

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**TAYLOR MARQUES**

**DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR  
SENSOR ÓPTICO MOLECULARMENTE IMPRESSO**

**ALFENAS/MG**

**2023**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**TAYLOR MARQUES**

**DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR  
SENSOR ÓPTICO MOLECULARMENTE IMPRESSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariane Gonçalves Santos

Coorientadora: Mrs<sup>a</sup>. Cristiane dos Reis Feliciano

**ALFENAS/MG**

**2023**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Central

Marques, Taylor.

Determinação de glifosato em amostras de água por sensor óptico molecularmente impresso / Taylor Marques. - Alfenas, MG, 2023.  
36 f. : il. -

Orientador(a): Mariane Gonçalves Santos.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -  
Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2023.  
Bibliografia.

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

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

**TAYLOR MARQUES**


**DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR  
SENSOR ÓPTICO MOLECULARMENTE IMPRESSO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova o trabalho de conclusão do curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de graduação em Química Bacharelado pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 15 de dezembro de 2023


Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariane Gonçalves Santos  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:

Documento assinado digitalmente  
 **MARIANE GONCALVES SANTOS**  
Data: 20/12/2023 15:28:24-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:

Documento assinado digitalmente  
 **ADRIANO AGUIAR MENDES**  
Data: 20/12/2023 07:42:38-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Yara Luiza Coelho

Assinatura:

Documento assinado digitalmente  
 **YARA LUIZA COELHO**  
Data: 20/12/2023 15:43:29-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão e dedicar este trabalho a pessoas que desempenharam papéis fundamentais em minha jornada acadêmica:

À minha mãe, Viviane, e à minha avó, Expedita, expresso meu sincero agradecimento. Seu apoio inabalável e sacrifícios permitiram que eu construísse minha trajetória acadêmica. Agradeço por me incentivarem desde o início e por nunca desistirem de mim. Meus irmãos, Tallis e Tauani, merecem reconhecimento especial por seu apoio constante.

Agradeço a Deus por sua presença constante em minha jornada acadêmica. Sua força, sabedoria e graça sustentaram-me nos momentos de incerteza e aqueceram-me intensamente durante as horas dedicadas a este Trabalho de Conclusão de Curso.

Aos meus queridos amigos Akemi, Vitória, Jamile, Lucas, Samuel, Igor, Vítor, Genilton, Guilherme, Paulo, Leonardo, Luis Felipe, Thalles, João Pedro, Saulo, Marcos Letícia, Vitória, Isabele, Luana, Isadora, Estela, Maria Luiza, Ana Carolina, Naiara, Egriane, Evelyn, Thamires, Ana Carolina, expresso minha profunda gratidão. Seu apoio incondicional, palavras de incentivo, ombro amigo e momentos de descontração foram essenciais para manter o equilíbrio durante os períodos intensos. A amizade de vocês fez toda a diferença nesta jornada.

À minha orientadora Mariane Gonçalves Santos e minha coorientadora Cristiane dos Reis Feliciano, agradeço por sua orientação e sabedoria fundamentais para a conclusão deste projeto. Suas contribuições valiosas e apoio constante foram cruciais para meu desenvolvimento acadêmico.

Agradeço à Universidade Federal de Alfenas e ao Instituto de Química por me acolherem tão bem e por todas as oportunidades oferecidas. Ao pessoal do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica Instrumental, meu reconhecimento pelo auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Por último, mas não menos importante, agradeço a mim mesmo por ter sido forte e por não ter desistido do meu objetivo. Esta jornada de autodescoberta e superação foi uma parte essencial da minha formação acadêmica.

Cada um de vocês contribuiu de maneira única para o sucesso deste projeto, e por isso, meu mais sincero agradecimento.

## RESUMO

O glifosato é o herbicida mais utilizado globalmente, fato que causa preocupação sobre potenciais riscos à saúde humana devido à exposição dietética. Dessa forma, o monitoramento do teor de glifosato em diferentes amostras, incluindo água e alimentos é fundamental para garantir a segurança dos consumidores. A determinação do glifosato geralmente é realizada por técnicas analíticas de alto custo como cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que demandam tempo e mão de obra qualificada. Ainda, muitas vezes é necessária uma etapa de derivatização desta molécula, por se tratar de uma molécula muito polar. Diante deste cenário, este trabalho propôs a síntese de um composto de reconhecimento molecular com propriedades fluorescentes e magnéticas (MFMip), destinado a ser utilizado como sensor para a determinação direta de glifosato por meio de fluorimetria. Para tal, inicialmente, pontos quânticos foram obtidos pela metodologia *one-pot*, enquanto as nanopartículas magnéticas encapsuladas com tetraetoxissilano (NPM@TEOS) foram sintetizadas por co-precipitação. Posteriormente, os MFMip foram sintetizados usando a metodologia sol-gel *in situ*, empregando o processo de Stöber. O método desenvolvido e otimizado permitiu a determinação de glifosato em amostras de água, apresentando linearidade entre 10,0 e 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (com um coeficiente de correlação superior a 0,99), limites de quantificação e detecção de 10,0 e 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O método demonstrou boa precisão e exatidão e foi utilizado para a análise de glifosato em amostras reais de água, sendo uma alternativa viável às técnicas convencionais de preparo de amostras e cromatografia.

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

## ABSTRACT

Glyphosate, the most extensively used herbicide worldwide, raises concerns regarding potential health risks through dietary exposure. Thus, monitoring glyphosate levels in various samples, including water and food, is crucial for ensuring consumer safety. Typically, glyphosate determination involves high-cost analytical techniques like gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC), which demand time and dedicated labor. Moreover, derivatization of this highly polar molecule is often necessary. In this context, this study proposes the development of a molecular recognition composite with fluorescent and magnetic properties (MFMip) designed as a sensor for direct glyphosate determination using fluorimetry. Initially, quantum dots were obtained via the *one-pot* method, while magnetic nanoparticles encapsulated with tetraethoxysilane (NPM@TEOS) were synthesized through co-precipitation. Subsequently, MFMip was synthesized using the in situ sol-gel methodology, employing the Stöber process. The method was developed and optimized for glyphosate determination in water samples, exhibiting linearity within the range of 10.0 to 1000.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (with a brightness coefficient surpassing 0.99). It also demonstrated quantification and detection limits of 10.0 and 3.0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. The method showcased good precision and accuracy, successfully analyzing glyphosate in real water samples. This approach offers a viable alternative to conventional sample preparation and chromatography techniques.

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

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química do Glifosato.....	14
Figura 2 – Esquema geral da síntese de sol-gel utilizado para a obtenção dos MFMip.....	21
Figura 3 - Teste de tempo de interação MFMip-Glifosato.....	25
Figura 4 – Estudo da variação da concentração do MFMip para detecção do Glifosato. ....	26
Figura 5 – Resultados obtidos nas análises inicial da variação do pH .....	28
Figura 6 – Resultados obtidos nas análises do refino da variação de pH.....	29
Figura 7 - Estrutura do Glifosato em diferentes pHs.....	29

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teste de sensibilidade dos MFMip ao Glifosato.....	25
Tabela 2- Dados obtidos na etapa de validação do método.....	31
Tabela 3 - Concentrações de glifosato determinados em amostras de água.....	32

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
2.1 GLIFOSATO.....	14
2.2 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO.....	15
2.3 POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR E MODIFICAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS.....	16
2.4 UTILIZAÇÃO DE <i>QUANTUM DOTS</i> EM SENSORES .....	17
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	18
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	19
4.1 ETAPAS REALIZADAS PARA OBTENÇÃO DOS MFMIP .....	19
4.1.1 Síntese dos QDs de CdTe@TGA.....	19
4.1.2 Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TEOS.....	19
4.1.3 Síntese dos MFMip .....	20
4.2 TESTE DE SENSIBILIDADE DO MFMip AO GLIFOSATO .....	21
4.3 ESTUDO DO TEMPO DE INTERAÇÃO DOS MFMip e GLIFOSATO .....	21
4.4 ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MFMip .....	22
4.5 ESTUDO DA VARIAÇÃO DE pH.....	22
4.6 VALIDAÇÃO ANÁLITICA .....	23
4.6.1 Linearidade.....	23
4.6.2 Precisão e exatidão .....	23
4.6.2 Limites de quantificação e detecção.....	24
4.7 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS.....	24
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	24
5.1 TESTE DE SENSIBILIDADE DO MFMip AO GLIFOSATO.....	24
5.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANÁLITICO .....	25

5.2.1 Estudo do tempo de interação entre os MFMip e o glifosato.....	25
5.2.2 Estudo da variação da concentração do MFMip .....	26
5.2.3 Estudo da variação do pH.....	27
5.4 VALIDAÇÃO ANÁLITICA .....	30
5.5 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS.....	31
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>33</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente observou-se uma crescente mundial no comércio de pesticida, sendo o glifosato (N-(fosfonometil)glicina) o mais vendido, representando cerca de 60% do mercado mundial. Tal fato acarreta uma série de preocupações com a saúde humana devido à exposição alimentar (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019). Frente a isso, estudos apontam o glifosato associado à toxicidade endócrina, neurotoxicidade, em um estudo Thongprakaisang et al., (2013) demonstrou que o herbicida induz a proliferação de células humanas de câncer de mama.

Em uma investigação conduzida por Zhang et al., (2019) visando explorar uma possível associação entre a exposição ao glifosato, particularmente em níveis elevados e cumulativos, e o risco de desenvolvimento de linfoma não Hodgkin (NHL) em seres humanos, realizou-se uma meta-análise que abrangeu estudos envolvendo tanto animais quanto seres humanos relacionados ao linfoma. Dentre esses estudos, inclui-se uma pesquisa conduzida pela Agricultural Health Study (AHS) em 2018. Os resultados desta análise sistemática conduzida pelos autores sugeriram uma associação significativa entre a exposição ao glifosato e um aumento no risco de NHL.

Dessa forma, o monitoramento dos níveis de glifosato, em diferentes matrizes é fundamental. Diversas técnicas analíticas, como técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas são utilizadas (JUNIOR et al., 2002).

Em relação à cromatografia-líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), normalmente são utilizadas colunas de fase reversa, que requerem a derivatização do glifosato, a fim de melhorar a interação do analito com a fase estacionária e colunas de troca iônica, que não demandam um tratamento prévio do analito, no entanto apresentam alto custo. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS), por sua vez, também necessita de um processo de derivatização para tornar o analito volátil. Apesar de serem técnicas que apresentam alta eficiência, também exibem certas desvantagens, como a necessidade de um longo período de análise, elevado custo dos equipamentos e um alto consumo de solventes (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019).

Além disso, muitas vezes o glifosato se encontra nas amostras em concentrações baixíssimas (traços), dificultando sua análise direta. Portanto, é necessária uma etapa de

pré-concentração, sendo a técnica mais utilizada a extração em fase sólida. A extração em fase sólida (do inglês SPE – *Solid Phase Extraciton*) foi desenvolvida por volta da década de 1970 e envolve etapas de condicionamento do cartucho, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analito (DE FARIA et al., 2017).

A SPE apresenta muitas vantagens, como a utilização de diversos materiais adsorventes e possibilidade de detectar o analito em uma faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ . Dessa forma, há um aumento pela procura por novos adsorventes que apresentem seletividade, possibilitando reconhecimento do analito de interesse, aumentando sua eficiência de extração (SANTOS et al., 2012).

Um exemplo desses novos adsorventes são os polímeros impressos molecularmente, MIP (do inglês *Molecular Imprinted Polymer*), cujo princípio de funcionamento baseia-se no reconhecimento molecular por interações seletivas (SANTOS et al., 2012). Assim, os MIPs podem ser definidos como materiais sintéticos, que apresentam sítios seletivos de reconhecimentos molecular, os quais são moldados a partir de uma molécula modelo (FIGUEIREDO, et al., 2015).

Estes polímeros apresentam características vantajosas quanto a sua estabilidade, seletividade e robustez. São materiais que podem conter sondas fluorescentes, nanopartículas magnéticas (NPMs) e ter sua superfície modificada, o que resulta em uma melhoria do reconhecimento molecular em meio aquoso (MENDES, et al., 2023).

Em estudos recentes, tem sido relatado que a incorporação de *quantum dots* (QDs) em suas estruturas poliméricas, faz com que os MIPs sejam ótimos sensores seletivos para a determinação de diferentes substâncias por meio de espectroscopia de fluorescência (ZHANG et al., 2019). A detecção de analito por espectroscopia de fluorescência tem chamado muito a atenção, pois a técnica é relativamente simples, além de apresentar boa sensibilidade, seletividade, resposta rápida, custo relativamente baixo e natureza de detecção em tempo real (MENDES, et al., 2023; SHI et al., 2019).

Assim, frente ao exposto, este trabalho propôs a síntese de um novo composto magnético molecularmente impresso, modificado com QDs a base de CdTe e NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , para ser utilizado como sensor na determinação direta de glifosato em amostras de água, por espectroscopia de fluorescência.

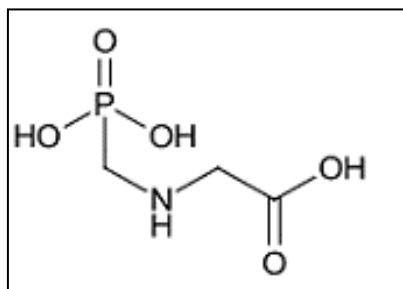
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordadas as principais publicações relacionadas a temática desta pesquisa.

## 2.1 GLIFOSATO

O glifosato [N-(fosfometil) glicina] caracteriza-se como um dos herbicidas mais utilizados no mundo e corresponde a cerca 60% das negociações do mercado mundial de herbicidas não seletivos, ou seja, que mata indistintamente plantas daninhas. Em 1970 a Monsanto realizou a primeira síntese do herbicida que possui fórmula molecular  $C_3H_8NO_5P$ , massa molar de 169,1 g/mol, apresenta uma alta solubilidade em água, mas que em solventes orgânicos é relativamente baixa, o que dificulta sua análise por meios cromatográficos (MELO, 2018).

Figura 1- Estrutura química do Glifosato



Fonte: Anvisa

Trata-se de uma molécula com um ponto de fusão registrado a 200 °C, uma densidade aparente de 0,5 g/cm<sup>3</sup>, manifestando notável polaridade e uma proeminente propensão à formação de espécies iônicas, além de exibir um comportamento zwitteriônico (JUNIOR et al., 2002). É classificado como um herbicida pós-emergente, pertencente ao grupo químico das glicinas, não-seletivo e de ação sistêmica e de amplo espectro de ação (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019).

Os riscos oferecidos pelo glifosato geram diferentes pontos de vista que resultam em grandes discussões entre agências reguladoras e pesquisadores. As agências reguladoras abordam que o herbicida deve ser classificado quanto ao seu potencial toxicológico, enquanto pesquisadores ditam que o glifosato pode ser o maior precursor de doenças ocidentais modernas (WANG et al., 2023).

Diante da problemática abordada, é notória a importância do monitoramento da presença de glifosato em amostras ambientais e domésticas, com o intuito de garantir a segurança dos indivíduos e assegurar proteção aos ecossistemas, implicando na criação de novas metodologias analíticas com maior eficiência e que apresentem um baixo custo para a quantificação deste herbicida (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019).

## 2.2 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO

As propriedades físico-químicas apresentadas pelo glifosato como a sua solubilização em água, alta polaridade, baixa volatilidade, ausência de grupos cromóforos dentre outras, implicam na dificuldade de sua análise. Sendo assim, para que ocorra a determinação deste analito é comum o uso de técnicas de extração ou derivatização (JUNIOR et al., 2002).

Após a realização da derivatização, normalmente utiliza-se de métodos cromatográficos acoplados a espectrometria de massas, como GC-MS e o LC-MS/MS. Na cromatografia líquida o processo de derivatização pode ser realizado pré ou pós-coluna. Em processos pré-coluna, o objetivo é aumentar a retenção do glifosato em fases estacionárias hidrofóbicas, enquanto em processos pós-coluna, o objetivo é melhorar a detecção. Já na cromatografia gasosa, o objetivo é tornar o glifosato mais volátil (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019).

Por ser um analito que por vezes encontra-se 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, o que aumenta a utilização de SPE na determinação de glifosato (DING et al., 2016; HOGENDOORN et al., 1999; MAREK; KOSKINEN, 2014; NAGATOMI et al., 2013).

Nota-se que a maioria dos estudos apresentados na literatura utilizam a SPE para a determinação de glifosato. Comumente são usadas fases reversas, de troca iônica e sorventes de fase mista. Embora até o momento, todos os resultados já apresentados tenham sido bons, a principal desvantagem dos sorventes utilizados na SPE com base em troca iônica ou partição é a baixa seletividade em relação ao glifosato, quando na presença de compostos de natureza química semelhante (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019), resultando em uma redução da eficiência de pré-concentração. Assim, os MIPs surgem como uma alternativa viável para o preparo de amostras que contenham o herbicida.

Os MIPs são materiais sintéticos que se caracterizam por apresentarem sítios de reconhecimento capazes de se ligar a um analito de interesse (DE FARIA et al., 2017). O primeiro MIP sintetizado para determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA), segundo a literatura, foi utilizado para análise desses contaminantes em águas subterrâneas, sendo possível, uma recuperação maior de 80% para ambos os analitos em amostras fortificadas. Nas amostras reais apenas o glifosato foi identificado nas análises por UHPLC-MS/MS (PUZIO et al., 2014).

### 2.3 POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR E MODIFICAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Há alguns anos, nota-se uma crescente na busca por análises de moléculas orgânicas de forma seletiva, possibilitando uma redução ou eliminação de interferentes. Portanto, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas com intuito de possibilitar o processo de reconhecimento molecular na extração de diversos compostos em amostras complexas (MA et al., 2015; SHI et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Assim, o emprego dos MIPs em análises químicas, que demandam uma alta seletividade, é crescente.

Durante a síntese dos MIPs, os sítios de reconhecimento são obtidos pelo arranjo de monômeros funcionais polimerizáveis ao redor da molécula molde, resultando na formação de complexos por meio de interações entre a molécula molde e o monômero precursor. Os complexos são fixados mediante reações de entrecruzamento de polímeros. A remoção da molécula molde da matriz polimérica forma lacunas (sítios de reconhecimento) que irão exibir afinidade pelo analito em estudo (MACHICOTE et al., 2018; SANTOS et al., 2012; ZHANG et al., 2019). Essa característica, atribui aos MIPs uma alta seletividade, o que eleva seu potencial para serem utilizados como sensores químicos para a análise de moléculas em matrizes complexas (ANSARI; KARIMI, 2017; MA et al., 2015; MACHICOTE et al., 2018; SHI et al., 2019).

Embora desempenhem bem seu propósito, a utilização dos MIPs da forma como foram originalmente concebidos apresenta limitações diante a sua aplicação, sendo a primeira delas a baixa razão entre a área superficial do material obtido e o seu volume, fator que diminui a capacidade de interação entre a matriz polimérica com as amostras (MA et al., 2015). Uma outra limitação 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). Portanto, a detecção e quantificação do analito exige a sua remoção da

matriz e o uso de técnicas analíticas por vezes caras e de difícil manuseio (KONG et al., 2016; MENDES, et al., 2023).

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

A síntese desses materiais híbridos é conduzida de modo a se obter partículas em escala nanométrica e o produto obtido é denominado nanocompósito. Os nanocompósitos baseados em MIP apresentam propriedades físicas e químicas diferenciadas, que são dependentes dos materiais selecionados para sintetizá-los. Sendo assim podem apresentar propriedades ópticas, térmicas e magnéticas, além de exibirem uma elevada área superficial, a qual contribui para sua utilização como sensores (SHRIVASTAVA; JADON; JAIN, 2016; TAMMARI et al., 2017).

Segundo o que consta na literatura, existem alguns nanocompósitos baseados em MIPs obtidos pela incorporação de nanopartículas em sua estrutura (KONG et al., 2016). Nanopartículas luminescentes, incluindo sílicas dopadas com corantes, pontos quânticos fluorescentes (PQs) e nanopartículas magnéticas (MA et al., 2015; MENDES, et al., 2023) podem ser utilizadas, tornando este material multifuncional.

#### 2.4 UTILIZAÇÃO DE *QUANTUM DOTS* EM SENSORES

Os *Quantum Dots* (QDs) se caracterizam como nanomateriais luminescentes, que apresentam um excelente rendimento quântico, alta fotoestabilidade, vasta excitação, espectro de emissão simétrico e estreito, bandgap dependente do tamanho do nanocristal e quando interage com outras espécies moleculares tem sua luminescência afetada. O procedimento para sua obtenção é relativamente fácil, dessa forma, esses nanomateriais acabam sendo muito utilizados para sensoriamento, bioimagem e diagnóstico (KONG et al., 2016; WANG et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Diante de suas características, estes nanomateriais, são classificados como nanocristais, que podem ser utilizados como um elemento de reconhecimento e transdução quando adicionados às estruturas dos MIPs e resultam em respostas detectáveis diante a ocorrência de interações com a molécula alvo. O sinal fluorescente observado é resultado da incorporação dos PQs na matriz polimérica, tal fator, possibilita a sua utilização como sensores (LI et al., 2017).

Os sensores obtidos com MIP e QDs apresentam duas funções. A primeira função é o reconhecimento, onde o sensor reconhece a molécula alvo estudada. A segunda função é a sinalização, que ocorre pela transdução de algumas alterações químicas ou físicas. Essa sinalização provocada nas superfícies dos QDs é quantificada, gerando um sinal mensurável. Portanto, essas duas funções afetam diretamente o resultado da medição, em função da seletividade, sensibilidade, precisão, tempo de resposta e a eficácia da análise (RODRIGUES et al., 2017). A utilização destes materiais torna possíveis a detecção e quantificação direta de analitos alvo, sem necessidades do processo de extração, reduzindo o tempo de análise, custo e resíduos.

Dentre os QDs mais utilizados destaca-se o de telureto de cádmio (CdTe). Em sua síntese, utilizam-se como ligantes de superfície compostos contendo grupos tióis, como exemplo, o ácido tioglicólico (TGA), o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), a glutationa (GSH) e a cisteína (CYS) (RODRIGUES et al., 2017). Esses ligantes são capazes de fornecer uma maior estabilidade aos QDs em meio aquoso, impedindo agregações, além de permitir a adição de grupos químicos, como os grupos aminos ou os grupos carboxílicos, favorecendo interações eletrostáticas ou covalentes com outras moléculas ou superfícies (WANG et al., 2023). Diante a todas as características anteriormente abordadas, o presente trabalho realizou a síntese e a utilização desses nanocristais de CdTe@TGA incorporados à rede polimérica dos MIPs.

### **3. OBJETIVOS**

Desenvolver um novo método analítico baseado em sensor óptico molecularmente impresso e espectrofluorimetria para a determinação de glifosato em amostras de águas.

#### **3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Sintetizar os QDs; MPNs; MIP obtendo os MFMip;
- ✓ Estudar o perfil de adsorção do glifosato e seus derivados pelo MFMip por meio da técnica de espectrofluorimetria;
- ✓ Otimizar as condições de análise;
- ✓ Validar os métodos desenvolvido;

- ✓ Aplicar o método desenvolvido em amostras reais de água coletadas no município de Alfenas- MG e região.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 ETAPAS REALIZADAS PARA OBTENÇÃO DOS MFMIP

#### 4.1.1 Síntese dos QDs de CdTe@TGA

Os QDs de CdTe revestidos com TGA, foram sintetizados utilizando a metodologia *one-pot* em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera inerte. Primeiramente, foram diluídos 73,2 mg de cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) em 80 mL de água Mili-Q. Em seguida adicionou-se 42,0  $\mu\text{L}$  do ligante de superfície TGA. Posteriormente, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (0,2 M) até atingir o  $\text{pH}=10$ . Em seguida, foram adicionados 4,3 mg de telureto de sódio ( $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ ) e 3,9 mg de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). A mistura de reagentes foi então transferida para um balão de três vias, submerso em banho de glicerina e o sistema foi mantido a  $98^\circ\text{C}$  sob agitação magnética por 2 horas. Em seguida, a solução coloidal foi purificada e os QDs produzidos foram precipitados utilizando acetona, com auxílio de centrifugação a 3200 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e o material foi seco em estufa a vácuo a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

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

A síntese das NPMs de magnetita foi realizada pelo método de co-precipitação adaptando-se uma síntese relatada na literatura (CAVALCANTI et al., 2022). Primeiro, foram preparadas duas soluções com aproximadamente 3,5 g de  $\text{FeSO}_4$  em 50,0 mL e 4,0 g de  $\text{FeCl}_3$  em 50,0 mL. 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 horas. Concomitantemente, 25,0 mL de uma solução de NaOH ( $10 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi gotejada em uma taxa de  $0,2 \text{ ml min}^{-1}$ . Após a conclusão da síntese, o material foi lavado até pH neutro e secado em estufa a vácuo por 24h a  $60^\circ\text{C}$ .

Em seguida, as nanopartículas secas foram peneiradas e submetidas ao processo de revestimento com TEOS. Para tal, utilizou-se 300,0 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dispersos em uma mistura de isopropanol: água (5:1 em volume) com auxílio de um banho de ultrassom, durante 20 minutos. Posteriormente, foram adicionados 5,0 mL de uma solução contendo 28% de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e 2,0 mL de TEOS (98%). A reação foi mantida à temperatura ambiente, com agitação horizontal por um período de 12 horas. 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 horas a  $60^\circ\text{C}$ .

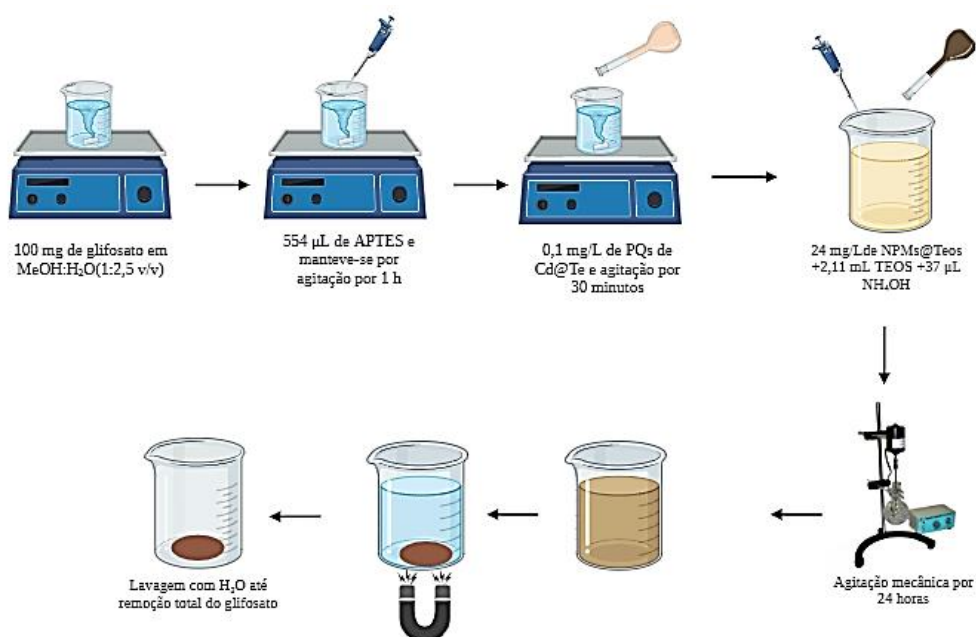
#### 4.1.3 Síntese dos MFMip

Procedeu-se a síntese do compósito utilizando o método sol-gel *in situ*, empregando o processo desenvolvido por Stöber (LONG et al., 2019; STÖBER, WERNER; FINK, 1968) para a impressão molecular na superfície das nanopartículas. Inicialmente, 100 mg de Glifosato (*Template*) foram solubilizados em uma mistura composta por 25 mL de água e 10 mL de metanol, mediante agitação magnética. Após a completa solubilização, foram adicionados 554  $\mu\text{L}$  de ATPES, seguido de um período de agitação magnética durante uma hora.

Posteriormente, uma solução de 10,0 mL contendo 1,0 mg de  $\text{CdTe}@\text{TGA}$  foi incorporada ao sistema, mantendo-se a agitação por mais 30 minutos. Em uma etapa subsequente, o sistema foi transferido para um balão de três vias, em que uma solução de 10,0 mL contendo 240,0 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}$  foi adicionada. Adicionalmente, 2,11 mL do agente reticulador TEOS e 37  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amônia foram introduzidos no meio reacional. A síntese foi concluída após 24 horas de agitação mecânica à temperatura ambiente.

Após a conclusão da síntese, realizou-se o protocolo de lavagem com água Milli-Q 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). A Figura 1 sumariza o processo de síntese.

Figura 2 – Esquema geral da síntese de sol-gel utilizado para a obtenção dos MFMip



Fonte: Autor

#### 4.2 TESTE DE SENSIBILIDADE DO MFMip AO GLIFOSATO

Inicialmente, uma suspensão contendo o composto na concentração de 15 mg mL<sup>-1</sup> foi preparada. Em seguida, foram pipetados 20 µL dessa suspensão em um balão volumétrico de 5 mL e o volume foi completado com uma solução aquosa de padrão de glifosato de concentração 1 mg L<sup>-1</sup>. Subsequentemente, as amostras foram levadas para análise no fluorímetro, utilizando um comprimento de onda de excitação de 320 nm e faixa de varredura de 600 a 750 nm. Para fins de controle, medições do branco foram conduzidas de maneira análoga ao procedimento descrito anteriormente, porém sem a presença do glifosato.

#### 4.3 ESTUDO DO TEMPO DE INTERAÇÃO DOS MFMip e GLIFOSATO

Com o propósito de investigar o tempo de interação ideal entre MFMip e Glifosato, foram avaliados intervalos de 1 minuto até 10 minutos, seguidos por intervalos de 5 minutos até atingir 60 minutos. Inicialmente, 3 mL de uma solução aquosa de glifosato  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  foram pipetados em uma cubeta de quartzo polido de quatro faces. Posteriormente, 70  $\mu\text{L}$  de uma suspensão de MFMip numa concentração de  $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$  foram pipetados na mesma cubeta. A suspensão permaneceu em repouso durante os períodos especificados. Após cada intervalo, procedeu-se à homogeneização das amostras, seguida de leituras imediatas. Foram realizadas também análises de branco nos mesmos intervalos de tempo.

#### 4.4 ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MFMip

Para avaliar a concentração da suspensão de MFMip a ser utilizada, 3 mL de soluções aquosas de glifosato com concentrações de 10 e  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  foram transferidos separadamente para uma cubeta de quartzo polido de quatro faces. Em seguida, foram adicionados de 70  $\mu\text{L}$ , 80  $\mu\text{L}$  e 90  $\mu\text{L}$  da suspensão de MFMip na concentração de  $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$  ao mesmo recipiente. A mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por 2 minutos para permitir a interação entre o MFMip e o glifosato. Após esse período, uma análise imediata foi conduzida utilizando um fluorímetro. As medições do branco foram realizadas de maneira análoga, mas sem a adição de glifosato.

#### 4.5 ESTUDO DA VARIAÇÃO DE pH

O estudo da variação de pH foi inicialmente conduzido em três faixas distintas: pH 3,5 (ácido), pH 7,0 (neutro) e pH 10,5 (básico). O experimento foi feito em triplicata, e um branco foi analisado para cada nível de pH investigado. Primeiramente, pipetou-se 1,5 mL de uma solução aquosa de padrão de glifosato  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  na cubeta, seguida pela adição de 45  $\mu\text{L}$  de uma suspensão de MFMip com uma concentração de  $9,3 \text{ mg mL}^{-1}$ . A suspensão foi deixada em repouso por 2 minutos antes da análise.

Posteriormente, conduziu-se um estudo mais abrangente do pH com o objetivo de aprimorar a precisão e exatidão das análises. Este estudo abrangeu a faixa de pH de 7,0 a 12,0, com intervalos de 0,5 unidades.

## 4.6 VALIDAÇÃO ANÁLITICA

Os parâmetros analíticos, linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), foram determinados utilizando-se soluções aquosas enriquecidas com padrão de glifosato em diferentes níveis de concentração, sendo eles: 10,0, 100,0, 250,0, 500,0, 750,0 e 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 4.7.1 Linearidade

A avaliação da linearidade do método foi conduzida por meio da construção de curvas analíticas em sextuplicata, representando os valores de F0/F em relação às concentrações nominais dos analitos. Através da regressão linear, foram determinadas a equação linear e o coeficiente de correlação (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.

Adicionalmente, para assegurar a adequação das curvas obtidas para as determinações quantitativas, calculou-se o coeficiente de variação (CV). A aceitação das curvas foi estabelecida com base em critérios rigorosos, onde os valores de CV (calculados pela Equação 1) deveriam ser inferiores ou iguais a 20% da concentração nominal do limite inferior de quantificação e menores que 15% para os demais.

Equação (1):

$$CV = \frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Concentração Média Expotencial}} * 100$$

### 4.7.2 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 10,0, 500,0 e 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Estes ensaios foram conduzidos para verificar a consistência e confiabilidade do método ao longo do tempo, garantindo a robustez e precisão das medições.

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 a 15%, e exato quando os valores de recuperação variaram entre 85% e 115%. 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.

#### **4.7.2 Limites de quantificação e detecção**

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração de analito que pode ser medida com exatidão e precisão aceitáveis pelo método analítico. Neste trabalho, o LQ foi determinado experimentalmente, a partir da solução de calibração menor concentração que apresentou precisão e exatidão adequadas.

O limite de detecção (LD) é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada pelo método. Em termos simples, o LD representa 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 LQ. No âmbito deste trabalho o LD foi determinado experimentalmente.

#### **4.7 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS**

O método otimizado e validado foi empregado na análise de 10 amostras de água coletadas em Alfenas, Paraguaçu e Boa Esperança, Minas Gerais. Para tal, inicialmente as amostras foram filtradas utilizando um filtro de seringa e o pH foi ajustado para 8.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **5.1 TESTE DE SENSIBILIDADE DO MFMip AO GLIFOSATO**

Em um primeiro momento, nas análises realizadas sobre a sensibilidade do MFMip ao glifosato, notou-se um aumento na intensidade da fluorescência,

contrariando a expectativa de um efeito de extinção (quenching). De acordo com o estudo de MUÑOZ et al., (2019), presume-se que a interação entre o glifosato e o compósito pode estar ocorrendo por meio das aminas presentes na superfície do material. Essa interação pode resultar em um fenômeno conhecido como efeito "FRET", que provoca a emissão de fluorescência dos QDs, resultando em uma interação indesejável. Os dados obtidos estão representados na tabela 1:

Tabela 1 - Teste de sensibilidade dos MFMip ao Glifosato.

<b>Análises</b>	<b>MFMip</b>
<b>Branco</b>	552,77
<b>Padrão de glifosato (1 mg L<sup>-1</sup>)</b>	610,78

Fonte: Autor

Este fenômeno também foi investigado por GUO et al., (2014), que demonstraram que interações indesejáveis com o glifosato resultavam no efeito "FRET". Além dessa constatação, ao realizar um estudo exclusivo dos QDs na presença do glifosato, não foram identificadas alterações em sua fluorescência. Portanto, não há evidência de interação direta entre os dois, o que confirma a presença de uma interação indesejável entre o compósito e o glifosato em sua superfície, fora da cavidade seletiva.

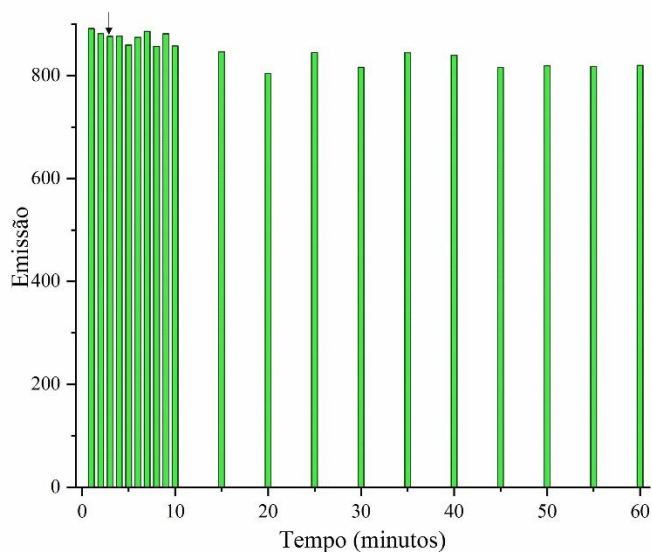
Além disso, ao examinar a Tabela 1, observa-se uma baixa detectabilidade. Diante desse cenário, decidiu-se dar continuidade ao estudo otimizando as variáveis significativas para eliminar o efeito "FRET" e melhorar a adsorção seletiva do analito.

## 5.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANÁLITICO

### 5.2.1 Estudo do tempo de interação entre os MFMip e o glifosato

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 compósito, pois a partir de certo tempo de contato, interações superficiais não seletivas passam a ocorrer e há pontos de supressão e aumento da fluorescência, o que não é desejável. O branco analisado resultou em uma emissão de 891,367, como representado na figura 2.

Figura 3 - Teste de tempo de interação MFMip-Glifosato



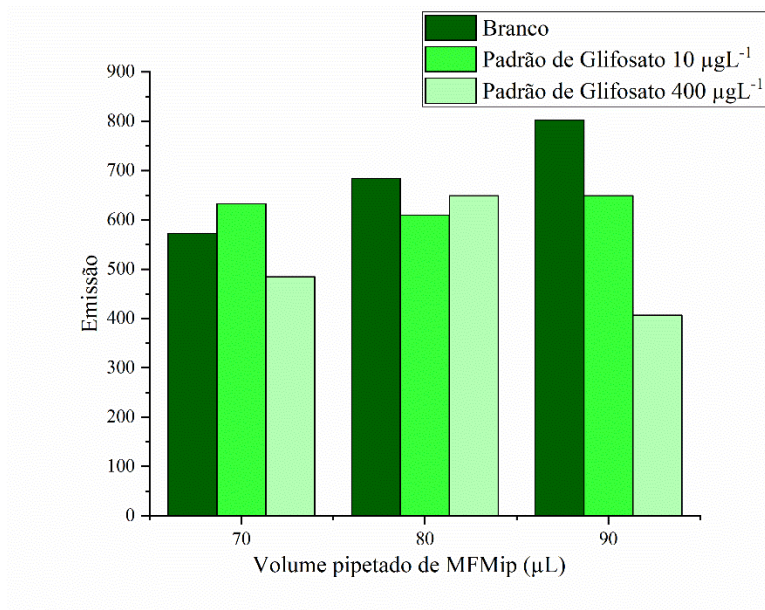
Fonte: Autor

Ao analisar a Figura 2, observa-se uma supressão da fluorescência em 2 minutos (876,046), mantendo-se constante até os 3 minutos (876,622). Posteriormente, ocorrem oscilações nos sinais de emissão. Assim, o tempo ideal de interação foi escolhido como 2 minutos, pois nesse período é possível observar a supressão da emissão e, ao mesmo tempo, reduzir os desvios entre as réplicas.

### 5.2.2 Estudo da variação da concentração do MFMip

O estudo da concentração do MFMip foi conduzido com o objetivo de aprimorar a detectabilidade do glifosato. Foram empregadas concentrações situadas dentro da faixa linear da curva de calibração, ou seja, 10 e 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Isso foi feito para investigar a concentração mínima detectável pelo composto e para verificar a possível extinção do sinal de emissão com o aumento na concentração. Os resultados obtidos estão representados na figura 3.

Figura 4 – Estudo da variação da concentração do MFMip para detecção do Glifosato.



Fonte: Autor

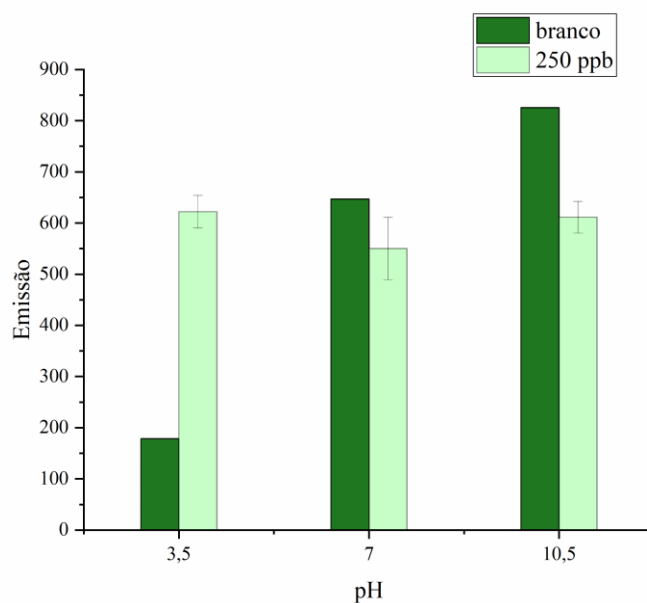
Ao analisar os resultados, percebe-se que a concentração do composto é de extrema relevância. Nota-se que apenas na condição de em que usou-se 70 µL de suspensão e 10 µg L<sup>-1</sup> de glifosato foi possível observar o efeito "FRET", indicando maior propensão a interações não seletivas de superfície.

Nas outras condições estudadas, houve supressão da fluorescência, uma vez que o aumento da concentração dos MFMip possivelmente contribuiu para as interações na cavidade seletiva. Um efeito próximo foi observado por GUO et al (2010), que observou o efeito "FRET" na detecção do glifosato em concentrações abaixo de 2,0 µg L<sup>-1</sup>. Portanto, pôde-se concluir que uma maior quantidade de MFMip possibilitou uma maior detecção e ao mesmo tempo conseguiu inibir o efeito "FRET", sendo o volume de 90 µL de suspensão selecionado como ideal.

### 5.2.3 Estudo da variação do pH

O estudo do pH foi conduzido com o objetivo de determinar o pH mais propício para a interação entre MFMip e o glifosato. Inicialmente, foram avaliados três valores de pH em diferentes faixas, a saber: pH 3,5, 7,0 e 10,5. Ao examinar a Figura 4, nota-se que na faixa de pH 3,5 ocorreu novamente o efeito "FRET", enquanto nos pHs 7,0 e 10,5 foi observada a supressão da fluorescência, sendo que a detecção mais significativa ocorreu em pH 10,5.

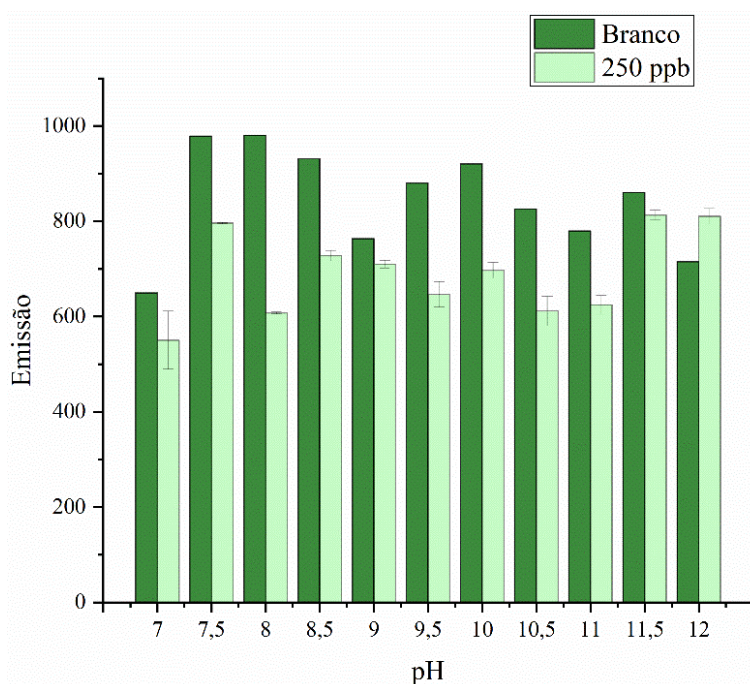
Figura 5 – Resultados obtidos nas análises inicial da variação do pH



Fonte: Autor

Com base nessas observações, optou-se por realizar um refinamento dos níveis 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, conforme representado na figura 5. Nota-se que, em todos os pHs analisados, ocorreu a supressão do sinal de emissão, exceto no pH 12, onde foi observado o efeito "FRET".

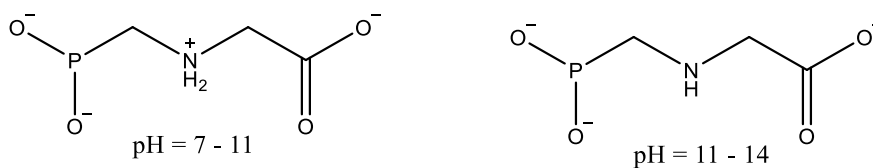
Figura 6 – Resultados obtidos nas análises do refino da variação de pH



Fonte: Autor

Esses resultados eram esperados, uma vez que, ao avaliar a ionização Glifosato em diferentes pHs (Figura 6) é possível observar que em pHs acima de 11,0 a amina encontra-se desprotonada, o que pode favorecer as interações de superfície não seletivas provocando o efeito "FRET" (JUNIOR et al., 2002).

Figura 7 - Estrutura do Glifosato em diferentes pHs.



Fonte: Autor

Além disso, a estabilidade dos MFMIPs contendo os QDs de CdTe@TGA também pode ser afetada pelo pH. Um estudo de ALVARENGA et al., (2023) demonstrou que as intensidades de fluorescência dos MFMIPs com sondas de CdTe estudadas em valores de pH de 2 a 14 diminuíram em pH abaixo de 4 ou acima de 12. Isso indica que o invólucro de sílica impresso foi ionizado nesses valores de pH, afetando a estabilidade dos QDs e das cavidades. Por esse motivo, foi observado o aumento na fluorescência tanto no pH 3,5 quanto no pH 12,0.

Portanto, optou-se por trabalhar em um pH mais próximo da neutralidade, visando uma maior detectabilidade. Nesse sentido, o pH escolhido foi 8,00.

#### 5.4 VALIDAÇÃO ANÁLITICA

O método desenvolvido demonstrou linearidade para o Glifosato na faixa de concentração de 10,0 a 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Quanto à precisão, tanto as variações intraensaio quanto interensaio apresentaram coeficientes de variação (CV%) inferiores a 15%, em conformidade com as diretrizes de validação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil, conforme detalhado na Tabela 2.

A exatidão intraensaio e interensaio, avaliada por meio do teste de adição e recuperação, também revelou resultados satisfatórios, pois apresentaram valores entre 85% e 115%. Os limites de detecção (LD) foi de 3,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi estabelecido em 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , representando a menor concentração detectada que apresentou precisão e exatidão satisfatórias, conforme evidenciado na Tabela 2.

Tabela 2- Dados obtidos na etapa de validação do método.

<b>Parâmetros</b>	<b>Glifosato</b>
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10,0 - 1000,0
Curva de calibração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$y = 0,0044x + 1,1518$
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	0,996
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,3
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10,0
Precisão intradias CV% (n=6)	2,50 <sup>a</sup>
	3,71 <sup>b</sup>
	4,40 <sup>c</sup>
Precisão interdiás CV% (n=6, 3 dias)	1,02 <sup>a</sup>
	3,32 <sup>b</sup>
	4,50 <sup>c</sup>
Exatidão (R%) (n=6)	87,32 <sup>a</sup>
	101,99 <sup>b</sup>
	98,67 <sup>c</sup>
Exatidão (R%) (n=6, 3 dias)	93,27 <sup>a</sup>
	99,05 <sup>b</sup>
	95,86 <sup>c</sup>

Nota: <sup>a</sup>10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , <sup>b</sup>500,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , <sup>c</sup>1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Autor

## 5.5 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

O método desenvolvido para a determinação de resíduos de glifosato em amostras de água foi aplicado para a análise de dez amostras coletadas nos municípios de Boa Esperança, Alfenas e Paraguaçu, MG. Dentre as dez amostras analisadas, sete apresentaram a presença de traços de glifosato, conforme indicado na tabela 4. Os coeficientes de variação (CV) das replicatas (n=3) foram inferiores a 10%, demonstrando a consistência e confiabilidade do método.

Tabela 3 - Concentrações de glifosato determinados em amostras de água

<b>Amostras</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>CV (%)</b>
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

Em uma das amostras, foi identificada a presença de glifosato, mas em níveis abaixo do limite de quantificação (<LQ). Em outras seis, todas as concentrações estavam acima do limite de quantificação (>LQ).

No entanto, é fundamental destacar que a amostra 5 apresentou um valor que excedeu os limites permitidos pela legislação para esse resíduo ( $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na água. Essa constatação é de extrema importância, pois uma pesquisa recente (BERRY, 2020) revela que o glifosato está associado à toxicidade endócrina, neurotoxicidade e citotoxicidade, podendo potencialmente afetar o sistema cardiovascular humano (RIGOBELLO-MASINI et al., 2019).

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” (ZOUAOUI et al., 2020). Esses resultados destacam a importância da utilização de métodos analíticos confiáveis e sensíveis para monitorar a presença de resíduos deste herbicida na água, assegurando a qualidade das águas de consumo.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, um sensor MFMIp, sensível e seletivo para a determinação de glifosato em amostras de água, foi sintetizado. O sensor foi utilizado no desenvolvimento de um novo método analítico para a determinação deste herbicida em amostras de águas ambientais e de consumo. O método foi otimizado, validado e apresentou boas figuras de mérito, incluindo ampla faixa linear, precisão e exatidão adequadas, baixos LD e LQ, bem como reduzido tempo de análise e simplicidade analítica. Em relação à aplicação para análise de amostras reais, o método se mostrou muito eficiente e exequível. Das dez amostras avaliadas, sete apresentaram resíduo de glifosato e em uma este valor superou o limite permitido pelos órgãos governamentais do Brasil, que é de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  (IPEA,2019)

Com base no exposto, fica evidente que medidas de controle e fiscalização devem ser implementadas para evitar a presença de resíduos deste herbicida em níveis acima dos limites permitidos, visando proteger a saúde pública e garantir a saúde dos ecossistemas.

## 7. REFERÊNCIAS

- AMARANTE JUNIOR, O. P. DE et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.
- ANSARI, S.; KARIMI, M. Recent configurations and progressive uses of magnetic molecularly imprinted polymers for drug analysis. **Talanta**, v. 167, n. January, p. 470–485, 2017.
- BERRY, C. Glyphosate and cancer: the importance of the whole picture. **Pest Management Science**, v. 76, n. 9, p. 2874–2877, 2020.
- 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, p. 2686, 2006.
- 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, 2017.
- 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, 2016.
- 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, 2014.

HENRIQUE DA SILVA 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, n. December 2021, 2022.

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, 1999.

IPEA, I. de P. E. A. (2019). Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. *Ipea*.

K. B. BORGES, E. C. FIGUEIREDO, M. E. C. Q. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 1<sup>o</sup> ed ed. Rio de Janeiro: LCT, 2015.

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, 2016.

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, 2017.

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, n. November 2018, p. 579–584, 2019.

MA, Y. et al. Luminescent molecularly-imprinted polymer nanocomposites for sensitive detection. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 67, p. 209–216, 2015.

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, 2018.

Brasil. (2011). Manual de garantia da qualidade analítica - Resíduos e Contaminantes em Alimentos. In *Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Manual de garantia da qualidade analítica. / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária*.

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, 2014.

MELO, K. G. Determinação de glifosato em amostras de urina humana pela derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmetilo por cromatografia líquida com detecção de fluorescência. 2018.

MENDES 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, 2023.

- MUÑOZ, R. et al. Determination of glyphosate in soil samples using CdTe/CdS quantum dots in capillary electrophoresis. **Microchemical Journal**, v. 146, n. July 2018, p. 582–587, 2019.
- 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, 2013.
- 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, 2014.
- 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, 2019.
- 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, 2017.
- SANTOS, M. G. et al. Emprego de polímeros de impressão molecular em preparo de amostras para análise de compostos orgânicos: aplicações e tendências. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 3, p. 161–195, 2012.
- 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, n. May, p. 591–597, 2019.
- 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, 2016.
- 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, 1968.
- TAMMARI, E. et al. Fabrication of an electrochemical sensor based on magnetic nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/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, 2017.
- THONGPRAKAISANG, Siriporn et al. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**, v. 59, p. 129-136, 2013. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691513003633/pdf?md5=147a247c027130ec0997128bbe7234c4&pid=1-s2.0-0278691513003633-main.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2023
- 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, 2023.
- 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, 2019.

ZHANG, L. et al. Exposure to glyphosate-based herbicides and risk for non-Hodgkin lymphoma: A meta-analysis and supporting evidence. **Mutat Res.** v. 781, p.186-206, jul./set. 2019. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31342895>. Acesso em: 19 dez. 2023

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, 2019.

ZOUAOUI, F. et al. Electrochemical impedance spectroscopy determination of glyphosate using a molecularly imprinted chitosan. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 309, n. December 2019, p. 1–7, 2020.