3684).

MARTINELLI, R. *et al.* Glyphosate Excessive Use Affects Citrus Growth and Yield: The Vicious (and Unsustainable) Circle in Brazilian Orchards. **Agronomy**, v. 12, n. 2, p. 453, fev. 2022b. Doi: <https://doi.org/10.3390/agronomy12020453>.

MARTINELLI, R. *et al.* Glyphosate excessive use chronically disrupts the shikimate pathway and can affect photosynthesis and yield in citrus trees. **Chemosphere**, v. 308, p. 136468, dez. 2022a. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136468>.

MARTINEZ, Jose C. *et al.* **Isothermal titration calorimetry: thermodynamic analysis of the binding thermograms of molecular recognition events by using equilibrium models**. 72 chapter, 2013. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/42254>. Acesso em: 07 de julho de 2024.

MARTÍNEZ, M. L. *et al.* Fluorescence spectroscopy: detection and sensing of SO₂ and H₂S using MOFs and other emerging porous materials. **Dalton Trans**, n. 54, p. 13806 – 13819, aug. 2025. Doi: [10.1039/D5DT01521A](https://doi.org/10.1039/D5DT01521A).

MARTINS-GOMES, C. *et al.* Glyphosate vs. Glyphosate-Based Herbicides Exposure: A Review on Their Toxicity. **Journal of Xenobiot**, v. 12, n. 1, p. 21 – 40, jan. 2022. Doi: <https://doi.org/10.3390/jox12010003>.

MASCI, M. *et al.*, Chromatographic Methods for the Determination of Glyphosate in Cereals Together with a Discussion of Its Occurrence, Accumulation, Fate, Degradation, and Regulatory Status. **Methods Protoc.**, v. 7, n. 3, p. 38, mai. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3390/mps7030038>.

MESNAGE, R. *et al.* Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, v. 84, p. 133 – 153, oct. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.08.012>.

MESNAGE, R. *et al.* Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, v. 84, p. 133–153, ago. 2015. Doi: [10.1016/j.fct.2015.08.012](https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.08.012).

MESNAGE, R.; ANTONIOU, M. N. Ignoring Adjuvant Toxicity Falsifies the Safety Profile of Commercial Pesticides. **Frontiers in Public Health**, v. 5, p. 1–8, jan. 2018. Doi: [10.3389/fpubh.2017.00361](https://doi.org/10.3389/fpubh.2017.00361).

MORAES, Rodrigo Fracolossi de. **Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. 2019. Texto para discussão – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (ipea) – Brasília: Rio de Janeiro, RJ, 2019. Disponível em: https://portalantigo.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/TDs/td_2506.pdf. Acessado em: 01 de maio de 2025.

MORIN-CRINI, N. *et al.* Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 20, p. 2311-2338, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>.

MUÑOZ, I. *et al.* Life cycle assessment of chitosan production in India and Europe. **Challenges and best practice in leas of seafood and other aquatic products**, v.23, p. 1151-1160, mar. 2018. Doi: [10.1007/s11367-017-1290-2](https://doi.org/10.1007/s11367-017-1290-2).

MUÑOZ, R. *et al.* Determination of glyphosate in soil samples using CdTe/CdS quantum dots in capillary electrophoresis. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 582–587, mai. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.059>.

NAGATOMI, Y. *et al.* Simultaneous LC-MS/MS analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolic products in beer, barley tea, and their ingredients. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 77, n. 11, p. 2218–2221, nov. 2013. Doi: [10.1271/bbb.130433](https://doi.org/10.1271/bbb.130433).

NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER. **Glyphosate technical fact sheet**. Corvallis, OR: Oregon State University, 2010. Disponível em: <https://npic.orst.edu/factsheets/archive/glyphotech.html>. Acesso em: 11 mar. 2026.

NAVARO, I. *et al.* Assessing pesticide residues occurrence and risks in water systems: A Pan-European and Argentina perspective. **Water Research**, v. 254, p. 121419, mai. 2024. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121419>.

NÓBREGA, I. C. C. *et al.* The Paradox of Alcohol and Food Affordability: Minimal Impact of Leading Beer and Cachaça Brands on Brazilian Household Income Amid Hazardous Drinking Patterns. **Nutrients**, v. 16, n. 10, p. 1469, mai. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3390/nu16101469>.

NSIBANDE, S. A.; FORBES, P. B. C. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 945, p. 9–22, nov. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.10.002>.

OKADA, E. *et al.* Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 15, p. 15120–15132, mar. 2018. Doi: [10.1007/s11356-018-1734-7](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1734-7).

OKADA, E. *et al.*, A simple and rapid direct injection method for the determination of glyphosate and AMPA in environmental water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, p. 715-724, dez. 2018. Doi: [10.1007/s00216-018-1490-z](https://doi.org/10.1007/s00216-018-1490-z).

OLIVEIRA, P. C. *et al.* Direct electrochemical detection of glyphosate at carbon paste electrode and its determination in samples of milk, orange juice, and agricultural formulation **Journal of Environmental Science and Health**, v. 53, n. 12, p. 817 – 823, oct. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1505081>.

OLIVEIRA, P. C. *et al.* Direct electrochemical detection of glyphosate at carbon paste electrode and its determination in samples of milk, orange juice, and agricultural formulation. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 53, n. 12, p. 817-823, oct. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1505081>.

PEILLEX, C.; PELLETIER, M. The impact and toxicity of glyphosate and glyphosate-based herbicides on health and immunity. **J Immunotoxicol**, v. 17, n. 1, p. 163 – 174, dez. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1080/1547691x.2020.1804492>.

PENA-PEREIRA, F. *et al.* A Tutorial on AGREEprep an Analytical Greenness Metric for Sample Preparation. **Advances in sample preparation**, v. 3, p. 100025, aug. 2022. Doi: <https://doi-org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.sampre.2022.100025>.

PEREIRA, Erico Aparecido Oliveira. **Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em amostras ambientais por cromatografia a líquido em fase reversa controlada por injeção sequencial**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2018. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-25092018-074526/pt-br.php>. Acessado em: 04 abril de 2024.

PETERSON, M. D. *et al.* The Role of Ligands in Determining the Exciton Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Dots. **Annual Review of physical chemistry**, v. 65, p. 317 – 339. Doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103649>.

PIRES, B. C; DUTRA, F. V. A; BORGES, K. B. Synthesis of mesoporous magnetic polypyrrole and its application in studies of removal of acidic, neutral, and basic pharmaceuticals from aqueous medium, **Environ Sci Pollut Res Int.**; v. 26, n. 6, p. 64488-6504, fev. 2020. Doi: [10.1007/s11356-019-07207-2](https://doi.org/10.1007/s11356-019-07207-2).

PUZIO, K. *et al.* Molecularly imprinted polymer dedicated to the extraction of glyphosate in natural waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1361, p. 1–8, set. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.043>.

REN, X.; CHEN, L. Quantum dots coated with molecularly imprinted polymer as fluorescence probe for detection of cyphenothrin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 64, p. 182–188, fev. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.086>.

RIGOBELLO-MASINI, M. *et al.* Solid-Phase Extraction of Glyphosate in the Analyses of Environmental, Plant, and Food Samples. **Chromatographia**, v. 82, n. 8, p. 1121–1138, jun. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10337-019-03748-3>.

RISEH, R. S. *et al.* Chitosan-based nanocomposites as coatings and packaging materials for the postharvest improvement of agricultural product: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, p. 120666, jun. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120666>.

RIVAS-GARCIA, T. *et al.* Overview of Environmental and Health Effects Related to Glyphosate Usage. **Sustainability**, v.14, n. 11, p. 6868, jun. 2022. Doi: <https://doi.org/10.3390/su14116868>.

ROCÍO-BAUTISTA, P. *et al.* Novel liquid chromatography/mass spectrometry-based approaches for the determination of glyphosate and related compounds: A review. **Trends in environmental analytical chemistry**, v. 36, p. e00186, dez. 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00186>.

RODRIGUES, Ana Lúcia Lourenço, AZEREDO, Denise R. Perdomo. A problemática dos resíduos de agrotóxicos em cervejas. In: Congresso Latino-Americano de Segurança de Alimentos. **[Livro eletrônico]: Pesquisas e avanços em Segurança de Alimentos**. Organização: Adriano Gomes da Cruz, Denise R. Perdomo Azeredo, Karen Signori, I. Ed, Jardim do Seridó, RN: Agron Food Academy, 2023. p. 527–536. Disponível em: <https://agronfoodacademy.com/pesquisas-e-avancos-em-seguranca-de-alimentos/>. Acessado em: 05 abril de 2024.

RODRIGUES, S. S. M. *et al.* Application of nanocrystalline CdTe quantum dots in chemical analysis: Implementation of chemo-sensing schemes based on analyte-triggered photoluminescence modulation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 330, p. 127–143, jan. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.10.001>.

ROSA, L. T.A. *et al.*, Improving Photoluminescence Quantum Yield of CdTe Quantum Dots Using a Binary Solvent (Water + Glycerin) in the One-Pot Approach Synthesis. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 32, n. 4, p. 860-868, abr. 2021. Doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200237>.

ROY, S. RHIM, J. Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films. **Critical Reviews in food science and nutrition**, v. 16, n. 14, p. 2297-2325, jun. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1776211>.

SAINI, R. K. *et al.* Bioactive Compounds of Citrus Fruits: A Review of Composition and Health Benefits of Carotenoids, Flavonoids, Limonoids, and Terpenes. **Antioxidants (Basel)**, v. 11, n. 2, p. 239, jan. 2022. Doi: <https://doi.org/10.3390/antiox11020239>.

SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: Celiac sprue and gluten intolerance. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 6, n. 4, p. 159–184, dez. 2013. Doi: [10.2478/intox-2013-0026](https://doi.org/10.2478/intox-2013-0026).

SANTOS, Carlos Henrique Domingues dos. **Implementação de técnicas experimentais para a caracterização das repostas ópticas lineares e não lineares de nanomateriais semicondutores**. 2020. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020, Poços de Caldas, MG, 2020. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/1747f>. Acessado em: 05 abril de 2024.

SANTOS, M. G. *et al.* Use of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated with bovine serum albumin for the separation of lysozyme from chicken egg white. *Food Chemistry*, v. 353, p. 129442, ago. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129442>.

SAWETWONG, P. *et al.* Enhanced selectivity and sensitivity for colorimetric determination of glyphosate using Mn–ZnS quantum dot embedded molecularly imprinted polymers combined with a 3D-microfluidic paper-based analytical device. *Talanta*, v. 225, p. 122077, abr. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122077>.

SEBAALY, C. *et al.* Chitosan-Coating Effect on the Characteristics of Liposomes: A Focus on Bioactive Compounds and Essential Oils: A Review. *Processes*, v. 9, n. 3, p. 445, mar. 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/pr9030445>.

SENNA, A. Seja você quem for... 1994. Disponível em: https://www.pensador.com/autor/ayrton_senna/. Acesso em: 31 mar. 2026.

SHAHABADI, N. *et al.* Functionalization of γ -Fe₂O₃@SiO₂ nanoparticles using the antiviral drug zidovudine: synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and DNA interaction studies. *RSC Advances*, v. 6, n. 77, p. 73605–73616, jun./jul. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA16564H>.

SHEN, J., SNOOK, R. D. Thermal lens measurement of absolute quantum yields using quenched fluorescent samples as references. *Chemical Physics Letters*, v. 155, n. 6, mar. 1989. Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87477-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87477-9).

SHI, T. *et al.* Application of molecular imprinting polymer anchored on CdTe quantum dots for the detection of sulfadiazine in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, v. 146, p. 591–597, set. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.010>.

SHINDE, R; BANERJEE, K. Determination of Highly Polar and Ionic Pesticides in Grape and Pomegranate Using Liquid Chromatography TandemMassSpectrometry. *Food Chemical Contaminants*, v. 105, n. 5, p. 1341-1349, fev. 2022. Doi: <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsac019>.

SHRIVASTAVA, S.; JADON, N.; JAIN, R. Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 82, p. 55–67, set. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.005>.

SIHGH, S. *et al.* Glyphosate uptake, translocation, resistance emergence in crops, analytical monitoring, toxicity and degradation: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 18, p. 663 – 702, fev. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00969-z>.

SILVA, F; FERREIRA, I. M. P. L. V; TEIXEIRA, N. Polipeptídeos e proteínas com influência na qualidade da espuma da cerveja e métodos analíticos utilizados no seu

estudo. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1326-1331, jul. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600030>.

SINDRA – Sistema IBGE de Recuperação Automática. Levantamento Sistemático de Produção Agrícola – Fevereiro. 2023. Disponível: <ps://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/sao-paulo>. Acessado em: 06 de maio de 2025.

SINGH, S.; GOSWAMI, N. Structural, magnetic and dielectric study of Fe₂O₃ nanoparticles obtained through exploding wire technique. *Current Applied Physics*, v. 22, p. 20 – 29, fev. 2021. Doi: <https://doi.org.ez37.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cap.2020.11.009>.

SŁOJEWSKA, A. *et al.* Glyphosate: Human Exposure and Health Impacts — A Literature Review. **Journal of Education, Health and Sport**, v. 81, p. 60109, mai. 2025. Doi: <https://doi.org/10.12775/JEHS.2025.81.60109>.

SONG, H. *et al.* Performance Limits of Luminescent Solar Concentrators Tested with Seed/Quantum-Well Quantum Dots in a Selective-Reflector-Based Optical Cavity. *Nano Letters*, v. 18, n. 1, p. 395-404, dez. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04263>.

SOUZA, M. C. O. *et al.* Recent trends in pesticides in crops: A critical review of the duality of risks-benefits and the Brazilian legislation issue. **Environmental Research**, v. 228, p. 115811, jul. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115811>.

SOUZA, Priscila Pereira de. **Capacidade de soluções envolvendo ácidos orgânicos na extração de antocianinas presentes nas cascas da jabuticaba (*myrciaria cauliflora*) e nas folhas do repolho roxo (*brassica oleracea*)**, 2019. Dissertação (mestrado), Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciencia e Tecnologia de Alimentos, Chapecó, SC, 2019. Disponível em: <https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/000067/000067f3.pdf> . Acesso em: 09 maio 2024.

STOBER, WERNER; FINK, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of colloid and interface science**, v. 26, p. 62–69, jan. 1968. Doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).

SU, H. N.; LEE, P. C. Mapping knowledge structure by keyword co-occurrence: A first look at journal papers in Technology Foresight. **Scientometrics**, v. 85, n. 1, p. 65–79, out. 2010. Doi: [10.1007/s11192-010-0259-8](https://doi.org/10.1007/s11192-010-0259-8).

SU, X. *et al.* An advanced ratiometric molecularly imprinted sensor based on metal ion reoxidation for indirect and ultrasensitive glyphosate detection in fruit. **Food Chemistry**, v. 429, p. 136927, dez. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136927>.

SU, X. *et al.* An advanced ratiometric molecularly imprinted sensor based on metal ion reoxidation for indirect and ultrasensitive glyphosate detection in fruit. **Food Chemistry**, v. 429, p. 136927, jul. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136927>.

SYRGABEK, Y.; ALIMZHANOVA, M. Modern Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Grapes: A Review. **Foods**, v. 11, n. 11, p. 1–16, mai. 2022. Doi: [10.3390/foods11111623](https://doi.org/10.3390/foods11111623).

SZÉKÁCS, A.; DARVAS, B. Re-registration Challenges of Glyphosate in the European Union. **Sec. Environmental Toxicology**, v. 6, p. 78, jul. 2018. Doi: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00078>.

THIAGO, *et al.*, Simultaneous and direct determination of glyphosate and AMPA in water samples from the hydroponic cultivation of eucalyptus seedlings using HPLC-ICP-MS/MS. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 6, p. 1-8, fev. 2020. Doi: [10.1080/03601234.2020.1733369](https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1733369).

TRAIWATCHARANON, P. *et al.* Sparked ZnO nanoparticles-based electrochemical sensor for onsite determination of glyphosate residues. **Nanotechnology**, v. 34, p. 415501, Jul. 2023. Doi: [10.1088/1361-6528/ace3cc](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ace3cc).

TSAI, W. T. Trends in the use of glyphosate herbicide and its relevant regulations in Taiwan: A water contaminant of increasing concern. **Toxics**, v. 7, n. 1, jan. 2019. Doi: [10.3390/toxics7010004](https://doi.org/10.3390/toxics7010004).

TUNUCCI, Marina Caldeira. **Uso de polímeros molecularmente impresso (MIP) para recuperação seletiva de ácidos graxos voláteis (AGV) produzidos no tratamento anaeróbico**, 2019. Tese (Doutorado) – universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, PROAMB, Ouro Preto, MG, 2019. Disponível em: file:///C:/Users/Cristiane%20Feliciano/Desktop/TESE_UsoPol%C3%ADmerosMolecularmente.pdf. Acesso em: 22 abril de 2024

UDOETOK, E. I.; MOHAMED, M. H.; WILSON, L. D. Hybrid Chitosan Biosorbents: Tunable Adsorption at Surface and Micropore Domains. **Biomimetics**, v. 9, n. 12, p. 725, nov. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3390/biomimetics9120725>.

United States Public Interest Research Group (US PIRG). Glyphosate pesticide in beer and wine: Test results and future solutions. U.S.PIRG – Education Fund, fev. 2019. Disponível em: https://publicinterestnetwork.org/wp-content/uploads/2022/07/WEB_USP_Glyphosate-pesticide-beer-and-wine_REPORT_022619-3.pdf. Acesso em: 10 maio 2024

UPADHYAY, U. *et al.* Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 117000, jan. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>.

USDA. **Production – Oranges**. Foreign Agricultural Service. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/production/0571120>. Acessado em: 07 de março de 2026.

VALÁŠKOVÁ, M. *et al.*, α -Fe₂O₃ Nanoparticles/Vermiculite Clay Material: Structural, Optical and Photocatalytic Properties. *Materials (Basel)*, v. 12, n. 11, p. 1880, jun. 2019. Doi: [10.3390/ma12111880](https://doi.org/10.3390/ma12111880).

VALENTIM, J. M. B. M. *et al.*, Glyphosate as a Food Contaminant: Main Sources, Detection Levels, and Implications for Human and Public Health. *Foods*, v. 13, n.11, p. 1697, mai. 2024. Doi: <https://doi.org/10.3390/foods13111697>.

VALLE, A. L. *et al.* Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, p. 291 – 317, set. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0789-5>.

VALLE, A. L. *et al.* Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, n. 1, p. 291–317, set. 2019. Doi: [10.1007/s10311-018-0789-5](https://doi.org/10.1007/s10311-018-0789-5).

VIIRLAID, E. *et al.* Immunoassay for rapid on-site detection of glyphosate herbicide. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 191, n. 8, jul. 2019. Doi: [10.1007/s10661-019-7657-z](https://doi.org/10.1007/s10661-019-7657-z).

WANG, L. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn. *Desalination*, v. 266, n. 1–3, p. 175–181, jan. 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.022>.

WANG, L.; PAGETT, M.; ZHANG, W. Molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochemical sensors and their recent advances in health applications. *Sensors and Actuators Reports*, v. 5, p. 100153, jun. 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.snr.2023.100153>.

WANG, M. *et al.* A Fluorescent Molecularly Imprinted Polymer-Coated Paper Sensor for On-Site and Rapid Detection of Glyphosate. *Molecules*, v. 28, n. 5, mar. 2023. Doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28052398>.

WANG, M. *et al.* A Fluorescent Molecularly Imprinted Polymer-Coated Paper Sensor for On-Site and Rapid Detection of Glyphosate. *Molecules*, v. 28, n. 5, p. 2398, mar. 2023b. Doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28052398>.

WANG, Y.; LIU, S. One-pot synthesis of highly luminescent cdte quantum dots using sodium tellurite as tellurium source in aqueous solution. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 57, n. 2, p. 1109–1112, 2012. Doi: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072012000200011>

WANG, Z. *et al.* Fluorescent Quantum Dots and Its Composites for Highly Sensitive Detection of Heavy Metal Ions and Pesticide Residues: A Review. **Chemosensors**, v. 11, n. 7, p. 405, jul. 2023a. Doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors11070405>.

WANG, Z. *et al.* Molecularly Imprinted Polymers-Coated CdTe Quantum Dots for Highly Sensitive and Selective Fluorescent Determination of Ferulic Acid. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2019, p. 1505878, jul. 2019. Doi: [10.1155/2019/1505878](https://doi.org/10.1155/2019/1505878).

WHO TEAM. Global status report on alcohol and hearth 2018. **World Health Organization**. [s.l.], ano 2018, n. 450, 27 set. 2018. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241565639>. Acessado em: 05 abril de 2024.

WIMMER, B. *et al.* Capillary electrophoresis-mass spectrometry for the direct analysis of glyphosate: method development and application to beer beverages and environmental studies. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, p. 4967-4983, jun. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02751-0>.

WIRTH, M. A.; SCHULZ-BULL, D. E.; KANWISCHER, M. The challenge of detecting the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in seawater – Method development and application in the Baltic Sea. **Chemosphere**, v. 262, p. 128327, jan. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128327>.

YAO, J. *et al.*, ZnFe₂O₄ nanoparticles imbedding in carbon prepared from leaching liquor of jarosite residue as anode material for lithium-ion batteries. **Ionics (Kield)**, v. 26, n. 9, p. 1-8, set. 2020. Doi: [10.1007/s11581-020-03583-9](https://doi.org/10.1007/s11581-020-03583-9).

YAZICI, A. *et al.* Determination of pesticide residual levels in strawberry (*Fragaria*) by near-infrared spectroscopy. **Journal of Science of food and agriculture**, v. 100, n. 5, p. 1980-1989, dez. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.10211>.

YILDIZ, S. Z. *et al.* TGA-capped CdTe quantum dots: synthesis, characterization and stabilization in polymer matrix by using a water dispersible polymer. **Karadeniz Chemical Science and Technology**, v. 3, p. 15-21, 2018. Disponível em: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/498647> . Acesso em: 12 abril de 2024.

YU, W. W. *et al.*, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chem. Mater**, v. 15, n. 14, p. 2854-2860, jun. 2003. Doi: <https://doi.org/10.1021/cm034081k>.

ZHANG, X. *et al.* Magnetic fluorescence molecularly imprinted polymer based on FeOx/ZnS nanocomposites for highly selective sensing of bisphenol A. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1210, jul. 2019. Doi: [10.3390/polym11071210](https://doi.org/10.3390/polym11071210).

ZHAO, J. *et al.* Detection of metronidazole in honey and metronidazole tablets using

carbon dots-based sensor via the inner filter effect. **Luminescence**, v. 33, n. 4, p. 704–712, jun. 2018. Doi: [10.1002/bio.3467](https://doi.org/10.1002/bio.3467).

ZHAO, J. *et al.*, Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 418, p. 208-215, mar. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.016>.

ZHAO, Y. *et al.* Composite QDs@MIP Nanospheres for Specific Recognition and Direct Fluorescent Quantification of Pesticides in Aqueous Media. **Analytical chemistry**, v. 84, p. 386-395, nov. 2012. Doi: [dx.doi.org/10.1021/ac202735v](https://doi.org/10.1021/ac202735v).

ZHU, Y. *et al.* Association between glyphosate exposure and cardiovascular health using “Life’s Essential 8” metrics in US adults. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 290, p. 117559, jan. 2025. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117559>.

ZOUAOU, F. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy determination of glyphosate using a molecularly imprinted chitosan. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 309, p. 1–7, abr. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127753>.