

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MARIA LUIZA NUNES ARMELIN

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOSSENSOR MAGNÉTICO FLUORESCENTE
BASEADO EM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA
DETECÇÃO DE SULFAMETOXAZOL EM MATRIZES AQUOSAS**

ALFENAS/MG

2025

MARIA LUIZA NUNES ARMELIN

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOSSENSOR MAGNÉTICO FLUORESCENTE
BASEADO EM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA
DETECÇÃO DE SULFAMETOXAZOL EM MATRIZES AQUOSAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso
Coorientadora: MSc Cristiane dos Reis Feliciano.

ALFENAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Armelin, Maria Luiza Nunes.

Desenvolvimento de um biossensor magnético fluorescente baseado em polímero molecularmente impresso para a detecção de sulfametoxazol em matrizes aquosas / Maria Luiza Nunes Armelin. - Alfenas, MG, 2025.

57 f. : il. -

Orientador(a): Luciano Sindra Virtuoso.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -
Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Polímero de Impressão Molecular. 2. Nanopartículas Magnéticas. 3. Pontos Quânticos. 4. Sistemas de Extração-Detecção. 5. Sulfametoxazol. I. Virtuoso, Luciano Sindra, orient. II. Título.

MARIA LUIZA NUNES ARMELIN

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOSSENSOR MAGNÉTICO FLUORESCENTE
BASEADO EM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA DETECÇÃO
DE SULFAMETOXAZOL EM MATRIZES AQUOSAS**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 09 de dezembro de 2025

Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: gov.br

Documento assinado digitalmente
LUCIANO SINDRA VIRTUOSO
Data: 06/01/2026 20:21:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Joelise de Alencar Figueira Angelotti
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:

gov.br

Documento assinado digitalmente
JOELISE DE ALENCAR FIGUEIRA ANGELOTTI
Data: 22/12/2025 15:53:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MSc. Saulo Alves de Souza
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:

gov.br

Documento assinado digitalmente
SAULO ALVES DE SOUZA
Data: 26/12/2025 10:36:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso por ser o exemplo de docente cujo qual me inspiro veementemente e por ter me aceitado de braços abertos desde o começo de minha graduação onde compartilhou comigo suas vivências e conhecimentos, como também, pela compreensão e paciência. Às suas ideias que são como luzes no fim do túnel, deixo aqui minha imensa gratidão. Obrigada por ser um pilar importante na minha formação como pessoa e profissional. À minha coorientadora Cristiane dos Reis Feliciano por ser uma profissional que admiro e me espelho, obrigada por todo o auxílio e conhecimento que você não hesitou em compartilhar, assim como, obrigada por ser a voz da razão em todos os momentos em que pensei em deixar a pesquisa de lado, sem você esse trabalho não seria terminado.

Aos meus pais Ana e Flávio por acreditarem em meu potencial desde que eu era apenas uma criança fascinada pelo mundo e que em todos esses anos foram meu alicerce e não hesitaram quando eu disse que queria me tornar química. Obrigada pelo amor e apoio incondicional que foi extremamente importante nessa jornada longe de casa. Se hoje eu sou quem sou, é por conta da presença de vocês. Gostaria de agradecer também às minhas avós Maria Helena e Maria Geni por sempre me lembrarem que eu sou capaz de conquistar o mundo e ao meu avô Geraldo o qual eu tenho certeza de que olha por mim dos céus.

À minha irmã Maria Carolina, minha metade e a mulher que me inspira todos os dias a ser uma pessoa melhor. Obrigada por sempre estar acreditando em mim até nos momentos em que eu mesma não acredito. Aos meus pets, Sushi, Paçoca e Jaguar que mesmo com sua irracionalidade sempre foram meu apoio emocional nos momentos difíceis.

Aos meus amigos que compartilharam o peso do mundo todos os dias comigo com risadas e momentos que nunca esquecerei. Vocês foram uma peça crucial na minha jornada para chegar até aqui e tenho certeza de que sem vocês eu teria desistido no meio do caminho. Em especial gostaria de agradecer a Milene, Mariana Ruiz, Paola, Mariana Sgarbi e Sophia que sempre me lembram que para ser família não é necessário compartilhar sobrenome ou sangue.

Agradeço aos meus companheiros de grupo de pesquisa e do Laboratório Química de Coloides cujo foram essenciais para o término desse trabalho, como também, pelas conversas enriquecedoras e piadas necessárias quando tudo parecia pesado demais. Aos técnicos e funcionários que sempre se demonstraram dispostos a ajudar. Por fim, minha eterna gratidão à UNIFAL e ao Instituto de Química por virar minha segunda casa e me

propiciar todo o aprendizado. Agradeço também às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG, cujo apoio financeiro, por meio do custeio de insumos químicos e aquisição de equipamentos, foi fundamental para a realização desta pesquisa.

RESUMO

O acúmulo de resíduos de antibióticos no ambiente constitui uma importante preocupação ambiental, na medida em que seu uso se tornou essencial para o desenvolvimento econômico e social. Desde a descoberta da penicilina em 1928, o uso de antibióticos, inicialmente restrito ao tratamento de infecções em humanos, estendeu-se à agropecuária e à produção de alimentos, ampliando as fontes de lançamento desses fármacos no meio ambiente. Diante desse cenário, o presente trabalho descreve o desenvolvimento de um biossensor magnético fluorescente baseado em polímero molecularmente impresso (MFMIP), obtido a partir da combinação de pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe) e nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs), para a extração e detecção óptica do sulfametoxazol (SMX) em matrizes aquosas. Foram sintetizados pontos quânticos de telureto de cádmio revestidos por ácido tioglicólico (CdTe@TGA) e nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro recobertas com tetraetilortosilicato (SPION@TEOS), os quais foram amplamente caracterizados por técnicas espectroscópicas e microscópicas. Os nanomateriais foram incorporados a uma matriz polimérica de impressão molecular com o objetivo de construir um biossensor que reúne funções complementares: o superparamagnetismo necessário para a etapa de extração, a fluorescência dos pontos quânticos empregada na detecção óptica do SMX e a alta seletividade conferida pelas cavidades específicas do polímero molecularmente impresso. Por fim, avaliou-se a eficácia do biossensor na extração magnética e na supressão de fluorescência induzida pelo SMX em solução aquosa onde demonstrou uma capacidade de detecção $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX, investigando a influência de parâmetros como pH e força iônica, os quais demonstram melhor resposta do sensor em pH 7 sob efeito de 1 e 2% de NaCl. Assim, demonstrando o potencial do MFMIP para aplicações futuras em monitoramento ambiental.

PALAVRAS CHAVES: Polímero de Impressão Molecular; Nanopartículas Magnéticas; Pontos Quânticos; Sistemas de Extração-Detecção; Sulfametoxazol.

ABSTRACT

The accumulation of antibiotic residues in the environment represents a significant environmental concern, as their use has become essential for economic and social development. Since the discovery of penicillin in 1928, the use of antibiotics, initially restricted to the treatment of infections in humans, has expanded to agriculture and food production, increasing the sources of release of these pharmaceuticals into the environment. In this context, the present work describes the development of a magnetic fluorescent biosensor based on a molecularly imprinted polymer (MFMIP), obtained from the combination of cadmium telluride quantum dots (CdTe) and superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs), for the extraction and optical detection of sulfamethoxazole (SMX) in aqueous matrices. Cadmium telluride quantum dots capped with thioglycolic acid (CdTe@TGA) and superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with tetraethyl orthosilicate (SPION@TEOS) were synthesized and extensively characterized using spectroscopic and microscopic techniques. The nanomaterials were incorporated into a molecularly imprinted polymer matrix with the aim of constructing a biosensor that combines complementary functions: the superparamagnetism required for the extraction step, the fluorescence of the quantum dots employed in the optical detection of SMX, and the high selectivity provided by the specific cavities of the molecularly imprinted polymer. Finally, the effectiveness of the biosensor in magnetic extraction and SMX-induced fluorescence quenching in aqueous solution was evaluated, demonstrating a detection capability of $1 \mu\text{g L}^{-1}$ for SMX, while investigating the influence of parameters such as pH and ionic strength, which showed the best sensor response at pH 7 under the effect of 1 and 2% NaCl. Thus, the potential of the MFMIP for future applications in environmental monitoring is demonstrated.

KEYWORDS: Molecularly Imprinted Polymer; Magnetic Nanoparticles; Quantum Dots; Extraction-Detection Systems; Sulfamethoxazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do Sulfametoxazol.	15
Figura 2 – Esquema generalizado da construção do MIP	19
Figura 3 - Alíquotas retiradas da síntese de Pontos Quânticos de CdTe@TGA.	30
Figura 4 - Espectros de emissão das alíquotas de CdTe@TGA.	31
Figura 5 - Relação entre intensidade de emissão e absorvância para fluoresceína (padrão externo) e CdTe@TGA, utilizada na determinação do rendimento quântico.	32
Figura 6 - Espectros de Infravermelho (FTIR-ATR) dos CdTe@TGA.	33
Figura 7 - Micrografia de MEV e espectro de EDS dos CdTe@TGA sintetizados.	34
Figura 8 – (a) Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (SPIONs); (b) Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @TEOS (SPIONs@TEOS).	36
Figura 9 - Micrografias de MEV e histograma de distribuição de tamanho das SPIONs sintetizadas.	37
Figura 10 - Micrografias de MEV e histograma de distribuição de tamanho das SPIONs@TEOS	38
Figura 11 – Micrografias de MEV e histograma de distribuição de tamanho dos MFMIPs sintetizados.	39
Figura 12 - Espectros de EDS obtidos para o compósito MFMIP em diferentes regiões da amostra.	40
Figura 13 - Variação do potencial zeta dos MFMIP em função do pH.	41
Figura 14 - Espectros de emissão do MFMIP na ausência e na presença de SMX (100 µg L ⁻¹).	42
Figura 15 - Variação da razão F ₀ /F do MFMIP em função da concentração de SMX (0,10–1,0 ppm), nas condições iniciais de medida.	43
Figura 16 - Espectros de emissão do MFMIP e do padrão de SMX (fluorescência intrínseca), evidenciando a sobreposição espectral entre ambos.	44
Figura 17 - Esquema do procedimento de separação magnética e ressuspensão do MFMIP antes das medidas de fluorescência, visando minimizar a contribuição da fluorescência do SMX em solução.	45
Figura 18 - Espectros de emissão do MFMIP após a separação magnética e ressuspensão em água ultrapura, na ausência e na presença de SMX.	46

Figura 19 - (a) Espectros de emissão do MFMIP após separação magnética para diferentes concentrações de SMX (1, 5 e 10 ppb); (b) Curva analítica de F_0/F em função da concentração de SMX.....	47
Figura 20 - (a) Espectro de emissão do MFMIP em pH 7 na ausência e na presença de SMX; (b) Avaliação comparativa da razão F_0/F em função do pH (2 a 12).	49
Figura 21 - Avaliação comparativa da razão F_0/F em função da concentração de NaCl (0–5%).....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantificação realizada por EDS dos elementos presentes no MFMIP.....	40
Tabela 2 - Picos de emissão obtidos através da análise de fluorescência e cálculos de razão F_0/F	47
Tabela 3 - Avaliação comparativa do efeito do NaCl nas concentrações de 0,5 a 5%. e cálculos de razão F_0/F	50

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

APTES	(3-aminopropil) trietoxissilano
ATR-FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
CYS	Cisteína
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FRET	Transferência de Energia de Ressonância de Fluorescência
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas
GSH	Glutathiona
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada a espectrometria de massas
MDSPE	Extração em fase sólida dispersiva magnética
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
MFMIIP	Polímero de Impressão Molecular Magnético Fluorescente
MIP	Polímero Molecularmente Impresso
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
MSPE	Extração em fase sólida por membrana
NMPs	Nanopartículas magnéticas
OMS	Organização Mundial da Saúde
PET	Transferência de elétrons fotoinduzida
PL	Espectroscopia de Fluorescência
PQ	Ponto Quântico
SERS	Espectroscopia Raman amplificada por superfície
SMX	Sulfametoxazol
SPE	Extração em fase sólida
SPIONs	Nanopartículas de Óxido de Ferro Superparamagnéticas
TEOS	Tetraetil ortossilicato
TGA	Ácido Tioglicólico
TMP	Trimetoprima
UA-DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ultrassom
UA-DSPME	Microextração em fase sólida dispersiva assistida por ultrassom

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 SULFAMETOXAZOL (SMX)	15
2.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE SMX	16
2.3 MATERIAIS NANOMÉTRICOS.....	17
2.3.1 Polímeros Molecularmente Impressos.....	18
2.3.2 Pontos Quânticos	20
2.3.3 Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro (SPIONs).....	21
2.3.4 Sensores Fluorescentes	22
3 OBJETIVO.....	23
3.1 OBJETIVO GERAL.....	23
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 MATERIAIS	24
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS.....	25
4.2.1 Pontos quânticos de CdTe@TGA	25
4.2.2 Nanopartículas de Fe₃O₄ (SPIONs).....	25
4.2.3 Revestimento das nanopartículas de Fe₃O₄ com TEOS (SPIONs@TEOS)	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CdTe@TGA	29
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SPIONs E SPIONs@TEOS.....	35
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO (MFMIP).....	38
5.4 TESTE DE SENSIBILIDADE DOS MFMIP PARA O SMX.....	41
5.5 ESTUDO DE TEMPO DE INTERAÇÃO	45
5.6 TESTE DE pH E FORÇA IÔNICA	48
6 EXPERIMENTOS FUTUROS.....	51

7 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

O uso acentuado de antibióticos na agropecuária tem gerado crescente preocupação ambiental e sanitária devido à sua liberação persistente no ambiente. A administração de antibióticos na produção animal é muitas vezes inevitável e, quando feita de forma inadequada, contribui para sua deposição no solo e em corpos hídricos. O descarte inadequado desses compostos ainda persiste em função das demandas do desenvolvimento global, principalmente na produção animal, em que os antibióticos são empregados de forma intensiva como suporte à geração de diferentes produtos manufaturados. Além do descarte, o acúmulo residual desses fármacos nos organismos desses animais também se torna uma preocupação vigente, uma vez que há pesquisas que relatam a identificação desses antibióticos em tecidos e fezes (ZHANG *et al.*, 2024).

Sob o viés agropecuário, os antibióticos são utilizados como ferramenta para o desenvolvimento e a eficiência dos animais visando à melhoria da produtividade de bens alimentícios, bem como empregados na forma de aditivos alimentares que reduzem perdas financeiras para os produtores. Dentre os antibióticos mais utilizados, as sulfonamidas se destacam. Nessa classe de medicamentos, o sulfametoxazol sobressai por sua eficácia antimicrobiana (CONDE-CID *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2024).

Embora amplamente utilizado em tratamentos veterinários, o residual de SMX é motivo de preocupação em função de diferentes fatores, tais como reações alérgicas, desenvolvimento de patógenos resistentes, teratogenicidade e carcinogenicidade. Além disso, no meio ambiente, esse fármaco apresenta baixa biodegradabilidade e torna-se passível de sofrer diversas reações químicas (HAN *et al.*, 2022). Estima-se que o consumo de antibióticos gire em torno de $63,1 \pm 1,5$ toneladas, sendo essa quantidade aplicada em animais em volume aproximadamente duas vezes maior que em humanos. Calcula-se que cerca de 80% dos animais presentes na produção alimentícia estejam sendo tratados com esses compostos neste momento (ARSÈNE *et al.*, 2022).

A fim de diminuir esse acúmulo, empresas do setor farmacêutico e alimentício monitoram a presença de resíduos de antibióticos para avaliar seu impacto nos ambientes inseridos. Essa detecção ocorre geralmente por meio de técnicas cromatográficas, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa (GC). Embora sejam extremamente sensíveis e possuam boa reprodutibilidade, esses métodos apresentam desvantagens, como o alto custo laboratorial, o pré-tratamento de amostras e o treinamento requerido, limitando sua aplicação (EISSA *et al.*, 2024).

Devido à presença de SMX em níveis traço em amostras complexas com diversos interferentes, a preparação da amostra e a pré-concentração do analito são etapas críticas para a análise. Nesse contexto, a extração em fase sólida (SPE) destaca-se como abordagem significativa. Embora amplamente utilizada na preparação de amostras, a SPE convencional apresenta limitações. As fases sólidas comerciais são pouco seletivas, e o formato em cartuchos dos dispositivos pode resultar em entupimentos e formação de caminhos preferenciais, afetando a recuperação do analito (LIU *et al.*, 2022).

Assim, observa-se um crescimento nos estudos sobre materiais seletivos para purificação de amostras complexas, destacando-se o emprego de polímeros de impressão molecular (MIPs, *molecularly imprinted polymers*) e a extração em fase sólida dispersiva magnética (MDSPE, *magnetic dispersive solid phase extraction*). Os MIPs são polímeros sintéticos moldados tridimensionalmente à molécula de interesse, criando cavidades impressas específicas que permitem uma extração seletiva (HE *et al.*, 2019; ŚCIGALSKI; KOSOBUCKI, 2020).

Esses materiais podem incluir sondas fluorescentes para gerar sinais por espectroscopia de fluorescência, nanopartículas magnéticas (NMPs) para aplicação em MDSPE e superfícies modificadas para aprimorar o reconhecimento molecular em meios aquosos. Estudos recentes indicam que a incorporação de pontos quânticos (PQs) nas estruturas poliméricas torna os MIPs candidatos promissores como sensores seletivos para determinação direta de diferentes substâncias por espectroscopia de fluorescência. A detecção de analitos por espectroscopia de fluorescência destaca-se pela abordagem simples, boa sensibilidade e seletividade, resposta rápida, custo relativamente baixo e capacidade de detecção em tempo real (KONG *et al.*, 2015).

Diante das limitações dos métodos analíticos convencionais para detecção de fármacos como o SMX, a busca por técnicas mais acessíveis, sensíveis e sustentáveis torna-se urgente. Nesse contexto, a aplicação de nanomateriais, especialmente sensores magnéticos fluorescentes baseados em polímeros molecularmente impressos conjugados com pontos quânticos e nanopartículas magnéticas, configura-se como uma alternativa promissora. Tais avanços tecnológicos contribuem significativamente para o monitoramento eficaz desses contaminantes, aliando sensibilidade analítica, seletividade e viabilidade ambiental, sendo fundamentais para mitigar os impactos causados por resíduos de antibióticos e garantir maior segurança ambiental e alimentar. Sob esse viés, esse trabalho tem como o objetivo de desenvolver um biossensor magnético-fluorescente capaz de detectar e quantificar o SMX em matrizes aquosas.

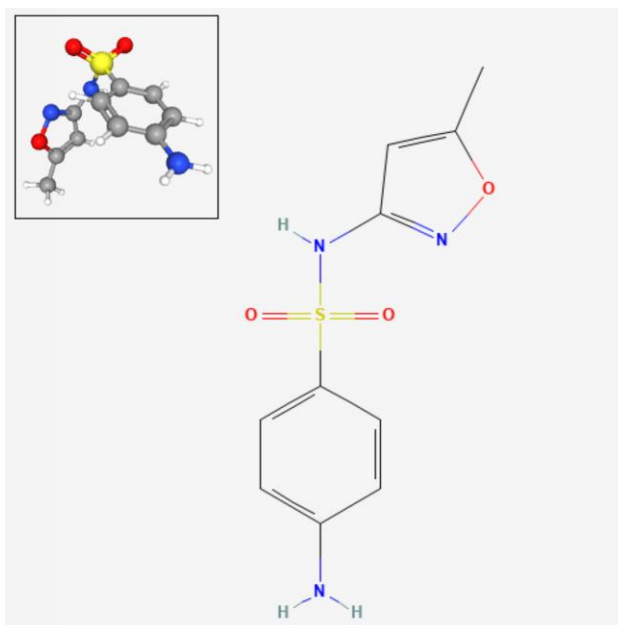
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, serão abordados os fundamentos teóricos e os métodos de caracterização utilizados neste trabalho. Serão enfatizados os princípios dos materiais nanométricos, com foco em suas propriedades ópticas e magnéticas, bem como os conceitos relacionados às técnicas de caracterização empregadas.

2.1 SULFAMETOXAZOL (SMX)

O sulfametoxazol (SMX), representado na figura 1, é um antibiótico sulfonamídico sintético amplamente empregado nos setores agropecuário e médico. É utilizado no tratamento de infecções do trato urinário e intestinal em animais, bem como de infecções respiratórias em humanos, devido à sua elevada eficácia contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Seu amplo uso acarreta crescente preocupação ambiental, pois seu acúmulo no meio ambiente favorece o surgimento de cepas bacterianas resistentes a antibióticos (ANDINO-ENRÍQUEZ *et al.*, 2025; FRIGOLI *et al.*, 2025).

Figura 1 – Estrutura química do Sulfametoxazol.



Fonte: PubChem (2025).

O SMX demonstra efetividade contra diversas bactérias, como *Escherichia coli*, *Haemophilus influenzae* e *Staphylococcus aureus*, sendo comumente administrado em

associação com a trimetoprima (TMP) (IQBAL; KHAN; LOOTHER, 2010). Esta combinação entre SMX e TMP garante uma ação antimicrobiana sinérgica amplamente utilizada para tratar essa variedade de infecções bacterianas e certos tipos de infecções fúngicas (MINATO *et al.*, 2018). Estima-se que a utilização de antibióticos na medicina veterinária supere em até duas vezes o uso humano, o que contribui para sua acumulação ambiental e para potenciais impactos toxicológicos sobre ecossistemas e seres humanos (ARSÈNE *et al.*, 2022). A Organização Mundial da Saúde (OMS) considera a resistência antimicrobiana uma ameaça à saúde mundial, estimando que, até 2050, esse problema possa causar cerca de 10 milhões de mortes e um prejuízo econômico da ordem de 100 trilhões de dólares (ANVISA, 2019).

Diante disso, o SMX é comumente encontrado no meio ambiente e em alimentos de origem animal. A remoção desse composto das águas potáveis por métodos convencionais tem se mostrado pouco eficaz, constituindo-se em um perigo iminente para a saúde pública, dada sua tendência de se acumular no organismo humano. Nesse sentido, a OMS conduz iniciativas de conscientização com o objetivo de disseminar informações sobre os impactos sociais, econômicos e ambientais decorrentes do uso e descarte indiscriminado desses antibióticos, considerando seu papel na evolução da resistência antimicrobiana (GOUS, 2022).

Em suma, o desenvolvimento de métodos para a determinação de resíduos presentes em produtos e alimentos de origem animal, como carnes, leite e ovos, é imprescindível. Dessa forma, destaca-se a criação de dispositivos analíticos sensíveis e altamente seletivos, capazes de realizar a extração e detecção do analito de forma rápida, constituindo uma alternativa mais vantajosa em comparação com métodos custosos, demorados e com elevado requerimento de capacitação técnica.

2.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE SMX

O SMX possui diversos métodos de determinação e quantificação, sendo um dos principais a cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS). Além dessas, destaca-se também o uso da espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS – *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) (FRIGOLI *et al.*, 2025; KURÇ; TÜRKMEN, 2022). Contudo, embora essas técnicas apresentem elevada sensibilidade e especificidade, o analito normalmente é encontrado em baixas concentrações, de modo que etapas de pré-concentração se tornam necessárias.

Para isso, diferentes estratégias de preparo de amostra são empregadas para viabilizar a detecção do SMX, sobretudo quando se trata de matrizes complexas. Em matrizes como água,

sangue e alimentos, a extração em fase sólida por membrana (MSPE – *Membrane Solid-Phase Extraction*) é amplamente utilizada devido à sua alta eficiência de pré-concentração e capacidade de detecção (LI *et al.*, 2020). Métodos alternativos também têm sido propostos, como diferentes abordagens de microextração, a exemplo da microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ultrassom (UA-DLLME) e da microextração em fase sólida dispersiva assistida por ultrassom (UA-DSPME), que têm sido aplicadas com sucesso à detecção de SMX em amostras biológicas e em água (AMIN *et al.*, 2023). Outro exemplo é o procedimento descrito por Van Hoi *et al.* (2021), que emprega extração em fase sólida (SPE) de troca catiônica em modo misto (MMCX – *Mixed-Mode Cation-Exchange*), técnica baseada na preparação de amostras que combina interações de fase reversa (hidrofóbicas) e forte troca catiônica (iônicas) para isolar e purificar compostos provenientes de matrizes complexas.

Essas etapas de pré-concentração viabilizam a detecção de concentrações diminutas de SMX, com limites de detecção variando de $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$ a $800 \mu\text{g L}^{-1}$ (AMIN *et al.*, 2023; VAN HOI *et al.*, 2021). Por outro lado, esses métodos apresentam algumas limitações, como o alto custo associado ao uso de equipamentos sofisticados, a necessidade de treinamento especializado, o tempo de análise relativamente longo e o emprego frequente de volumes significativos de solventes orgânicos. Diante disso, a construção de um nanocompósito com capacidade seletiva, aliado a propriedades magnéticas e fluorescentes, surge como uma alternativa mais econômica e de utilização mais simples quando comparada aos métodos analíticos convencionais.

2.3 MATERIAIS NANOMÉTRICOS

A crescente demanda por materiais mais eficientes, versáteis e sustentáveis tem impulsionado a busca e o desenvolvimento de novos componentes. Nesse cenário, os nanomateriais ganham destaque devido às suas propriedades únicas, ópticas, físicas e magnéticas, que estão diretamente relacionadas à sua escala nanométrica. Tais propriedades diferenciam-se significativamente daquelas observadas em materiais macroscópicos, em razão dos efeitos associados ao fenômeno de área-superfície (KIIO; PARK, 2021).

Em um estudo publicado por Sharma e Singh (2024), os autores destacam que as propriedades dos nanomateriais dependem diretamente de sua forma e tamanho, fenômeno inexistente em materiais macroscópicos. Essa característica está relacionada à elevada razão área-volume, que confere maior reatividade e sensibilidade às partículas. Além disso, diferentes formas geométricas resultam em variações significativas nas propriedades superficiais

(ALVARENGA *et al.*, 2023). Dessa maneira, a ampla área superficial dos nanomateriais influencia tanto suas propriedades intrínsecas quanto suas interações com outros sistemas (GIDWANI *et al.*, 2021).

Os pontos quânticos (PQs) constituem um exemplo claro dessa dependência de tamanho e forma, uma vez que suas dimensões influenciam diretamente suas propriedades ópticas, como absorvância e fotoluminescência (AGARWAL; RAI; MONDAL, 2023). A partir disso, diferentes tipos de PQs têm sido sintetizados com finalidades diversas, especialmente devido às suas propriedades únicas dentre elas, a aplicabilidade na construção de biossensores (DÍAZ-ÁLVAREZ; MARTÍN-ESTEBAN, 2021; GARCÍA DE ARQUER *et al.*, 2021).

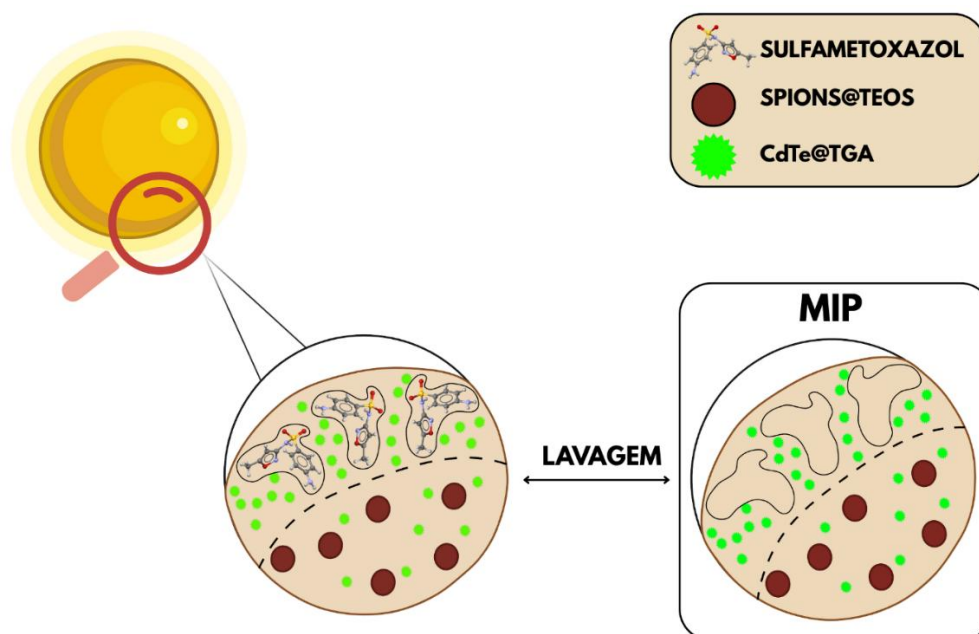
Sensores fluorescentes baseados em polímeros molecularmente impressos acoplados a pontos quânticos e nanopartículas superparamagnéticas têm recebido crescente atenção devido aos seus baixos limites de detecção e configuração experimental simples. Embora os pontos quânticos, isoladamente, apresentem baixa seletividade, sua superfície pode ser modificada para promover o enriquecimento seletivo, tornando-os específicos para o alvo desejado. Com esse propósito, os MIPs apresentam-se como fortes candidatos a atuar como modificadores de superfície, devido à sua elevada seletividade (GOUS, 2022). Além disso, a presença de nanopartículas de ferro superparamagnéticas confere ao sensor capacidade de extração, decorrente de suas propriedades magnéticas (FELICIANO *et al.*, 2025).

2.3.1 Polímeros Molecularmente Impressos

Observa-se um crescente interesse na análise seletiva de moléculas orgânicas, o que permite reduzir ou até eliminar interferentes. Consequentemente, diversas pesquisas vêm investigando o reconhecimento molecular durante a extração de compostos em amostras complexas. Dessa forma, o uso de polímeros de impressão molecular em análises químicas que demandam elevada seletividade tem se expandido significativamente (NAZIM; LUSINA; CEGŁOWSKI, 2023). Durante a síntese dos MIPs, os sítios de reconhecimento são obtidos pela orientação dos monômeros funcionais ao redor da molécula molde, formando complexos por meio de interações entre eles. Esses complexos são estabilizados por reações de entrecruzamento entre os monômeros. A remoção subsequente da molécula molde da matriz polimérica gera cavidades (sítios de reconhecimento) com afinidade pelo analito. Essa alta seletividade confere aos MIPs elevado potencial de aplicação como sensores químicos ou bioquímicos na análise de moléculas em matrizes complexas (LU *et al.*, 2020).

A Figura 2 apresenta um esquema generalizado da etapa de síntese, destacando a formação dos complexos entre monômeros funcionais e a molécula molde, o processo de polimerização e entrecruzamento e, por fim, a geração das cavidades de reconhecimento após a remoção do template.

Figura 2 – Esquema generalizado da construção do MIP



Fonte: Acervo do autor (2025)

Embora os MIPs cumpram adequadamente seu propósito, apresentam limitações em sua aplicação quando utilizados na forma como foram originalmente concebidos. A primeira limitação é a baixa área superficial do polímero em relação ao seu volume, o que compromete a interação da matriz com as amostras. A segunda está relacionada à ausência de capacidade de transdução e geração de sinal analítico correlacionado à presença da molécula alvo. Consequentemente, a detecção e a quantificação do analito exigem sua remoção da matriz e o uso de técnicas analíticas caras e de difícil operação, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (DI GIULIO *et al.*, 2025; SHARMA *et al.*, 2013).

Para superar essas limitações, novas estratégias de síntese, assim como a incorporação de elementos adicionais à rede polimérica, vêm sendo amplamente estudadas e aplicadas. Uma dessas estratégias é a obtenção de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, denominados compósitos. Quando esses materiais híbridos são sintetizados em escala nanométrica, o produto resultante é denominado nanocompósito. Nanocompósitos baseados em MIPs apresentam

propriedades físicas e químicas singulares, determinadas pelos materiais selecionados. Essas propriedades incluem características ópticas, térmicas e magnéticas, além de elevada área superficial, o que viabiliza sua aplicação como sensores (ORBAY *et al.*, 2022).

2.3.2 Pontos Quânticos

Conhecidos como nanocristais semicondutores luminescentes, os PQs apresentam uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas singulares. Assim como outros nanomateriais, esses sistemas se destacam por apresentarem propriedades singulares, como elevada fotoestabilidade, amplo deslocamento de Stokes, associado ao seu extenso espectro de absorção, e picos de emissão de fluorescência estreitos e simétricos (MARTINS *et al.*, 2024). Esse deslocamento corresponde à diferença entre os comprimentos de onda de absorção e de emissão, resultante da excitação da molécula por uma fonte de luz específica, sendo um fenômeno que se torna ainda mais pronunciado devido à influência do tamanho dos pontos quânticos (PQ), o qual permite o deslocamento das bandas de absorção e emissão (CHEN *et al.*, 2023).

Em função de sua fotoluminescência ajustável conforme o tamanho e a composição, os pontos quânticos têm ganhado destaque em aplicações de optoeletrônica, detecção e armazenamento de energia (DÍAZ-ÁLVAREZ; MARTÍN-ESTEBAN, 2021). Para fins analíticos, os PQs podem ter sua superfície funcionalizada, de modo a aprimorar o desempenho, aumentando a seletividade e a sensibilidade na determinação de analitos em matrizes complexas (DING *et al.*, 2022).

Considerando a baixa seletividade intrínseca dos PQs, o uso desses nanocristais como sensores exige o refinamento de sua superfície. Essa etapa, denominada funcionalização, baseia-se na conjugação ou modificação de moléculas químicas ligadas à superfície do material, possibilitando a integração dos nanocompostos fluorescentes às matrizes de interesse e aumentando, assim, sua seletividade (LESLIAK *et al.*, 2019).

Por se tratar de compostos na ordem de nanômetros (10^{-9} m), os PQs apresentam propriedades distintas das observadas em materiais macroscópicos devido ao fenômeno de confinamento quântico. Dessa forma, suas características tornam-se fortemente dependentes do tamanho, à medida que os PQs se tornam menores, o confinamento quântico aumenta, ampliando a energia da banda proibida e promovendo um deslocamento para o azul (blue shift) nos espectros de absorção e emissão. O confinamento quântico ocorre quando a partícula se torna igual ou menor ao raio de Bohr revelando o confinamento espacial de pares elétron-buraco

onde os níveis de energia eletrônica são discretos (RAMALINGAM; KATHIRGAMANATHAN, 2020). Além disso, esses compostos são influenciados não apenas por sua dimensão, mas também por fatores como composição química, estrutura cristalina e presença de defeitos ou impurezas (GIDWANI *et al.*, 2021).

Os pontos quânticos são constituídos por um núcleo (core) de um semicondutor com gap de energia (E_g) para a banda de condução e por uma casca (shell) de outro semicondutor com gap de energia (E_g') maior que E_g (GIDWANI *et al.*, 2021). Eles são comumente formados por elementos como cádmio (Cd), selênio (Se) e óxido de zinco (ZnO). Assim, os PQs podem ser sintetizados a partir de diferentes compostos, dependendo do objetivo de aplicação. A ampla variedade de materiais que podem compor o núcleo e/ou a casca determina o tipo de fluorescência e as demais propriedades que um ponto quântico pode apresentar (DING *et al.*, 2022).

Entre os diferentes tipos de pontos quânticos estudados, destacam-se os de telureto de cádmio (CdTe). Em sua síntese, utilizam-se frequentemente como ligantes de superfície compostos contendo grupos tióis, como o ácido tioglicólico (TGA), o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), a glutathiona (GSH) e a cisteína (CYS). Esses ligantes proporcionam maior estabilidade aos pontos quânticos em meio aquoso, prevenindo a agregação e permitindo a introdução de grupos funcionais, como aminas ou carboxilas, que favorecem interações eletrostáticas ou covalentes com outras moléculas ou superfícies (LIU *et al.*, 2018; VALE *et al.*, 2019).

O comportamento elétrico dos nanocristais em solução é diretamente influenciado pela carga superficial, que determina sua mobilidade eletroforética, capacidade de dispersão e adsorção de íons e/ou moléculas orgânicas. Alterações na carga superficial resultam em mudanças na solubilidade dos pontos quânticos, contribuindo para o aumento ou a diminuição da luminescência. Entretanto, uma limitação relevante desses nanocristais é sua tendência a estabelecer ligações não específicas e interações pouco seletivas. Nesse contexto, integrar as propriedades seletivas dos MIPs às propriedades ópticas dos CdTe@TGA, visando ampliar o sinal de reconhecimento molecular e promover sua transdução, configura uma estratégia promissora (AL-MASKARI *et al.*, 2023; PU *et al.*, 2020).

2.3.3 Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro (SPIONs)

Compostas, em geral, por óxidos de ferro superparamagnéticos, essas nanopartículas apresentam propriedades magnéticas interessantes, associadas à sua baixa toxicidade, ao baixo

custo de obtenção e à estabilidade química. Destacam-se, em especial, aquelas formadas por magnetita (Fe_3O_4), que exibem momento magnético suficientemente elevado para aplicações tecnológicas e analíticas (CAVALCANTI, 2020). As nanopartículas de magnetita apresentam o fenômeno de superparamagnetismo, caracterizado por alta magnetização quando submetidas a um campo magnético externo e pela ausência praticamente total de magnetização remanente após a remoção desse campo, tornando-as materiais particularmente valiosos para aplicações biomédicas e tecnológicas (SABUR; GAFUR, 2024).

Quando incorporadas a sistemas poliméricos, como os MIPs, as nanopartículas de óxido de ferro mantêm suas propriedades magnéticas graças às finas camadas que compõem a estrutura core-shell do compósito, além de apresentarem maior estabilidade coloidal e menor tendência à agregação. Esse comportamento é particularmente importante, pois a ancoragem dessas nanopartículas a matrizes molecularmente impressas viabiliza o uso da extração em fase sólida dispersiva magnética (MDSPE) nos processos de pré-concentração e separação do analito (LÓPEZ *et al.*, 2023). Assim, sua aplicação em sensores fluorescentes baseados em pontos quânticos e polímeros molecularmente impressos torna-se ainda mais relevante, uma vez que as SPIONs desempenham simultaneamente o papel de fase magnética de extração e de suporte para o sensor, permitindo a separação rápida do compósito da matriz líquida e sua subsequente reutilização com mínima perda de desempenho e sem agregação significativa das partículas (ZHANG *et al.*, 2021).

A combinação entre esses materiais confere ao compósito resultante características ideais para o desenvolvimento de sensores inteligentes, especialmente os fluorescentes baseados em pontos quânticos, que se beneficiam da facilidade de separação magnética, da pré-concentração do analito e da possibilidade de reutilização sucessiva do material sem perdas significativas de eficiência. Dessa forma, o uso de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro em compósitos MIP/PQ configura uma estratégia promissora para o avanço de tecnologias voltadas à detecção seletiva, ao monitoramento ambiental de micropoluentes e a diferentes aplicações biomédicas.

2.3.4 Sensores Fluorescentes

Diversas estratégias analíticas têm sido desenvolvidas com o objetivo de oferecer métodos mais eficientes, rápidos, sensíveis e economicamente viáveis. Nesse contexto, os sensores químicos surgem como uma alternativa promissora, pois apresentam propriedades desejáveis, como alta eficiência, fácil descarte, baixo consumo de amostra e capacidade de

analisar amostras reais sem a necessidade de pré-tratamento. Essas características tornam os sensores químicos um método preferencial para a análise de uma ampla variedade de amostras, abrangendo diferentes matrizes complexas (FAKAYODE *et al.*, 2024).

Os quimiossensores fluorescentes normalmente têm como base moléculas fluorescentes, nanopartículas e nanoclusters, como, por exemplo, os pontos quânticos. Quando são compostos essencialmente por pontos quânticos, esses sensores tendem a apresentar baixa seletividade, uma vez que essa propriedade está diretamente relacionada à natureza química e ao grau de funcionalização da superfície dos nanocristais (LI *et al.*, 2019). Nesse cenário, os MIPs emergem como uma estratégia eficaz para superar essa limitação, fornecendo elementos de reconhecimento molecular específicos que podem ser integrados aos PQs (DÍAZ-ÁLVAREZ; MARTÍN-ESTEBAN, 2021).

Os polímeros molecularmente impressos, quando acoplados a pontos quânticos, são capazes de modular sua emissão de fluorescência, pois o MIP passa a atuar como uma “casca” seletiva ao redor do nanocristal (MORTARI *et al.*, 2023). Essa modulação pode manifestar-se por meio de efeito de quenching, caracterizado pela supressão da fluorescência do fluoróforo na presença de um quencher ou pelo efeito de transferência de energia de ressonância de fluorescência (FRET), este por sua vez caracterizado pelo aumento de intensidade de fluorescência entre o analito ligado e o ponto quântico. Além disso, a presença do MIP contribui para o aumento da seletividade dos PQs frente a matrizes aquosas complexas, pois o acesso às proximidades da superfície emissora passa a ser controlado pelas cavidades de reconhecimento do polímero.

Dessa forma, a integração entre pontos quânticos e polímeros molecularmente impressos apresenta-se como uma abordagem promissora para o desenvolvimento de sensores fluorescentes mais seletivos e eficientes. Essa combinação permite unir a alta sensibilidade óptica dos pontos quânticos ao reconhecimento molecular preciso proporcionado pelos MIPs, resultando em dispositivos analíticos mais confiáveis, com melhor relação sinal-ruído e elevado potencial de aplicação em matrizes complexas, como amostras ambientais e de interesse alimentício.

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, sintetizar e caracterizar um sensor magnético fluorescente baseado em polímero molecularmente impresso (MFMIP) e avaliar sua aplicação na extração magnética e determinação de sulfametoxazol em amostras aquosas por espectrofluorimetria.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar pontos quânticos de CdTe@TGA estáveis e com boa eficiência quântica, garantindo o controle da forma e do tamanho;
- II. Sintetizar nanopartículas de ferro superparamagnéticas estáveis garantindo o controle da forma e do tamanho;
- III. Caracterizar amplamente, por diferentes técnicas espectroscópicas e de microscopia eletrônica, os nanomateriais sintetizados de forma a determinar sua morfologia e propriedades de superfície;
- IV. Construir o compósito magnético fluorescente baseado em polímero molecularmente impresso (MFMIP) por polimerização *sol-gel* na presença do analito-alvo (SMX);
- V. Realizar estudos de interação entre o MFMIP e o SMX por técnicas espectroscópicas de fluorescência, avaliando a influência de parâmetros como pH, força iônica, tempo de contato e concentração do analito;
- VI. Avaliar o desempenho analítico do sensor magnético fluorescente desenvolvido na determinação de SMX em amostras aquosas, determinando figuras de mérito como faixa linear de resposta, limite de detecção, sensibilidade, seletividade e possibilidade de reutilização do compósito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais empregados, os procedimentos de síntese dos nanocompósitos e os métodos de caracterização utilizados no desenvolvimento do sensor magnético fluorescente.

4.1 MATERIAIS

Foram utilizados sulfametoxazol (SMX), cloreto de cádmio anidro (CdCl_2), telurito de sódio (Na_2TeO_3), borohidreto de sódio (NaBH_4), ácido tioglicólico (TGA), sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), cloreto de sódio (NaCl), isopropanol, metanol, tetraetilortossilicato (TEOS), (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES), solução de hidróxido de amônio (NH_4OH), tampão fosfato e água ultrapura. Todos os reagentes foram obtidos da Sigma Aldrich® com grau analítico e utilizados sem purificação adicional, e a água ultrapura foi obtida em sistema de purificação adequado para uso em procedimentos espectroscópicos.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS.

4.2.1 Pontos quânticos de CdTe@TGA

A síntese dos pontos quânticos de telurito de cádmio (CdTe@TGA) foi realizada pelo método *one-pot* em meio aquoso. Inicialmente, dissolveram-se 73,00 mg de cloreto de cádmio anidro (CdCl_2) em 80 mL de água ultrapura, juntamente com 42,00 μL do ligante de superfície ácido tioglicólico (TGA). Em seguida, ajustou-se o pH da solução para aproximadamente 10 utilizando solução de hidróxido de sódio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente, adicionaram-se 4,4 mg de telurito de sódio (Na_2TeO_3) e, logo depois, 3,50 mg de borohidreto de sódio (NaBH_4), garantindo a completa dissolução dos sais. A mistura resultante foi transferida para um balão de três vias, submerso em banho de glicerina e mantido a $98 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 2 horas. Ao término da reação, a solução foi purificada com acetona e submetida à centrifugação a 3200 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e o material obtido, por fim, seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Os PQs sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Fluorescência (PL) e infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR) com modo de refletância total atenuada.

4.2.2 Nanopartículas de Fe_3O_4 (SPIONs)

A síntese das nanopartículas foi realizada pelo método de coprecipitação química, utilizando-se uma metodologia adaptada de Cavalcanti (2020). Inicialmente, são preparadas duas soluções precursoras sendo a primeira envolvendo a dissolução de 6,95 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em um balão de 100 mL, e a segunda refere-se à

dissolução de 13,51 g de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) também preparada em um balão de 100 mL. Em seguida, as soluções precursoras foram transferidas para um balão de fundo redondo de três bocas (500 mL), mantido sob agitação constante de aproximadamente 500 rpm e sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). A partir disso, foi iniciada a adição lenta e controlada de aproximadamente 60 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10 mol L^{-1} . Esta adição foi realizada via gotejamento utilizando-se uma bomba peristáltica, com uma vazão de 0,200 mL min^{-1} , estendendo-se até o término completo da reação.

Após a conclusão da etapa de síntese, a suspensão resultante foi submetida à aplicação de um campo magnético externo que possibilita a separação do material e sobrenadante para passar por ciclos de lavagem do material isolado por meio de água deionizada até que sobrenadante atinja pH neutro. Por fim, as nanopartículas purificadas foram submetidas à secagem em estufa a uma temperatura controlada de 60 °C por um período de 24 horas. A caracterização do material sintetizado foi realizada pelas seguintes técnicas: Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR) com modo de refletância total atenuada e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).

4.2.3 Revestimento das nanopartículas de Fe_3O_4 com TEOS (SPIONs@TEOS)

O revestimento das nanopartículas com TEOS foi realizado nas seguintes condições: em um balão volumétrico de 50,00 mL, adicionaram-se 42,00 mL de isopropanol e completou-se o volume com água até o menisco, obtendo-se uma solução na proporção 5:1 (isopropanol:água). Em seguida, foram dispersos 300,00 mg de SPIONs nessa solução, que foi submetida a banho de ultrassom por 20 minutos. Após esse período, esta solução foi transferida para um balão de três vias e adicionaram-se 5,00 mL de hidróxido de amônio (NH_3OH) e 2,00 mL de TEOS. A mistura foi mantida sob agitação mecânica em temperatura ambiente, por 18 horas. Por fim, a solução foi lavada com água destilada e o material obtido seco em estufa a 60 °C por 24 horas (FELICIANO *et al.*, 2025).

4.2.4 Preparo e caracterização dos compósitos (MFMIP e MFNIP)

Os compósitos foram sintetizados conforme descrito por Gous (2022). Para a construção do sensor magnético fluorescente (MFMIP), inicialmente 50,00 mg de SMX foram solubilizados em uma mistura de 10,00 mL de água e 12,00 mL de metanol, sob agitação magnética por aproximadamente 1 hora. Em seguida, adicionaram-se 374,00 μL de APTES,

mantendo a agitação por mais 1 hora. Após esse período, 1,00 mg dos CdTe@TGA sintetizados foram dissolvidos em 10,00 mL de água, posteriormente, incorporado à solução contendo SMX, permanecendo sob agitação magnética por mais 30 minutos. Paralelamente, 240,00 mg de SPIONs@TEOS foram dispersos em 10,00 mL de água e submetidos à agitação ultrassônica por 30 minutos. Por fim, as duas soluções foram transferidas para um balão de três vias (100 mL), onde se adicionaram 24,60 µL de NH₄OH e 1,430 mL de TEOS.

A síntese foi concluída após 22 horas de agitação mecânica à temperatura ambiente. Após a conclusão da síntese, realizou-se o protocolo de lavagem com metanol ácido acético sob as proporções 9:1 em banho ultrassônico, até a remoção completa do *template*. A remoção foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis. Foi realizado o mesmo processo de síntese para a obtenção do MFNip, na ausência da molécula *template*.

4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Primeiramente, foi preparada uma suspensão de MFMIP na concentração de 9,30 mg mL⁻¹ previamente calculada (FELICIANO *et al.*, 2025). Em seguida, foram pipetados 50,00 µL dessa suspensão em uma cubeta de quartzo de quatro faces polidas. Em seguida, foram adicionados 1,500 mL de soluções de SMX nas concentrações de 1 ppb, 5 ppb e 10 ppb, separadamente. Para cada concentração de SMX, as análises foram realizadas em um espectrofluorímetro Varian (Cary Eclipse, Austrália), localizado no Laboratório de Bioquímica da Unifal-MG. O espectro de fluorescência foi obtido no intervalo de 600–750 nm, com comprimento de onda de excitação de 320 nm e fenda de 5 nm. As medições do branco foram realizadas seguindo o mesmo procedimento, utilizando água ultrapura em vez da solução padrão de SMX.

4.4 ESTUDO DE TEMPO DE INTERAÇÃO

O estudo de tempo de interação foi conduzido expondo o MFMIP a uma solução de SMX de 100 ppb. Para isso, em uma cubeta de quartzo quatro partes polidas, foram adicionados 50,00 µL do composto (9,30 mg mL⁻¹) e 1,500 mL da solução padrão de SMX na concentração de 100 ppb. As suspensões permaneceram estacionárias durante o ensaio e o sinal de fluorescência foi monitorado nos intervalos de 0, 10, 20, 30 minutos e 2h30 minutos, com as mesmas condições de análises descritas no tópico 4.2. Para cada tempo avaliado, a fluorescência das amostras em branco também foi monitorada.

4.5 TESTE DE pH

Para avaliar a influência do pH da amostra na determinação do SMX, 50,00 μL da suspensão de MFMIP, na concentração de 9,30 mg mL^{-1} , foram adicionados em uma cubeta de quartzo com quatro fases polidas contendo 1,50 mL de solução aquosa de padrão de SMX na concentração de 100 ppb no intervalo de pH de 2 a 12, separadamente. Foram utilizadas soluções de NaOH ou HCl na concentração de 0,1 mol/L para ajustar os valores de pHs. É importante ressaltar que para cada pH testado foram feitas medições em branco seguindo o mesmo procedimento.

4.6 TESTE DE FORÇA IÔNICA

Para avaliar a influência da força iônica no sistema, soluções de NaCl nas concentrações de 0,5; 1; 2; 3 e 5% foram preparadas em balões volumétricos de 25 mL, com ajuste prévio do pH. Em seguida, com cada solução de NaCl foram preparadas soluções padrões de SMX na concentração de 100 ppb. Após, 50 μL da suspensão de MFMIP, na concentração de 9,30 mg mL^{-1} , foram adicionados em uma cubeta de quartzo com quatro fases polidas contendo 1,50 mL da solução aquosa de padrão de SMX, separadamente. Todas as análises foram realizadas com as mesmas condições descritas no tópico 4.3. Para cada valor de força iônica avaliada, a fluorescência das amostras em branco também foi monitorada.

4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta subseção são apresentadas as técnicas de caracterização aplicadas aos nanomateriais e aos compósitos MFMIP/MFNIP sintetizados.

4.7.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As caracterizações realizadas por espectroscopia no infravermelho (IR) foram realizadas no modo de refletância total atenuada (ATR) para os materiais CdTe@TGA, SPIONs e SPIONs@TEOS, MFMIP. A faixa monitorada partiu de 4000 a 400 cm^{-1} com a totalidade de 64 scans, por fim as análises foram realizadas no equipamento IR System Shimadzu® localizado no Núcleo de Controle de Qualidade (NCQ), Unifal-MG.

4.7.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas e de tamanho foram realizadas pelo equipamento Microscópio Eletrônico TESCAN MIRA 4 LMU com emissor Schottky (30 kV, 1,2 nm resolução) pelo Centro de Microscopia da UNIFAL – MG para os materiais CdTe@TGA, SPIONs e SPIONs@TEOS, MFMIP. As análises foram operadas pela faixa de 5 a 30 keV.

4.7.3 Potencial Zeta

Para as análises de potencial zeta para o MFMIP, foram preparadas suspensões de 1 mg mL⁻¹ em tampão fosfato (0,020 mol L⁻¹), variando o pH de 2 a 10. NaOH (0,1 mol L⁻¹) ou HCl (0,1 mol L⁻¹) foram utilizados para ajustar os valores de pH. A suspensão foi levada ao ultrassom por 15 minutos. 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).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese e caracterização dos nanomateriais (CdTe@TGA, SPIONs e SPIONs@TEOS), na preparação do compósito magnético fluorescente (MFMIP) e na avaliação do desempenho analítico do sensor desenvolvido, incluindo estudos de sensibilidade, tempo de interação, influência do pH e da força iônica, com ênfase na correlação entre as propriedades físico-químicas dos materiais e o comportamento analítico observado.

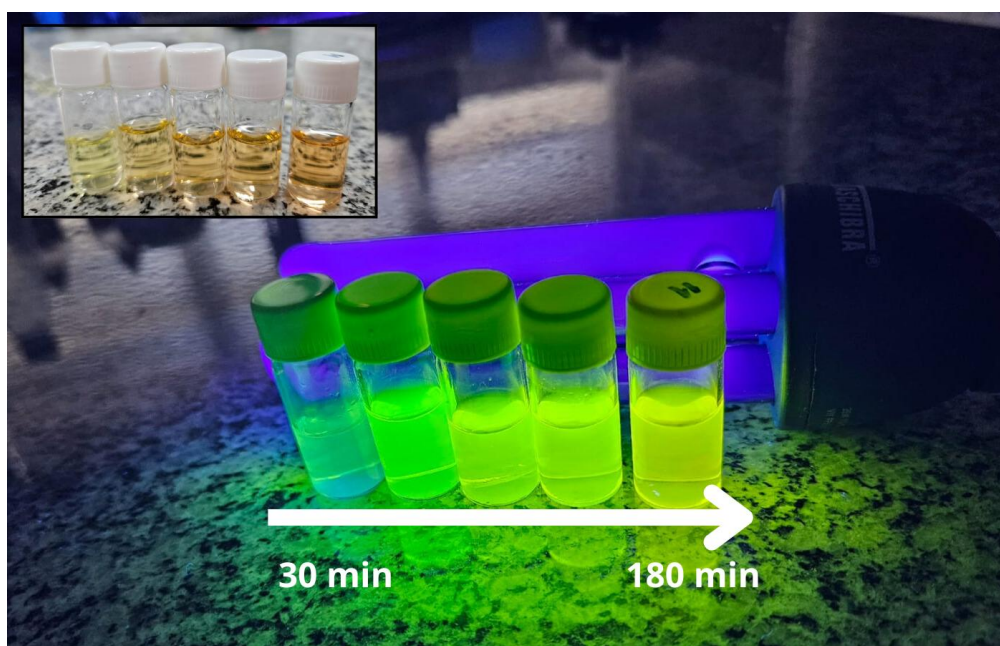
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CdTe@TGA

A síntese dos pontos quânticos de telureto de cádmio recobertos com ácido tioglicólico (CdTe@TGA), descrita na Seção 4.2.1, foi realizada com sucesso, resultando em um material com as propriedades fluorescentes necessárias para sua aplicação como transdutor óptico no sensor. As propriedades ópticas foram confirmadas por espectroscopia UV-Vis e fluorescência, apresentando emissão na região verde do espectro, com banda de emissão centrada em aproximadamente 540 nm sob excitação a 320 nm (Figura 3), comportamento típico de pontos

quânticos de CdTe de tamanho nanométrico controlado. O ácido tioglicólico foi utilizado como agente estabilizante por formar ligações covalentes com os íons Cd^{2+} por meio de seu grupo tiol. Essas ligações promovem a passivação da superfície, reduzem estados defeituosos não radiativos, aumentam a estabilidade coloidal dos nanocristais em meio aquoso e contribuem para a intensificação da fluorescência (MARTINS *et al.*, 2024).

A estabilidade desses nanocristais é fundamental, uma vez que suas propriedades ópticas de interesse são intrinsecamente dependentes da escala nanométrica e do grau de dispersão das partículas. A aglomeração leva ao aumento do tamanho efetivo, à perda do confinamento quântico e à diminuição da intensidade de emissão. Nesse contexto, o uso de agentes estabilizantes como o TGA reduz a energia superficial dos pontos quânticos, favorece a repulsão eletrostática entre as partículas e impede sua aglomeração, preservando assim o regime de confinamento quântico e a eficiência fotoluminescente.

Figura 3 - Aliquotas retiradas da síntese de Pontos Quânticos de CdTe@TGA.

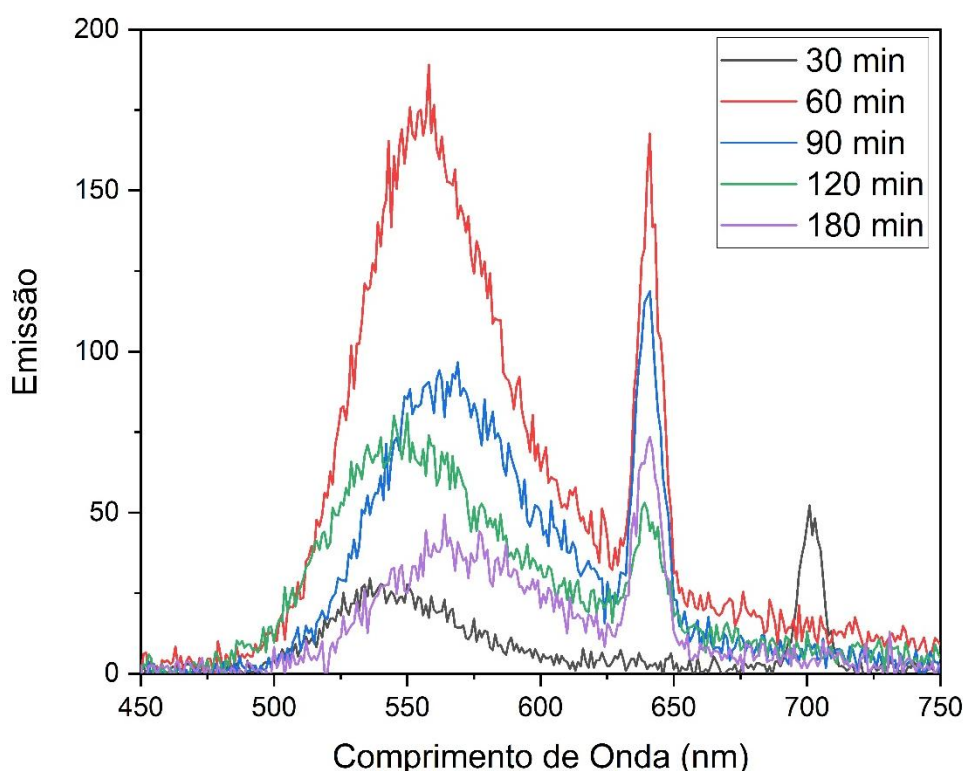


Fonte: Acervo do Autor (2025)

A dependência das propriedades ópticas em relação ao tamanho das partículas é uma característica dos pontos quânticos que pode ser observada tanto visualmente quanto por meio de técnicas espectroscópicas (KIM *et al.*, 2020). Na Figura 3, nota-se uma variação de cor do azul ao amarelo, indicando que o tempo de síntese atua como uma das principais forças motrizes para o crescimento desses nanomateriais. Esse comportamento é confirmado na Figura 4, na qual se observa um deslocamento batocrômico, para comprimentos de onda maiores, das bandas

de emissão nas alíquotas coletadas em diferentes tempos de reação, evidenciando o aumento gradual do tamanho dos nanocristais ao longo da síntese. Paralelamente, verifica-se uma diminuição da intensidade de emissão em tempos mais longos, o que pode estar associado à formação de defeitos de superfície, à maior probabilidade de processos não radiativos e ao início de agregação das partículas maiores, fenômenos típicos em sínteses prolongadas de pontos quânticos (DUSSERT *et al.*, 2021 ; NELSON *et al.*, 2024).

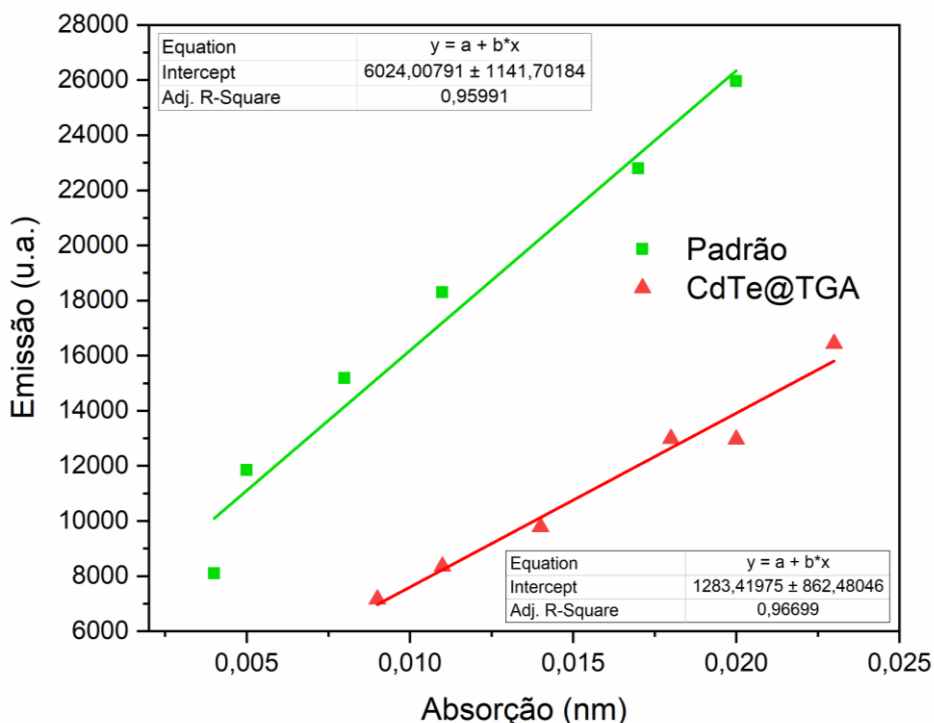
Figura 4 - Espectros de emissão de fluorescência das alíquotas de CdTe@TGA.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

A última alíquota coletada, correspondente ao produto final após 180 min de reação, foi utilizada para a determinação do rendimento quântico dos CdTe@TGA. Para essa finalidade, foram construídas curvas de fluorescência relacionando a intensidade de emissão no eixo Y e a absorvância no eixo X tanto para o padrão externo, fluoresceína sódica, quanto para as amostras de CdTe@TGA, sob condições experimentais idênticas. As regressões lineares obtidas estão apresentadas na Figura 5, que reúne os pontos experimentais e as retas ajustadas para a fluoresceína, representada por quadrados verdes, e para o CdTe@TGA, representado por triângulos vermelhos. A partir da razão entre os coeficientes angulares dessas retas, em comparação com o rendimento quântico conhecido da fluoresceína (92% em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹), foi possível estimar o rendimento quântico dos PQs sintetizados.

Figura 5 - Relação entre intensidade de emissão e absorbância para fluoresceína (padrão externo) e CdTe@TGA, utilizada na determinação do rendimento quântico.



Fonte: Acervo do autor (2025)

Os dados coletados permitiram determinar o rendimento quântico dos CdTe@TGA sintetizados. A avaliação dessa propriedade é essencial para materiais luminescentes, pois o rendimento quântico expressa a probabilidade de que o estado excitado eletrônico seja desativado por emissão de luz em vez de processos não radiativos (GOUS, 2022). Utilizando a Equação 1, o rendimento quântico foi estimado em aproximadamente 60%, valor compatível com o intervalo relatado na literatura para pontos quânticos de CdTe estabilizados com TGA. Para que esses nanocristais atuem de forma eficiente como transdutores em matrizes poliméricas na detecção de analitos por supressão de luminescência (quenching), é desejável que apresentem rendimento quântico elevado, tipicamente entre 40% e 70%. Esse comportamento favorece uma maior variação relativa de sinal na presença do analito e, portanto, aumenta a sensibilidade do sensor.

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

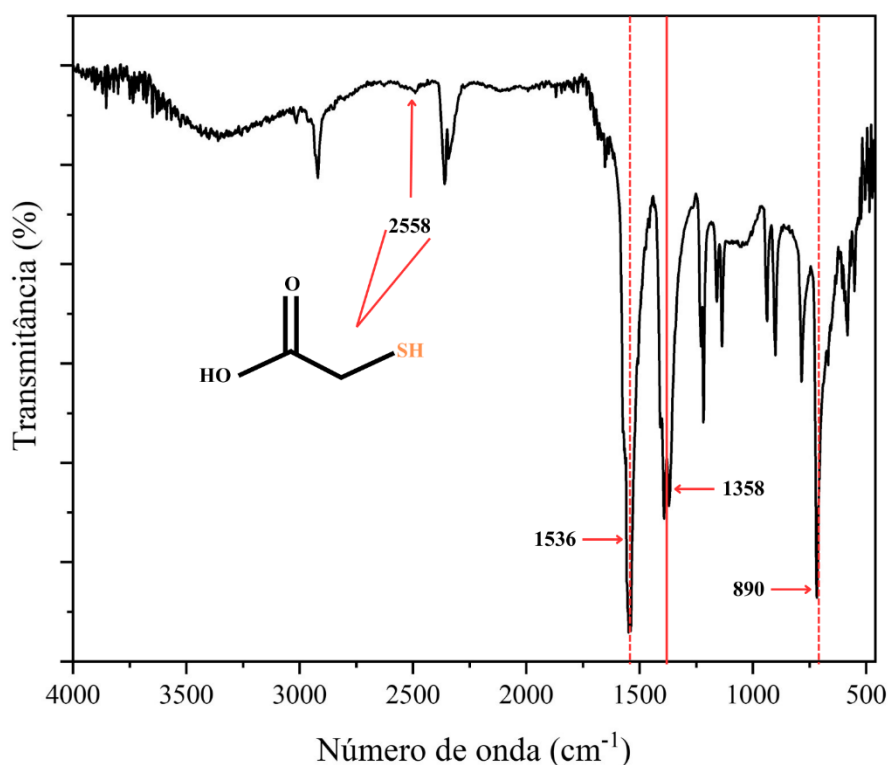
a = Coeficiente angular

(1)

Os nanocristais foram analisados por espectroscopia no infravermelho utilizando o método de refletância total atenuada com transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de obter informações estruturais sobre os CdTe@TGA sintetizados. No espectro apresentado na Figura 6, observa-se uma banda de baixa intensidade na região próxima de 3600 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos O–H de grupos hidroxila residuais possivelmente advindos de moléculas de água ou grupos alcoólicos remanescentes da síntese. A banda suave e pouco intensa, em aproximadamente 2558 cm^{-1} , relacionada ao estiramento S–H do TGA, indicando a presença de grupos tiol livres ou parcialmente coordenados na superfície do nanocristal.

Na região entre 1700 e 1300 cm^{-1} , destaca-se uma banda intensa em torno de 1536 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O/C–O⁻ de grupos carboxilato, sugerindo a conversão parcial do ácido carboxílico em seu ânion quando coordenado à superfície do CdTe. Associada a essa, a banda em aproximadamente 1358 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do carboxilato, reforça a interação do TGA com a superfície dos pontos quânticos. Essas características espectrais são compatíveis com o modo de coordenação do TGA descrito por Alvarenga *et al.* (2023), confirmando a efetiva ancoragem do ligante e a formação adequada do sistema CdTe@TGA, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Espectros de Infravermelho (FTIR-ATR) dos CdTe@TGA.

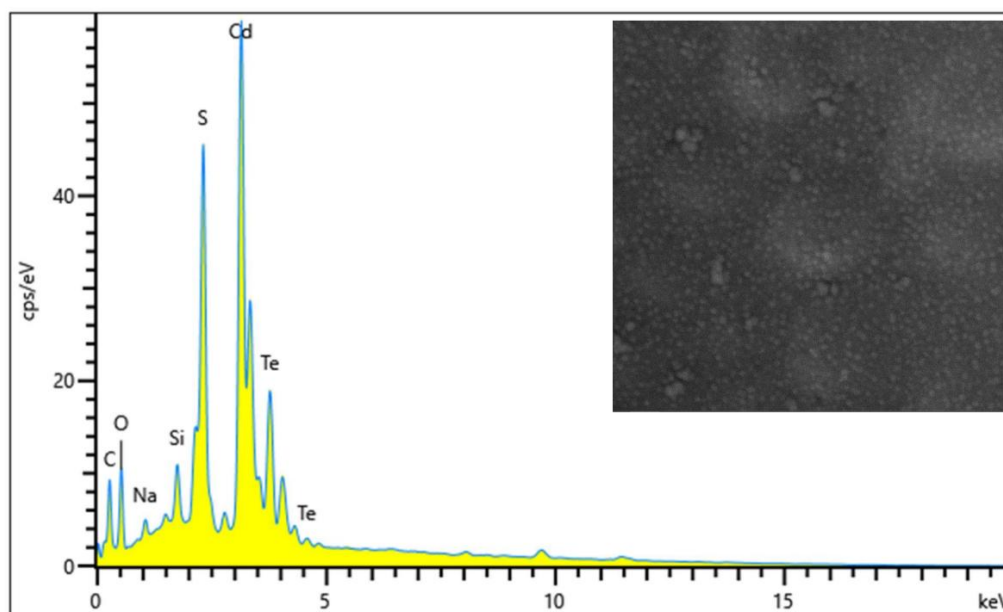


Fonte: Acervo do Autor (2025)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) constitui uma técnica fundamental para a investigação da morfologia, distribuição de tamanhos e estrutura de materiais. Os nanocristais de CdTe@TGA sintetizados foram encaminhados para análise no Centro de Microscopia da UNIFAL-MG. Devido à dimensão caracteristicamente reduzida dos pontos quânticos, significativamente inferior ao limite prático de resolução do equipamento de MEV utilizado, não foi possível obter imagens com definição suficiente para uma análise morfológica quantitativa confiável das partículas individuais. Ainda assim, a análise complementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV apresenta a vantagem de fornecer informações de composição elementar praticamente independentes da resolução espacial, permitindo a confirmação qualitativa da presença dos elementos constituintes mesmo em nanopartículas muito pequenas.

O espectro de EDS confirmou a presença de cádmio (Cd) e telúrio (Te) como elementos principais do núcleo dos nanocristais, além de enxofre (S) em quantidade significativa, este último associado ao ligante TGA coordenado à superfície dos QDs. A detecção simultânea de Cd, Te e S constitui evidência experimental consistente de que o CdTe foi efetivamente formado e recoberto por TGA, validando o sucesso do protocolo de síntese e a estratégia de passivação superficial proposta, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Micrografia de MEV e espectro de EDS dos CdTe@TGA sintetizados.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

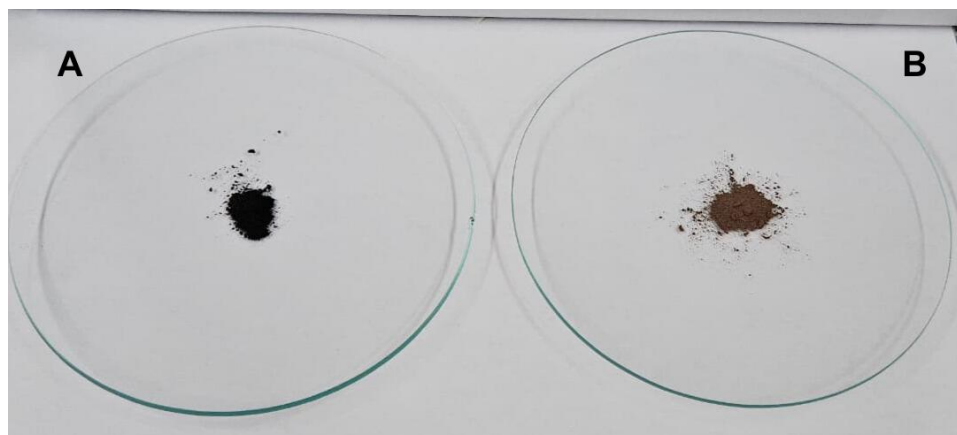
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SPIONs E SPIONs@TEOS

Considerando agora as SPIONs, a metodologia empregada seguiu o procedimento descrito na Seção 4.1.2 para a síntese das nanopartículas de Fe_3O_4 . As nanopartículas foram obtidas pelo método de coprecipitação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , técnica amplamente utilizada por permitir síntese em condições brandas, como baixa temperatura e meio aquoso, além de oferecer boa reprodutibilidade e elevada pureza do óxido formado (CAVALCANTI, 2020). Durante o processo, diversos parâmetros sintéticos foram cuidadosamente controlados para garantir a formação de Fe_3O_4 , tais como a razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, o pH e a velocidade de adição da base. A presença de oxigênio dissolvido no meio reacional também constitui um fator crítico, pois pode favorecer a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , conduzindo à formação de outras fases de óxidos de ferro, como a maghemita. A manutenção de atmosfera inerte, aliada ao controle da taxa de adição de NaOH e da agitação do sistema, contribuiu para a obtenção de nanopartículas mais homogêneas e com distribuição de tamanho mais estreita, características desejáveis em aplicações de sensoriamento magnético e em MDSPE.

As nanopartículas sintetizadas foram revestidas com TEOS (tetraetil ortossilicato) com o objetivo de formar uma casca de sílica ao redor do núcleo magnético de Fe_3O_4 , gerando as SPIONs@TEOS. Essa casca fornece grupos silanol (Si-OH) na superfície, que podem ser posteriormente funcionalizados e atuar como pontos de ancoragem para os monômeros do MIP. Além disso, atua como barreira física que reduz a oxidação do Fe_3O_4 e diminui a tendência à agregação das nanopartículas. Dessa forma, o revestimento com TEOS aumenta a estabilidade química e coloidal do material, favorecendo a durabilidade e a reutilização dos MFMIPs em ciclos sucessivos de extração (ARABI; GHAEDI; OSTOVAN, 2017; ORBAY *et al.*, 2022).

Além das caracterizações realizadas, também é possível observar uma diferença visual marcante entre as nanopartículas antes e após o revestimento com TEOS. As SPIONs apresentam coloração intensamente escura, próxima ao preto, enquanto as SPIONs@TEOS exibem tonalidade amarronzada, conforme ilustrado na Figura 8. Essa mudança visual é consistente com a formação da casca de sílica em torno dos núcleos magnéticos, que modifica o modo de espalhamento e absorção de luz pela dispersão.

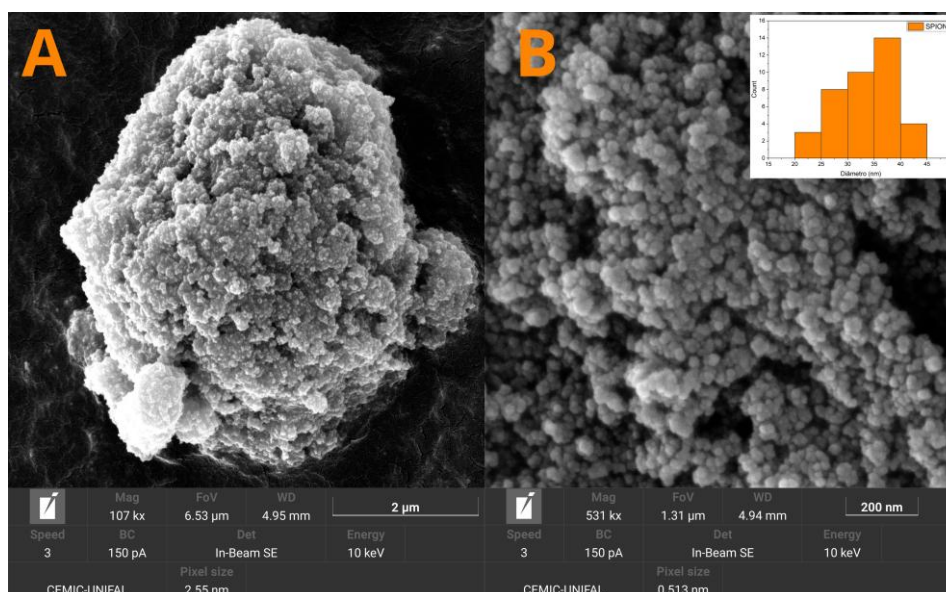
Figura 8 – (a) Nanopartículas de Fe_3O_4 (SPIONs); (b) Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TEOS (SPIONs@TEOS).



Fonte: Acervo do Autor (2025)

Subsequentemente, realizou-se a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação e caracterização da morfologia estrutural dos nanocristais sintetizados, conforme apresentado na Figura 9. A partir das micrografias obtidas, elaborou-se o histograma de distribuição de tamanho utilizando o software ImageJ, ferramenta amplamente empregada para análise quantitativa de imagens de microscopia eletrônica. O histograma indicou diâmetro médio de 33,64 nm para as estruturas observadas. Esse valor é consideravelmente superior ao diâmetro médio de núcleo descrito na literatura ($\approx 8,5$ nm) para SPIONs obtidas em condições semelhantes (CAVALCANTI, 2020). A discrepância entre o tamanho observado (33,64 nm) e o valor esperado sugere a formação de aglomerados constituídos por vários núcleos individuais de Fe_3O_4 durante a preparação da amostra para MEV, especialmente durante a etapa de secagem sobre o suporte. Esse comportamento é comum em nanopartículas magnéticas, em razão das interações dipolares entre núcleos superparamagnéticos (SADAT *et al.*, 2023). Ainda assim, a análise das micrografias revela que esses agregados são formados por partículas elementares predominantemente esféricas, característica desejável por favorecer a dispersão reprodutível em meio líquido e garantir resposta magnética homogênea (ULUSOY, 2023).

Figura 9 - Micrografias de MEV e histograma de distribuição de tamanho das SPIONs sintetizadas.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

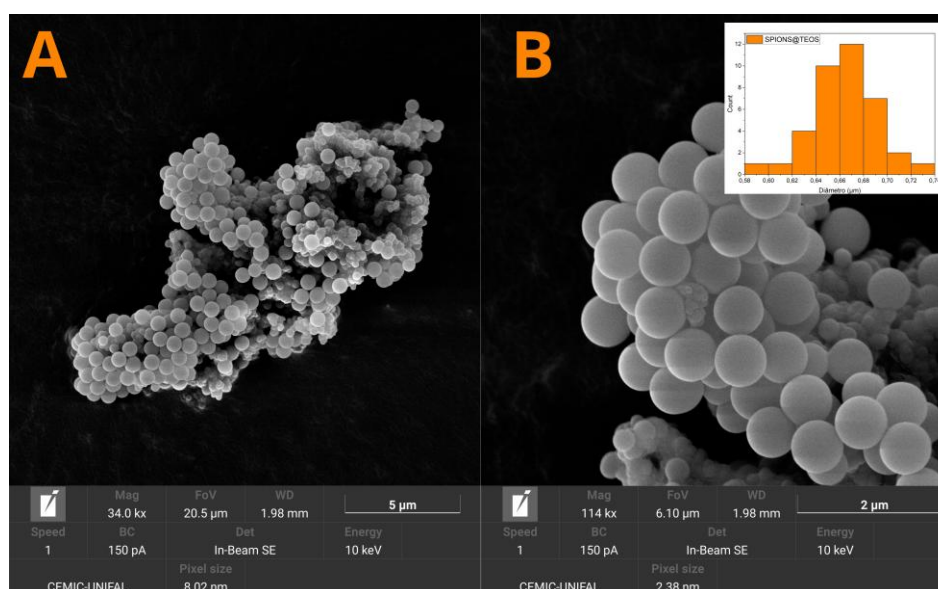
De maneira paralela, as SPIONs@TEOS apresentaram tamanho médio de 0,66 µm e também exibiram certo grau de aglomeração. Apesar disso, destacou-se a morfologia essencialmente esférica dessas partículas, evidenciada na Figura 10, que apresenta as micrografias de MEV e o respectivo histograma de distribuição de tamanho. A predominância de partículas esféricas indica bom controle do processo de recobrimento com TEOS, sugerindo que a etapa sol-gel resultou em cascas de sílica relativamente homogêneas em torno dos núcleos magnéticos. Por fim, é importante considerar que o tamanho médio observado, na faixa submicrométrica, reflete majoritariamente a formação de agregados de núcleos recobertos, e não o diâmetro de partículas magnéticas isoladas em suspensão, que permanece compatível com o comportamento superparamagnético esperado para esse tipo de material.

A confirmação da presença do revestimento de TEOS nas nanopartículas de óxido de ferro é fundamental, pois a casca de sílica aumenta a estabilidade das SPIONs frente à agregação e à oxidação do núcleo de Fe_3O_4 e contribui para preservar o comportamento superparamagnético das partículas, condição necessária para sua aplicação como fase magnética de extração no biossensor. Além disso, SPIONs recobertas com sílica apresentam melhor dispersividade coloidal em ampla faixa de pH, favorecendo sua utilização em diferentes matrizes aquosas e em condições variadas de análise (JUVENCIO KEIJOK *et al.*, 2025).

No contexto deste trabalho, as SPIONs@TEOS também atuam como elementos estruturantes na etapa de polimerização do MFMIP. Os grupos silanol e siloxano presentes na

superfície da sílica participam das reações de condensação com TEOS e APTES, promovendo a formação de uma matriz polimérica contínua que integra, em uma única estrutura, o núcleo magnético (SPIONs@TEOS), os pontos quânticos CdTe@TGA e os monômeros funcionais responsáveis pela geração das cavidades de reconhecimento (FELICIANO *et al.*, 2025). Essa arquitetura do tipo *core-shell-polymer* é decisiva para conferir ao compósito final tanto as propriedades magnéticas necessárias para a extração quanto a funcionalidade óptica e o reconhecimento molecular seletivo característicos do MFMIP.

Figura 10 - Micrografias de MEV e histograma de distribuição de tamanho das SPIONs@TEOS



Fonte: Acervo do Autor (2025)

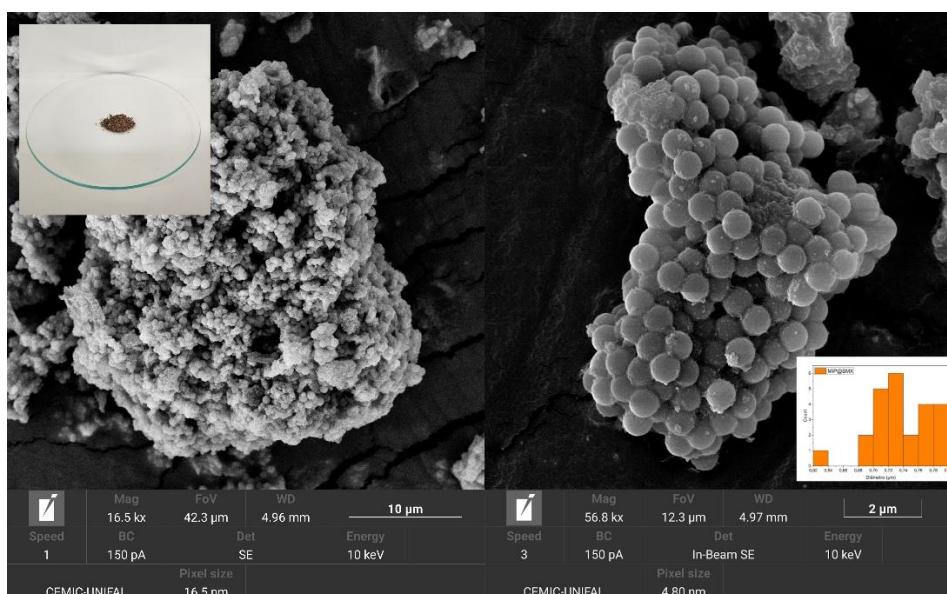
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO (MFMIP)

Após a síntese e caracterização dos PQs e das SPIONs@TEOS, procedeu-se à obtenção dos compósitos mediante a polimerização do MIP na presença de ambos os nanomateriais, resultando no MFMIP. A metodologia empregada foi o processo sol-gel, que permite a formação de materiais estruturalmente rígidos, quimicamente estáveis e hidrofílicos, atributos essenciais para aplicações em sensores (MOEIN; ABDEL-REHIM; ABDEL-REHIM, 2019). A morfologia do nanocompósito magneticamente funcionalizado com polímero molecularmente impressionado (MFMIP) foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), possibilitando a observação direta e detalhada do formato e da distribuição de tamanhos das partículas sintetizadas. A Figura 11 apresenta as micrografias de alta resolução obtidas por

MEV, bem como o histograma de distribuição de diâmetros construído a partir das imagens. Os resultados indicam tamanho médio de $0,744 \mu\text{m}$ e morfologia predominantemente esférica, em concordância com o comportamento esperado para sistemas obtidos via sol-gel.

O diâmetro de aproximadamente $0,744 \mu\text{m}$ é compatível com o tamanho observado previamente para as SPIONs@TEOS ($\approx 0,66 \mu\text{m}$), sugerindo que a polimerização do MIP sobre a superfície das nanopartículas recobertas promoveu um aumento controlado e uniforme nas dimensões das partículas. Esse incremento evidencia a formação bem-sucedida da camada polimérica impressa ao redor das SPIONs@TEOS, corroborando a eficiência da estratégia de síntese adotada.

Figura 11 – Micrografias de MEV e histograma de distribuição de tamanho dos MFMIPs sintetizados.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

Complementarmente às análises de MEV, foram realizadas análises de EDS acopladas ao microscópio eletrônico, com o objetivo de identificar e quantificar os elementos constituintes do nanocompósito MFMIP em nível elementar. Os espectros de EDS, apresentados na Tabela 1 e na Figura 12, confirmaram inequivocamente a presença de carbono (C), ferro (Fe), silício (Si) e oxigênio (O), elementos principais esperados na constituição das SPIONs@TEOS e dos MIPs. A detecção desses elementos constitui validação experimental de que a síntese e a polimerização do MIP sobre o núcleo das SPIONs@TEOS foram bem-sucedidas, resultando em um nanocompósito com a composição elementar esperada. Entretanto, os elementos constituintes dos nanocristais de CdTe@TGA não foram detectados em quantidade

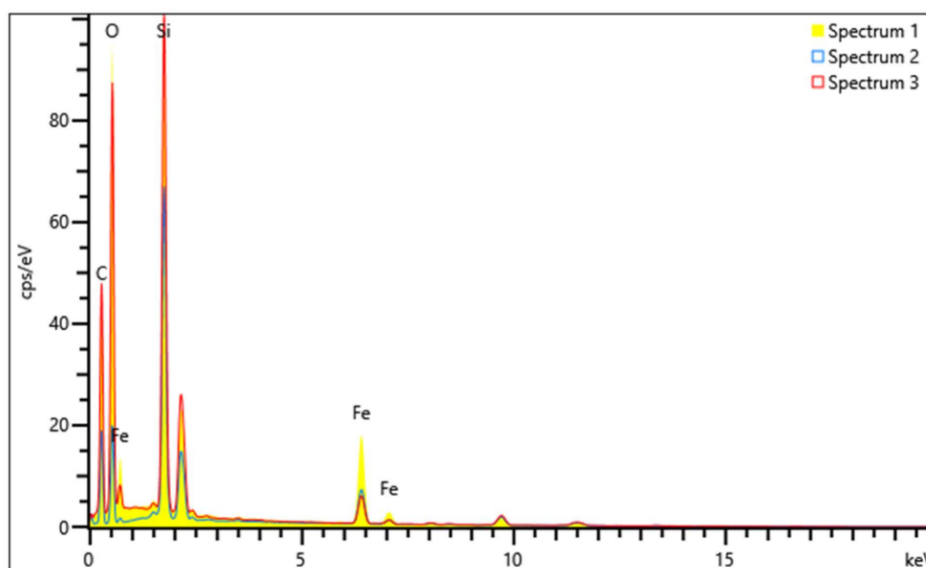
significativa no espectro de EDS, limitação instrumental atribuída à baixa proporção mássica de PQs no compósito final.

Tabela 1 - Quantificação realizada por EDS dos elementos presentes no MFMIP.

Espectros	C (%)	O (%)	Si (%)	Fe (%)	Total (%)
Espectro 1	38,04	44,15	9,14	8,67	100,00
Espectro 2	48,19	29,08	14,51	8,22	100,00
Espectro 3	41,43	45,96	9,63	2,98	100,00

Fonte: Acervo do Autor (2025)

Figura 12 - Espectros de EDS obtidos para o compósito MFMIP em diferentes regiões da amostra.

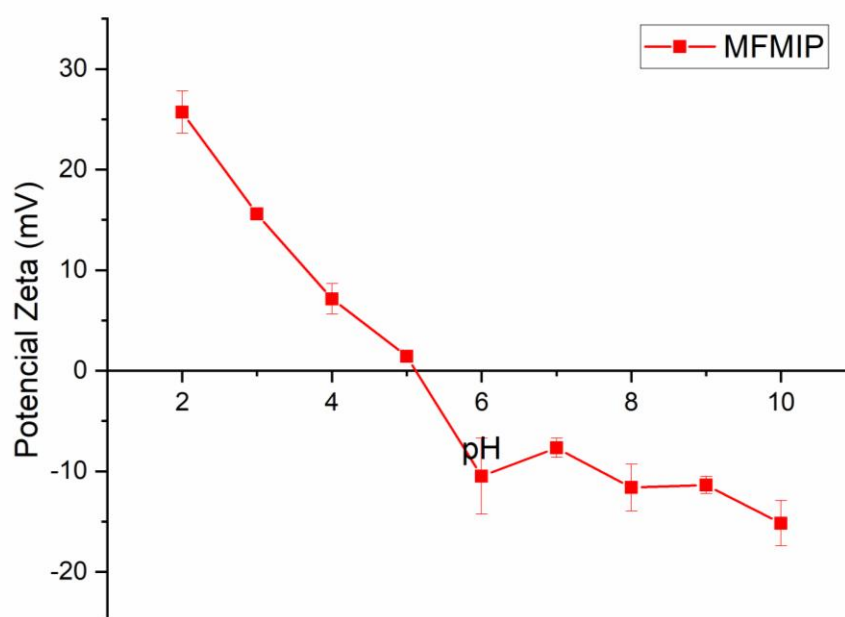


Fonte: Acervo do Autor (2025)

O potencial zeta possibilita o monitoramento da carga superficial do adsorvente em suspensão, parâmetro diretamente influenciado por fatores como composição da partícula, meio dispersante, pH e força iônica da solução. Os estudos de potencial zeta foram realizados para verificar a resposta da carga superficial do MFMIP à variação do pH e para determinar seu ponto isoelétrico (pI), conforme apresentado na Figura 13. Para o MFMIP, foi determinado um pI de aproximadamente 5 mV, valor semelhante ao observado para as SPIONs@TEOS, o que é consistente com a presença dominante de grupos silanol/siloxano derivados do TEOS na superfície externa do compósito. Abaixo do pI, a superfície tende a apresentar carga líquida positiva, enquanto acima desse valor predomina carga negativa devido à desprotonação de grupos silanol e de grupos funcionais do polímero. A compreensão de como a carga superficial

varia com o pH é fundamental para prever se a adsorção de espécies carregadas, como o SMX em suas diferentes formas ácido-base, será favorecida ou não em determinadas condições de análise, aspecto explorado nas seções subsequentes.

Figura 13 - Variação do potencial zeta dos MFMIP em função do pH.

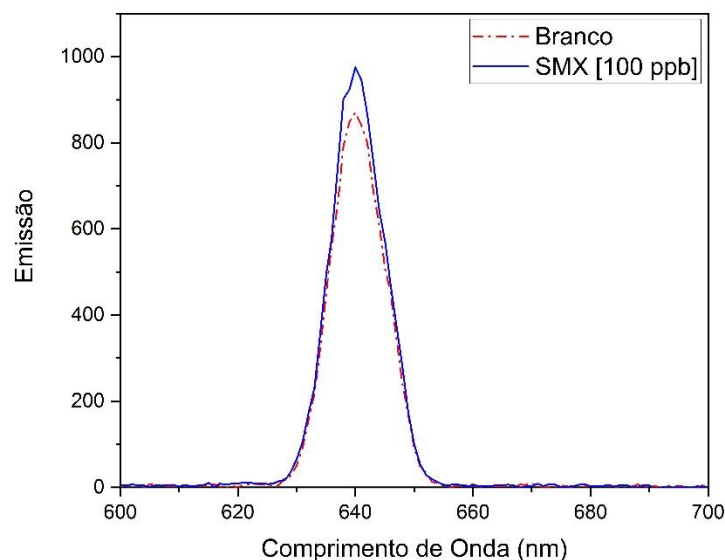


Fonte: Acervo do Autor (2025)

5.4 TESTE DE SENSIBILIDADE DOS MFMIP PARA O SMX

Inicialmente, foi avaliada a funcionalidade óptica dos nanocristais de CdTe@TGA incorporados no MFMIP por meio de ensaios de fluorescência em resposta ao SMX. Na Figura 14 é apresentado o espectro de emissão de fotoluminescência do MFMIP, que demonstra aumento significativo e mensurável da intensidade de fluorescência quando o nanocompósito foi exposto a uma solução padrão de sulfametoxazol (SMX) na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse aumento de intensidade pode ser explicado por um mecanismo combinado, envolvendo (i) processos de transferência de energia entre os QDs e as moléculas de SMX e (ii) a contribuição da própria fluorescência intrínseca do SMX, cuja emissão apresenta sobreposição espectral com a banda de emissão do MFMIP (AMIRIPOUR; GHASEMI; AZIZI, 2022). Nessas condições, em vez de supressão (quenching), observa-se um efeito de soma das emissões, o que favorece a detecção qualitativa, mas dificulta a quantificação linear do analito.

Figura 14 - Espectros de emissão do MFMIP na ausência e na presença de SMX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

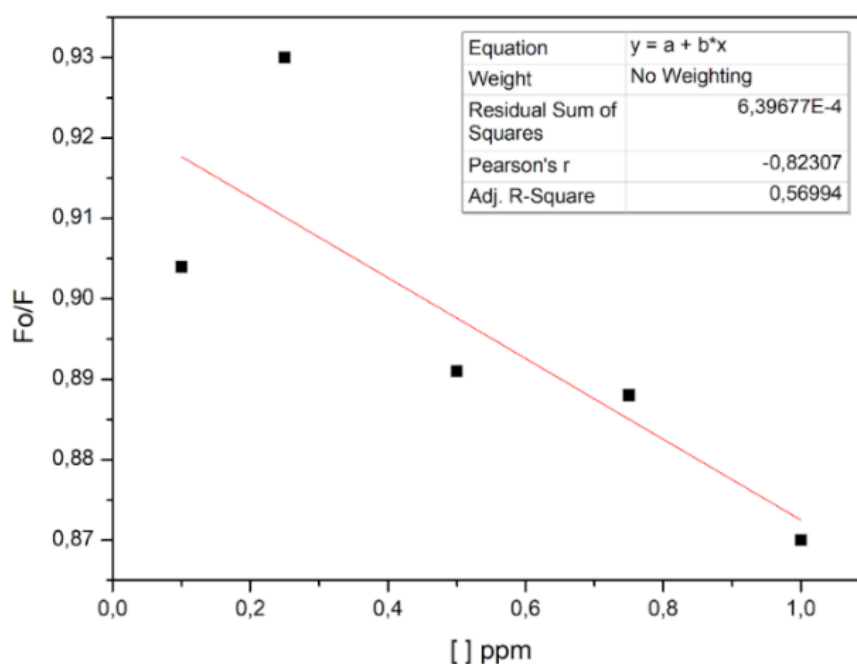


Fonte: Acervo do Autor (2025)

Embora a detecção de SMX seja evidente, a resposta do sistema apresenta comportamento não linear em função da concentração do analito, o que representa uma limitação analítica importante quando se pretende realizar quantificação precisa. Essa não linearidade pode ser atribuída a um conjunto de fatores físico-químicos e fotofísicos, incluindo a ocupação gradual das cavidades de reconhecimento do MIP, processos de transferência de energia dependentes da distância entre os PQs e as moléculas de SMX, a superposição espectral entre a emissão do sensor e a fluorescência do próprio analito e, possivelmente, efeitos de saturação em concentrações mais elevadas (FROST; COOK; SANABRIA, 2025; WALLACE; ATZBERGER, 2017).

Para investigar esse comportamento, foi construída uma curva analítica a partir da interação sistemática do MFMIP com soluções padrão de SMX em concentrações progressivas de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 ppm. A Figura 15 apresenta a variação da razão F_0/F (em que F_0 representa a intensidade de fluorescência na ausência de SMX e F a intensidade medida na presença do analito) em função da concentração. Os dados experimentais confirmaram a ausência de uma relação linear simples entre F_0/F e a concentração de SMX nas condições iniciais de medida, reforçando a necessidade de ajuste da estratégia de detecção.

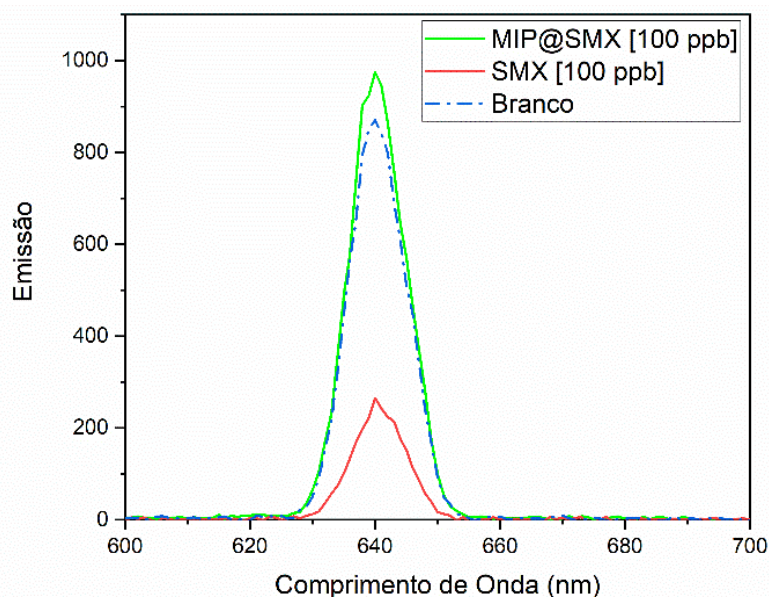
Figura 15 - Variação da razão F_0/F do MFMIP em função da concentração de SMX (0,10–1,0 ppm), nas condições iniciais de medida.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

Adicionalmente, observou-se que parte do aumento da intensidade de fluorescência pode ser atribuída à fluorescência intrínseca da molécula de SMX, que apresenta banda de emissão na mesma região espectral de emissão do MFMIP (Figura 16). Essa coincidência e a sobreposição espectral entre a fluorescência do SMX e a emissão dos PQs CdTe@TGA incorporados ao compósito contribuem para a amplificação do sinal total observado. Assim, o mecanismo de detecção nessa condição é misto, envolvendo simultaneamente transferência de energia entre o sensor e o analito e a emissão direta do SMX em solução. Embora esse comportamento favoreça a sensibilidade em termos de detecção, ele dificulta o estabelecimento de uma resposta proporcional simples à concentração, o que explica a não linearidade observada na Figura 15.

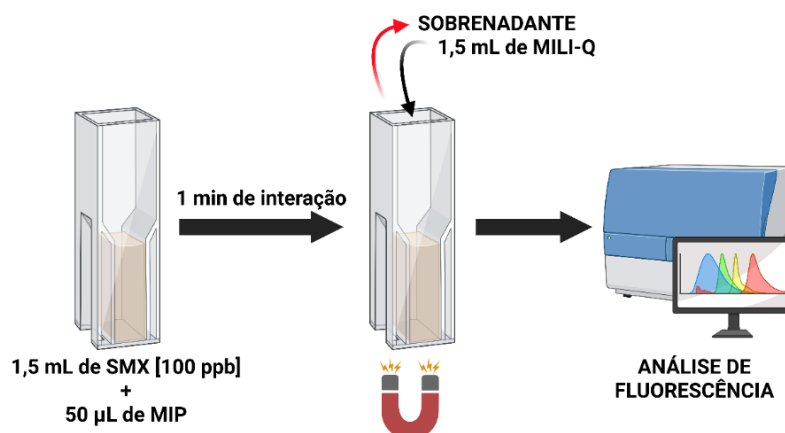
Figura 16 - Espectros de emissão do MFMIP e do padrão de SMX (fluorescência intrínseca), evidenciando a sobreposição espectral entre ambos.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

Para contornar a não linearidade da resposta observada nas condições iniciais, foi proposta uma estratégia analítica alternativa baseada na separação magnética do MFMIP após o contato com o SMX, seguida da ressuspensão do composto em 1,5 mL de água ultrapura antes das medições de fluorescência. Nessa abordagem, busca-se remover o excesso de SMX livre em solução, minimizando tanto a contribuição da fluorescência intrínseca do analito quanto possíveis processos de transferência de energia a longa distância entre espécies em solução. A Figura 17 ilustra esquematicamente o procedimento empregado, no qual o composto é disperso na amostra, interage com o SMX, é então separado por ímã e, por fim, redispersado em meio livre de analito para a leitura espectrofluorimétrica. Esse ajuste experimental abre caminho para a observação de um comportamento de supressão de fluorescência (quenching) mais bem definido, explorado na seção seguinte.

Figura 17 - Esquema do procedimento de separação magnética e ressuspensão do MFMIP antes das medidas de fluorescência, visando minimizar a contribuição da fluorescência do SMX em solução.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

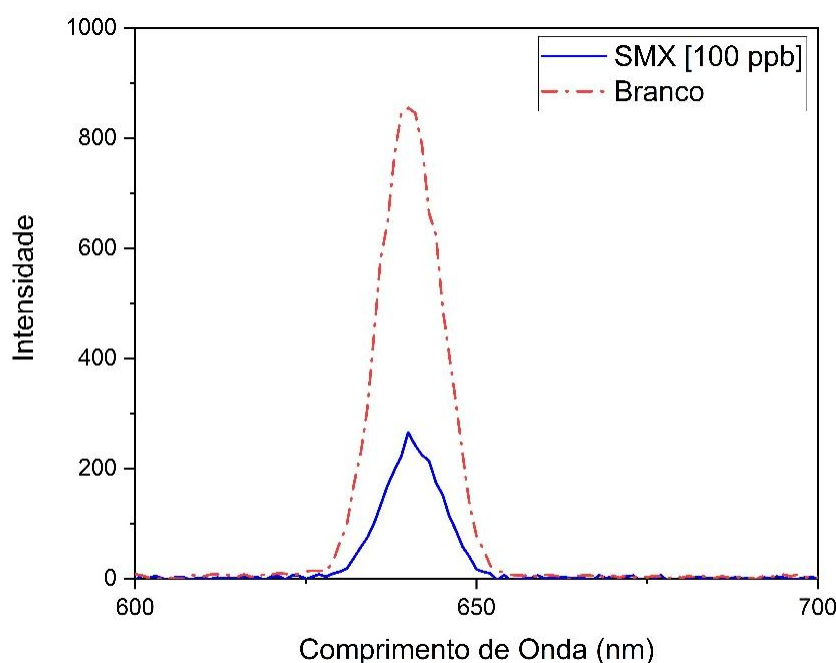
5.5 ESTUDO DE TEMPO DE INTERAÇÃO

O estudo de otimização do tempo de interação revelou que, na faixa de 1 minuto a 2 horas de contato, o tempo de incubação não exerce influência significativa na eficiência de detecção do MFMIP. Especificamente, não foram observadas variações pronunciadas ou estatisticamente relevantes na intensidade de emissão de fluorescência entre os diferentes tempos avaliados, indicando que o equilíbrio de ligação entre o SMX e as cavidades de reconhecimento do MIP é alcançado de forma relativamente rápida. Esse comportamento é coerente com a elevada área superficial do compósito e com a natureza nanométrica dos domínios ativos, que favorecem a difusão e o acesso do analito às cavidades impressas. Dessa forma, a condição de 1 minuto de contato foi selecionada como tempo ideal, por conciliar resposta analítica estável e redução do tempo total de análise, sem prejuízo da sensibilidade.

Após o período de interação de 1 minuto, as suspensões contendo MFMIP e SMX foram submetidas à separação magnética, seguida da ressuspensão do nanocompósito em 1,5 mL de água ultrapura. Esse procedimento promoveu remoção significativa do SMX livre em solução, de modo que a fluorescência registrada passou a refletir, predominantemente, os processos que ocorrem nas proximidades imediatas da superfície do compósito, onde se encontram os PQs CdTe@TGA e as cavidades impressas. Nessa nova condição experimental, observou-se a substituição do comportamento de aumento de sinal (associado à soma de emissões e à transferência de energia em solução) por um claro efeito de supressão de fluorescência (quenching) na presença de SMX, conforme ilustrado na Figura 18. Esse efeito é

particularmente relevante, pois tende a apresentar relação mais próxima da linearidade em função da concentração do analito, sendo, portanto, mais adequado para fins de quantificação. O surgimento do quenching está relacionado à ligação do SMX nas cavidades seletivas do MFMIP próximas aos pontos quânticos, favorecendo mecanismos de transferência de elétrons fotoinduzida (PET) ou de formação de complexos não fluorescentes. Além disso, podem contribuir mecanismos de quenching dinâmico (por colisão) e estático (formação de complexos no estado fundamental) (CAI *et al.*, 2019).

Figura 18 - Espectros de emissão do MFMIP após a separação magnética e ressuspensão em água ultrapura, na ausência e na presença de SMX.



Fonte: Acervo do Autor (2025)

A partir da identificação de um comportamento de quenching bem definido após a etapa de separação magnética, esse procedimento foi incorporado como padrão em todas as análises subsequentes envolvendo a resposta fluorescente do composto. Com as condições otimizadas, foi construída uma curva analítica (Figura 19b) para verificar a linearidade do sistema frente às concentrações de 1, 5 e 10 ppb de SMX, as quais promoveram supressão gradativa da fluorescência do MFMIP (Figura 19a).

As medidas foram realizadas em triplicata e comparadas ao sinal do branco, permitindo calcular a razão F_0/F para cada ponto analítico (Tabela 2), onde F_0 representa a intensidade de fluorescência do MFMIP na ausência de SMX e F corresponde à intensidade registrada na

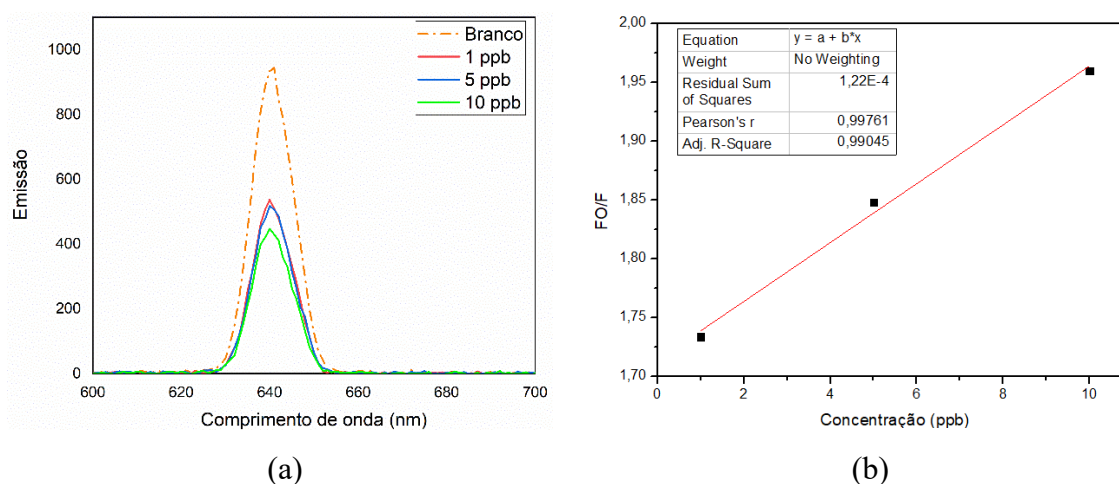
presença do analito. O aumento sistemático da razão F_0/F com a elevação da concentração de SMX confirma a ocorrência de quenching progressivo e demonstra que o sistema apresenta resposta monotônica ao analito em níveis de traço, tornando essa abordagem adequada para fins quantitativos.

Tabela 2 - Picos de emissão obtidos através da análise de fluorescência e cálculos de razão F_0/F .

Branco	944,727					
SMX [ppb]	1°	2°	3°	Média	[] real	F_0/F
1	536,669	523,239	523,239	544,934	0,795	1,734
5	517,945	536,820	478,673	478,673	5,361	1,848
10	481,969	481,969	481,969	481,969	9,818	1,960

Fonte: Acervo do Autor (2025)

Figura 19 - (a) Espectros de emissão do MFMIP após separação magnética para diferentes concentrações de SMX (1, 5 e 10 ppb); (b) Curva analítica de F_0/F em função da concentração de SMX.



Fonte: Acervo do Autor (2025).

De maneira geral, os resultados desta subseção indicam que a associação entre um tempo curto de interação (1 min) e a etapa de separação magnética seguida de ressuspensão possibilita acessar um regime de quenching mais estável, reproduzível e adequado à quantificação. Embora a faixa de concentrações avaliada ainda seja preliminar, os dados obtidos evidenciam o potencial do MFMIP como sensor para detecção de SMX em níveis de traço. Ressalta-se, contudo, que o desempenho analítico pode ser ainda mais aprimorado mediante a

otimização de parâmetros experimentais, como pH e força iônica, aspectos que serão discutidos na seção seguinte.

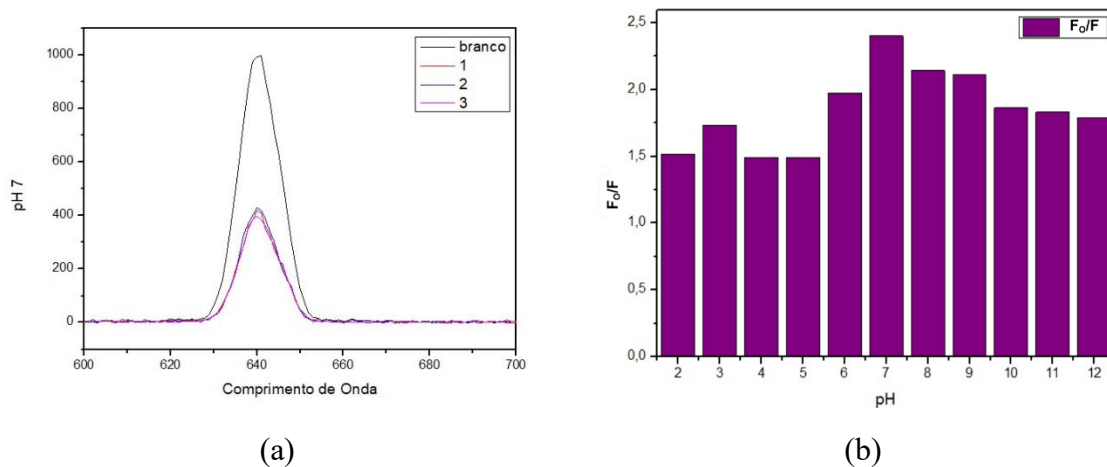
5.6 TESTE DE pH E FORÇA IÔNICA

Os testes de influência do pH e da força iônica constituem etapas essenciais para a otimização do método analítico, pois ambos afetam diretamente a carga superficial do MFMIP, a especiação ácido-base do SMX e a estrutura da dupla camada elétrica no meio. No estudo de pH, realizado na faixa de 2 a 12, observou-se quenching de fluorescência em todas as condições avaliadas, embora com intensidades distintas. O melhor desempenho foi obtido em pH 7, condição em que a razão F_0/F atingiu seu maior valor, indicando maior supressão relativa da fluorescência após a interação com o SMX (Figura 20). Esse comportamento sugere que, em pH neutro, as condições de protonação e desprotonação dos grupos funcionais do MFMIP e das espécies de SMX favorecem a interação seletiva nas cavidades impressas (QRONFLA *et al.*, 2023).

Do ponto de vista da especiação do SMX, a molécula pode assumir formas catiônica (meio fortemente ácido), neutra (pH intermediário) ou aniônica (meio básico), em função da protonação de seus grupos ácido-base. O MFMIP, por sua vez, apresenta grupos silanol (Si-OH) do TEOS, aminas do APTES e carboxilatos/tiol dos CdTe@TGA, além de outras funções da matriz polimérica, todos suscetíveis a variações de carga conforme o pH. Em pH muito ácido (≈ 2), a superfície tende a estar majoritariamente protonada, e o SMX se encontra sobretudo em formas neutras ou catiônicas, reduzindo a contribuição de interações direcionais e de reconhecimento específico. Em pH muito básico (≈ 12), ocorre desprotonação extensa, resultando em superfície globalmente mais negativa e predominância da espécie aniônica do SMX, condição que favorece repulsão eletrostática e menor afinidade pelas cavidades.

Em pH 7, entretanto, estabelece-se um equilíbrio mais favorável: coexistem grupos protonados e desprotonados na superfície do MFMIP, e o SMX se distribui entre formas neutras e aniônicas. Esse balanço estrutural e de cargas favorece a ocorrência simultânea de interações de hidrogênio, dipolo-dipolo e contribuições eletrostáticas moderadas, resultando na máxima eficiência de quenching observada em meio neutro.

Figura 20 - (a) Espectro de emissão do MFMIP em pH 7 na ausência e na presença de SMX; (b) Avaliação comparativa da razão F_0/F em função do pH (2 a 12).



Fonte: Acervo do Autor (2025).

A influência da força iônica na eficiência de detecção do MFMIP também foi investigada. Para isso, diferentes concentrações de NaCl (0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% m/v) foram avaliadas, mantendo-se constante a concentração de SMX (1 ppb) e as demais condições previamente otimizadas. Para cada condição, calculou-se a razão F_0/F , comparando-se a resposta do sensor na presença e na ausência do analito. Os resultados, apresentados na Figura 21 e na Tabela 3, indicam que o melhor desempenho analítico, refletido pelos maiores valores de F_0/F , foi obtido nas concentrações de 1,0 e 2,0% de NaCl.

Esse comportamento pode ser explicado com base na teoria da dupla camada elétrica. Em soluções com baixa força iônica (próxima de zero), a dupla camada ao redor das partículas carregadas é relativamente espessa (maior comprimento de Debye). Nessa condição, a repulsão eletrostática entre o MFMIP e as espécies ionizáveis de SMX é mais intensa, dificultando o acesso do analito às cavidades de reconhecimento do polímero. À medida que a força iônica aumenta para valores moderados (1–2% de NaCl), ocorre compressão da dupla camada, o que reduz a repulsão eletrostática e facilita a aproximação do SMX da superfície do composto. Isso melhora o reconhecimento seletivo e intensifica o efeito de quenching (DAI, DE CORTALEZZI, 2019 ; TLILI *et al.*, 2021 ; OSHAGHI, MALEKPOUR, 2025).

Em concentrações mais elevadas de eletrólito (3–5%), o excesso de íons pode competir com o SMX por interações com grupos carregados presentes no MFMIP, além de favorecer a agregação das partículas e modificar a estrutura da água ao redor do composto. Esses efeitos reduzem a eficiência de reconhecimento molecular e explicam a queda na razão F_0/F observada nessas condições. Esse conjunto de resultados está alinhado com estudos que descrevem efeitos

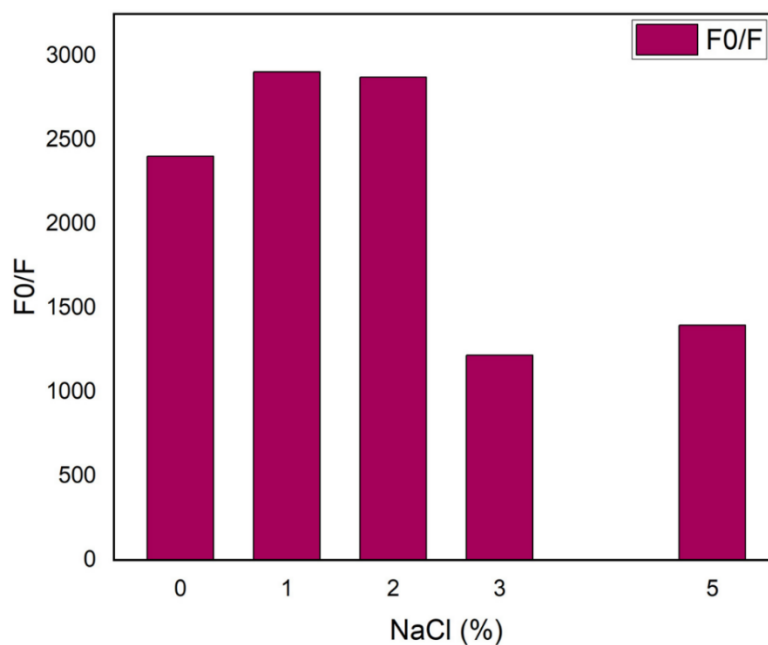
de salting-in e salting-out em sistemas de detecção óptica e materiais impressos molecularmente (OSHAGHI; MALEKPOUR, 2025).

Tabela 3 - Avaliação comparativa do efeito do NaCl nas concentrações de 0,5 a 5%. e cálculos de razão Fo/F.

NaCl [%]	FO/F
0	2,403
0,5	2,185
1	2,904
2	2,872
3	1,218
5	1,397

Fonte: Acervo do Autor (2025)

Figura 21 - Avaliação comparativa da razão Fo/F em função da concentração de NaCl (0–5%)



Fonte: Acervo do Autor (2025)

Em conjunto, os estudos de pH e força iônica indicam que as condições de pH 7 e força iônica moderada (1–2% de NaCl) são as mais favoráveis ao desempenho do MFMIP. Nessa combinação, há um equilíbrio adequado entre a especiação ácido–base do SMX, o estado de

protonação e desprotonação dos grupos funcionais do compósito e a espessura da dupla camada elétrica. Esse equilíbrio maximiza a interação específica nas cavidades imprinted e, conseqüentemente, a eficiência do processo de quenching explorado na detecção.

6 EXPERIMENTOS FUTUROS

Para experimentos futuros, o compósito magnético fluorescente deverá, primeiramente, passar por uma validação analítica completa, contemplando a avaliação de parâmetros como linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), além de sua aplicação em amostras reais de interesse ambiental e/ou alimentar.

Além disso, serão conduzidos estudos específicos para aprofundar a compreensão, sob as perspectivas termodinâmica e cinética, da interação das moléculas de SMX com as cavidades do MIP. Para isso, pretende-se utilizar uma microbalança de cristal de quartzo com módulo de dissipação (QCM-D), na qual filmes finos de MIP e NIP serão depositados sobre o eletrodo de quartzo. A partir das variações de frequência (Δf) e dissipação (ΔD) em função do tempo e da concentração de SMX, será possível estimar a massa adsorvida, avaliar a viscoelasticidade da camada formada e obter informações sobre as constantes de associação e dissociação. Esses dados permitirão discriminar mecanismos de ligação, pseudo-equilíbrio, possíveis processos de difusão interna nas cavidades e diferenças de comportamento entre MIP e NIP. As informações cinéticas e estruturais obtidas contribuirão para correlacionar, de forma mais robusta, a resposta óptica observada com o processo de reconhecimento molecular na superfície do compósito.

Em paralelo, estão previstos estudos calorimétricos da interação SMX–MIP/NIP por meio de calorimetria de titulação isotérmica (ITC) e nanocalorimetria. Esses experimentos permitirão determinar diretamente parâmetros termodinâmicos, como entalpia de interação (ΔH), constante de ligação (K), estequiometria (n) e, por inferência, variações de energia livre (ΔG) e entropia (ΔS). A comparação entre os perfis termodinâmicos de MIP e NIP deverá evidenciar o ganho de afinidade e especificidade proporcionado pelas cavidades impressas, fornecendo um quadro mais completo do balanço entálpico–entrópico envolvido no reconhecimento do SMX. Esses estudos avançados de QCM-D, ITC e nanocalorimetria serão conduzidos em colaboração com pesquisadores envolvidos no presente trabalho.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou com êxito a síntese, caracterização e aplicação de um compósito magnético fluorescente (MFMIP) desenvolvido a partir da combinação de pontos quânticos CdTe@TGA, nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro revestidas com TEOS (SPIONs@TEOS) e polímeros molecularmente impressos (MIPs) para a detecção seletiva do antibiótico sulfametoxazol (SMX) em matrizes aquosas. As análises de caracterização confirmaram a formação dos nanomateriais desejados e a eficiência do revestimento com TEOS, assegurando a estabilidade e a dispersividade coloidal das nanopartículas. A incorporação combinada desses componentes à matriz de impressão molecular resultou em um sensor no qual as propriedades fluorescentes e magnéticas foram preservadas, condição essencial para o uso do compósito tanto como fase de extração magnética quanto como transdutor óptico.

Durante os testes, verificou-se inicialmente um aumento na intensidade de fluorescência na presença de SMX, associado à combinação da emissão intrínseca do analito e de processos de transferência de energia em solução. Após a introdução da etapa de separação magnética e ressuspensão do MFMIP em meio livre de SMX, esse comportamento foi substituído por um regime claramente dominado pela supressão de fluorescência (quenching), mais adequado à quantificação do analito. Nessas condições otimizadas, a resposta do sistema mostrou-se monotônica em função da concentração de SMX na faixa estudada (1–10 ppb). A otimização dos parâmetros de pH e força iônica evidenciou que o pH 7 e a presença de 1–2% de NaCl proporcionam as melhores condições de detecção, com respostas consistentes e sensíveis até, pelo menos, 1 ppb de SMX. Assim, o sensor desenvolvido se mostra promissor como alternativa potencialmente mais simples, de menor custo e ambientalmente mais amigável em comparação a métodos analíticos convencionais, como a cromatografia líquida de alta eficiência, especialmente em aplicações voltadas ao monitoramento de resíduos de antibióticos em água.

Por fim, este trabalho contribui para o avanço da nanotecnologia aplicada à análise química e ambiental ao demonstrar a viabilidade de um sistema híbrido que integra MIPs, nanopartículas magnéticas e pontos quânticos em um único compósito funcional. Os resultados obtidos abrem perspectivas para o desenvolvimento de novos dispositivos baseados em arquiteturas semelhantes, voltados ao monitoramento de contaminantes emergentes em água. Aliados aos estudos futuros de validação analítica e aos experimentos termodinâmicos e cinéticos propostos (QCM-D, ITC e nanocalorimetria), espera-se que esse tipo de plataforma possa ser refinado e consolidado como ferramenta robusta para o monitoramento sustentável de poluentes em diferentes contextos ambientais e tecnológicos.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, Kushagra; RAI, Himanshu; MONDAL, Sandip. Quantum dots: an overview of synthesis, properties, and applications. **Materials Research Express**, v. 10, n. 6, p. 062001, 2023.
- AL-MASKARI, Saleem *et al.* Dye-induced photoluminescence quenching of quantum dots: role of excited state lifetime and confinement of charge carriers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 20, p. 14126-14137, 2023.
- ALVARENGA, Lais Mendes *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, p. 123027, 2023.
- AMIN, Issa Sheibani *et al.* Development of microextraction methods for the determination of sulfamethoxazole in water and biological samples: modelling, optimization and verification by central composite design. **Frontiers in Environmental Science**, v. 11, p. 1242730, 2023.
- AMIRIPOUR, Fatemeh; GHASEMI, Shahram; AZIZI, Seyed Naser. Förster resonance energy transfer-based molecularly imprinted polymer/amine-functionalized metal-organic framework nanocomposite for trace level detection of 4-nitrophenol. **Analytica Chimica Acta**, v. 1202, 2022.
- ANDINO-ENRÍQUEZ, Manuel A. *et al.* Photoinduced transformation pathways of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole, relevant to sunlit surface waters. **Environmental Pollution**, v. 384, 2025.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resistência antimicrobiana é ameaça global, diz OMS. Brasília, DF, 03 nov. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/resistenciaantimicrobiana-e-ameaca-global-diz-oms>. Acesso em 17 jun 2025.
- ARABI, Maryam; GHAEDI, Mehrorang; OSTOVAN, Abbas. Development of a lower toxic approach based on green synthesis of water-compatible molecularly imprinted nanoparticles for the extraction of hydrochlorothiazide from human urine. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 5, p. 3775-3785, 2017.
- ARSÈNE, Mbarga Manga Joseph *et al.* The public health issue of antibiotic residues in food and feed: Causes, consequences, and potential solutions. **Veterinary world**, v. 15, n. 3, p. 662, 2022.
- CAI, Lei *et al.* An eco-friendly imprinted polymer based on graphene quantum dots for fluorescent detection of p-nitroaniline. **RSC advances**, v. 9, n. 71, p. 41383-41391, 2019.
- CHEN, Ting *et al.* A review on multiple I-III-VI quantum dots: preparation and enhanced luminescence properties. **Materials**, v. 16, n. 14, p. 5039, 2023.
- CONDE-CID, Manuel *et al.* Tetracycline and sulfonamide antibiotics in soils: presence, fate and environmental risks. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1479, 2020.

DAI, Jingjing; DE CORTALEZZI, Maria Fidalgo. Influence of pH, ionic strength and natural organic matter concentration on a MIP-Fluorescent sensor for the quantification of DNT in water. **Heliyon**, v. 5, n. 6, 2019.

DI GIULIO, Tiziano *et al.* Visible-Light Photo-Iniferter Polymerization of Molecularly Imprinted Polymers for Direct Integration with Nanotransducers. **Small Methods**, v. 9, n. 4, p. 2401315, 2025.

DÍAZ-ÁLVAREZ, Myriam; MARTÍN-ESTEBAN, Antonio. Molecularly imprinted polymer-quantum dot materials in optical sensors: an overview of their synthesis and applications. **Biosensors**, v. 11, n. 3, p. 79, 2021.

DING, Rui *et al.* Recent advances in quantum dots-based biosensors for antibiotics detection. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 12, n. 3, p. 355-364, 2022.

DUSSERT, Fanny *et al.* Evaluation of the dermal toxicity of InZnP quantum dots before and after accelerated weathering: toward a safer-by-design strategy. **Frontiers in Toxicology**, v. 3, p. 636976, 2021.

EISSA, Maya S. *et al.* Magnetic molecularly imprinted polymers and carbon dots molecularly imprinted polymers for green micro-extraction and analysis of pharmaceuticals in a variety of matrices. **Microchemical Journal**, v. 205, p. 111235, 2024.

FAKAYODE, Sayo O. *et al.* Electrochemical Sensors, Biosensors, and Optical Sensors for the Detection of Opioids and Their Analogs: Pharmaceutical, Clinical, and Forensic Applications. **Chemosensors**, v. 12, p. 58, 2024.

FELICIANO, Cristiane dos REIS *et al.* A novel fluorescent and magnetic molecularly imprinted sensor for the determination of glyphosate in environmental and potable water samples. **Chemical Engineering Journal**, v. 507, p. 160340, 2025.

FRIGOLI, Margaux *et al.* Detection of antibiotic sulfamethoxazole residues in milk using a molecularly imprinted polymer-based thermal biosensor. **Food Chemistry**, v. 476, p. 143525, 2025.

FROST, David; COOK, Keisha; SANABRIA, Hugo. Time heterogeneity of the Förster radius from dipole orientational dynamics impacts single-molecule Förster resonance energy transfer experiments. **Physical Review Research**, v. 7, n. 2, p. 23014, 2025.

GARCÍA DE ARQUER, F. Pelayo *et al.* Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science**, v. 373, n. 6555, p. 8541, 2021.

GIDWANI, Bina *et al.* Quantum dots: Prospectives, toxicity, advances and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, p. 102308, 2021.

GOUS, Giovanna Gardenal dos Santos. **Avaliação de Polímeros Molecularmente impressos e não impressos na extração-deteção**. Universidade Federal de Alfenas, p.1–45, 2022.

HAN, Xiufen *et al.* Preparation of sulfamethoxazole molecularly imprinted polymers based on magnetic metal–organic frameworks/graphene oxide composites for the selective extraction of sulfonamides in food samples. **Microchemical Journal**, v. 177, p. 107259, 2022.

HE, Yahui *et al.* Magnetic molecularly imprinted polymers for the detection of aminopyralid in milk using dispersive solid-phase extraction. **RSC advances**, v. 9, n. 51, p. 29998-30006, 2019.

IQBAL, Mohammad S.; KHAN, Abdul H.; LOOTHER, Bashir A. Comparative study of pharmaceutical properties of some new derivatives of sulfamethoxazole. **pharmaceutical Development and Technology**, v. 15, n. 6, p. 613-618, 2010.

JUVENCIO KEIJOK, Wanderson *et al.* Optimized Synthesis and Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Enhanced Biomolecule Adsorption. **ACS omega**, v. 10, n. 2, p. 1976-1987, 2025.

KIIO, Tony Mutiso; PARK, Soyeun. Physical properties of nanoparticles do matter. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 51, n. 1, p. 35-51, 2021.

KIM, Sung Hun *et al.* Influence of size and shape anisotropy on optical properties of CdSe quantum dots. **Nanomaterials**, v. 10, n. 8, p. 1589, 2020.

KONG, Weijun *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.

KURÇ, Önder; TÜRKMEN, Deniz. Molecularly imprinted polymers based surface plasmon resonance sensor for sulfamethoxazole detection. **Photonic Sensors**, v. 12, n. 4, p. 220417, 2022.

LESIAK, Anna *et al.* Optical sensors based on II-VI quantum dots. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 192, 2019.

LI, Long *et al.* Rapid detection of sulfamethoxazole in plasma and food samples with in-syringe membrane SPE coupled with solid-phase fluorescence spectrometry. **Food Chemistry**, v. 320, p. 126612, 2020.

LIU, Min *et al.* 3DG functionalized magnetic solid phase extraction materials for the efficient enrichment of hexamethylenetetramine in vermicelli. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1548, 2022.

LIU, Xijing *et al.* Design of bright near-infrared-emitting quantum dots capped with different stabilizing ligands for tumor targeting. **RSC Advances**, v. 8, n. 8, p. 4221-4229, 2018.

LÓPEZ, Rosario *et al.* Synthesis and characterization of magnetic molecularly imprinted polymer for the monitoring of amoxicillin in real samples using the chromatographic method. **Magnetochemistry**, v. 9, n. 4, p. 92, 2023.

LU, Hongzhi *et al.* Designing and controlling the morphology of spherical molecularly imprinted polymers. **Materials Advances**, v. 1, n. 7, p. 2182-2201, 2020.

MARTINS, Catarina SM *et al.* Controlling fluorescence wavelength in the synthesis of TGA-capped CdTe quantum dots. **Chemosensors**, v. 12, n. 4, p. 70, 2024.

MINATO, Yusuke *et al.* Mutual potentiation drives synergy between trimethoprim and sulfamethoxazole. **Nature communications**, v. 9, n. 1, p. 1003, 2018.

MOEIN, Mohammad Mahdi; ABDEL-REHIM, Abbi; ABDEL-REHIM, Mohamed. Recent applications of molecularly imprinted sol-gel methodology in sample preparation. **Molecules**, v. 24, n. 16, p. 2889, 2019.

MORTARI, Bianca *et al.* Molecularly imprinted polymer-coated CdTe quantum dots for fluorometric detection of sulfonamide antibiotics in food samples. **Biosensors**, v. 13, n. 9, p. 877, 2023.

NAZIM, Tomasz; LUSINA, Aleksandra; CEGŁOWSKI, Michał. Recent developments in the detection of organic contaminants using molecularly imprinted polymers combined with various analytical techniques. **Polymers**, v. 15, n. 19, p. 3868, 2023.

NELSON, Damian *et al.* Colloidal quantum dots as single photon sources. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 12, n. 16, p. 5684-5695, 2024.

ORBAY, Sinem *et al.* Molecularly imprinted polymer-coated inorganic nanoparticles: Fabrication and biomedical applications. **Micromachines**, v. 13, n. 9, p. 1464, 2022.

OSHAGHI, Shadi; MALEKPOUR, Raana. Simultaneous extraction and determination of Norfloxacin and Lomefloxacin based on magnetic dual-template molecularly imprinted polymer in water samples under multivariate optimization. **Journal of Water Process Engineering**, v. 69, p. 106657, 2025.

PREYRA, Rebecca *et al.* Safety of sulfamethoxazole–trimethoprim for the treatment of bacterial infection in outpatient settings: A systematic review and meta-analysis with active comparator disproportionality analysis. **British journal of clinical pharmacology**, v. 91, n. 6, p. 1632-1648, 2025.

PU, Chaodan *et al.* Electrochemically-stable ligands bridge the photoluminescence-electroluminescence gap of quantum dots. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 937, 2020.

QRONFLA, Murad M. *et al.* Synthesis of a new molecularly imprinted polymer and optimisation of phenylglyoxylic acid extraction from human urine samples using a central composite design within the response surface methodology. **Polymers**, v. 15, n. 15, p. 3279, 2023.

RAMALINGAM, Gopal; KATHIRGAMANATHAN, Poopathy. Quantum Confinement Effect of. **Quantum Dots: Fundamental and Applications**, p. 11, 2020.

SABUR, Md Abdus; GAFUR, Md Abdul. Crystallographic, morphological, magnetic, and thermal characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) synthesized by chemical coprecipitation method and calcined at 250° C for 4 hr. **Journal of Nanomaterials**, v. 2024, n. 1, p. 9577778, 2024.

ŚCIGALSKI, Piotr; KOSOBUCKI, Przemysław. Recent materials developed for dispersive solid phase extraction. **Molecules**, v. 25, n. 21, p. 4869, 2020.

SHARMA, Piyush Sindhu *et al.* Surface development of molecularly imprinted polymer films to enhance sensing signals. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 51, p. 146-157, 2013.
VALE, Brener RC *et al.* Ligand induced switching of the band alignment in aqueous synthesized CdTe/CdS core/shell nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 8332, 2019.

TLILI, Amal *et al.* Contribution to the understanding of the interaction between a polydopamine molecular imprint and a protein model: Ionic strength and pH effect investigation. **Sensors**, v. 21, n. 2, p. 619, 2021.

ULUSOY, Ugur. A review of particle shape effects on material properties for various engineering applications: from macro to nanoscale. **Minerals**, v. 13, n. 1, p. 91, 2023.

VAN HOI, Bui *et al.* Determination of Pharmaceutical Residues by UPLC-MS/MS Method: Validation and Application on Surface Water and Hospital Wastewater. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2021, n. 1, p. 6628285, 2021.

WALLACE, Bram; ATZBERGER, Paul J. Förster resonance energy transfer: Role of diffusion of fluorophore orientation and separation in observed shifts of FRET efficiency. **PLoS One**, v. 12, n. 5, p. e0177122, 2017.

ZHANG, Xin *et al.* Molecularly imprinted magnetic fluorescent nanocomposite-based sensor for selective detection of lysozyme. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1575, 2021.

ZHANG, Yuanke *et al.* Extraction and detection of sulfonamide antibiotics in milk using magnetic solid-phase adsorbent based on molecular mechanics and DFT calculations. **Microchemical Journal**, v. 206, p. 111556, 2024.

ZHANG, Zexi *et al.* Luminescent sensors for residual antibiotics detection in food: Recent advances and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 498, p. 215455, 2024.