



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FLÁVIA SUELLEN MELO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO EXPLORANDO O
AUMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE QUANTUM DOTS DE CDTE PARA
DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO PERFLUOROCTANOSSULFÔNICO (PFOS) EM
ÁGUAS**

Recife

2022

FLÁVIA SUELLEN MELO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO EXPLORANDO O
AUMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE QUANTUM DOTS DE CDTE PARA
DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO PERFLUOROOCETANOSULFÔNICO (PFOS) EM
ÁGUAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.
Área de concentração: Química Analítica

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Ana Paula Silveira Paim

Recife

2022

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

O48o Oliveira, Flávia Suellen Melo de
Desenvolvimento de um método analítico explorando o aumento da fluorescência de quantum dots de CdTe para determinação do ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS) em águas / Flávia Suellen Melo de Oliveira. – 2022.
94 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Ana Paula Silveira Paim.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Sonda fluorescente. 3. PFOS. 4. Quantum dots. 5. Enhancement. I. Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II. Título.

543 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2022 - 176

FLÁVIA SUELLEN MELO DE OLIVEIRA

**“DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO EXPLORANDO O
AUMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE QUANTUM DOTS DE CDTE PARA
DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO PERFLUOROCTANOSSULFÔNICO
(PFOS) EM ÁGUAS”**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação no
Departamento de Química
Fundamental da Universidade
Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Aprovada em: 17/08/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Marcos Vinicius Foguel
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Denilson de Vasconcelos Freitas
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Dedico este trabalho a todos os pesquisadores, por nunca desistirem mesmo nas adversidades.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela benção concedida de trilhar mais um passo na minha formação acadêmica, pela força concedida para seguir em frente e pelos anjos que colocou em meu caminho para me ajudar nessa caminhada.

Aos meus pais, por sempre me incentivarem e apoiarem na minha formação, especialmente minha mãe, por todo suporte oferecido e por nunca deixar de acreditar que as coisas darão certo.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Ana Paula Silveira Paim por me aceitar e orientar nesse projeto.

Ao professor Dr.^o Marcelo Navarro por me acolher em seu laboratório.

Ao Dr.^o Felipe Leon Nascimento de Sousa por todo suporte, discussões e conselhos na construção desse trabalho.

A Dr.^a Nattany Tayany Gomes de Paula por todo suporte e orientação para que esse trabalho desse seguimento.

A Hitala Nicole, José Claudiano Neto e Danilo Galdino por todos os momentos e apoio compartilhados que tornaram essa caminhada mais leve. Vocês foram o maior presente que o DQF me deu.

Aos amigos do LES pela experiência e conhecimentos compartilhados.

Aos amigos de sempre por nunca deixarem de torcer por mim.

A todos os professores que contribuíram na minha formação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.

A FACEPE pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente na minha formação e construção desse trabalho. Agradeço profundamente.

.

“Há na química algo de primitivo, algo que desafia a explicação. Ou se sente isso, ou não.”
(ROTHFUSS, 2011).

RESUMO

Este trabalho envolve o desenvolvimento de uma sonda fluorescente baseada em quantum dots (QDs) de CdTe para a determinação de ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS) em águas. Os QDs foram preparados com os estabilizantes ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), ácido tioglicólico (TGA) e cisteamina (CA). A síntese ocorreu em duas etapas: eletrólise na célula de cavidade e crescimento das nanopartículas através de aquecimento a 100°C. Os QDs produzidos com os diferentes estabilizantes, MPA, TGA e CA, foram caracterizados através dos espectros de absorção e emissão, apresentando comprimentos de onda do primeiro pico de absorção em 490, 454 e 515 nm e fluorescência máxima em 520, 525 e 570 nm, quando excitados em 365 nm, respectivamente. O QD que apresentou melhor sensibilidade ao PFOS foi o CdTe-CA por meio de um aumento de intensidade de luminescência (*enhancement*) e este foi caracterizado com potencial zeta (24,95 mV), rendimento quântico (10,78%) e infravermelho, onde se observou a vibração de estiramentos O–H e N–H e ausência de picos da ligação S–H da CA que é rompida para formação de ligação com a superfície do QD, estabilizando o CdTe. O *enhancement* máximo foi observado fazendo uso de um volume de 0,08 mL de CdTe-CA sintetizado com aquecimento de 4h, em pH 11, com solução tampão de Na₂CO₃/HCl (0,4 µmol L⁻¹) e resposta linear num intervalo entre 0,05 e 25,0 µmol L⁻¹ ($\Delta F/F_0 = 0,0458 \times [\text{PFOS}] - 0,0476$, $R^2 = 0,9983$). Foi estimado um limite de detecção de 0,48 µmol L⁻¹ e desvio padrão relativo de 1,48% (n=8, 10 µmol L⁻¹ PFOS). O teste de adição e recuperação com amostra de águas foi realizado e foram obtidos valores de recuperação entre 80 e 110%, indicando não haver efeito de matriz. O método para determinação de PFOS se mostrou simples, rápido, seletivo e versátil, podendo ser aplicada em amostras de água mineral e tratada.

Palavras-chave: sonda fluorescente; PFOS; quantum dots; enhancement.

ABSTRACT

This work involves the development of a fluorescent probe based on CdTe quantum dots (QDs) for the determination of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in water. The QDs were prepared with stabilizers 3-mercaptopropionic acid (MPA), thioglycolic acid (TGA) and cysteamine (CA). The synthesis occurred in two steps: electrolysis in the cavity cell and growth of the nanoparticles by heating at 100 °C. The QDs prepared with different stabilizers, MPA, TGA and CA, were characterized through the absorption and emission spectra, presenting wavelengths of the first absorption peak at 490, 454 and 515 nm and the maximum fluorescence at 520, 525 and 570 nm, when excited at 365 nm, respectively. The QD that showed the best sensitivity to PFOS was CdTe-CA through an increase in luminescence intensity (enhancement) and this QD was characterized with zeta potential (24.95 mV), quantum yield (10.78%) and infrared, which allowed the observation of the vibration of O – H and N – H stretches and the absence of the S-H binding peaks of the CA that is broken to form a bond with the QD surface, stabilizing the CdTe. The maximum enhancement was observed using a volume of 0.08 mL of CdTe-CA synthesized with heating for 4 h, at pH 11, with Na₂CO₃/HCl buffer solution (0.4 µmol L⁻¹) and linear response in a range between 0.05 and 25.0 µmol L⁻¹ ($\Delta F/F_0 = 0,0458 \times [\text{PFOS}] - 0,0476$, $R^2 = 0,9983$). A detection limit of 0.48 µmol L⁻¹ and a relative standard deviation of 1.48% (n=8, 10 µmol L⁻¹ PFOS) were estimated. The addition and recovery test with water sample was performed and recovery values between 80 and 110% were obtained, indicating no matrix effect. The method for determining PFOS proved to be simple, fast, selective and versatile, and can be applied to mineral and treated water samples.

Keywords: fluorescent probes; PFOS; quantum dots; enhancement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Ciclo dos compostos perfluorados no meio ambiente	24
Figura 2 –	Representação molecular do PFOS	27
Figura 3 –	Estrutura de bandas para condutores, semicondutores e isolantes	34
Figura 4 –	Esquema de representação do éxciton gerado em materiais semicondutores após fotoexcitação	35
Figura 5 –	Redução para escala nanométrica em diferentes dimensões	35
Figura 6 –	Esquema de um quantum dot com núcleo (core), casca (shell) e estabilizante.	37
Figura 7 –	Representação do comportamento de dependência da propriedade óptica com o tamanho do QD	38
Figura 8 –	QDs do tipo I e II	40
Figura 9 –	Célula de cavidade usada por Passos <i>et al.</i> (2016)	43
Figura 10 –	Célula de cavidade usada por Freitas <i>et al.</i> (2017)	43
Figura 11 –	Componentes essenciais de um espectrômetro de fluorescência	45
Figura 12 –	(A) Célula de cavidade usada por Passos <i>et. al.</i> (2016) e (B) Freitas <i>et al.</i> (2017)	52
Figura 13 –	Montagem do catodo: (A) barra de grafite, (B) barra com fita Teflon®, (C) base (cavidade de Teflon®), (D) pesagem do calcogênio e grafite, (E) transferência, (F) prensagem	53
Figura 14 –	Envolvimento do vidro sinterizado (A) e sua fixação na cavidade (B)	53
Figura 15 –	Espectros de absorção de CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe-TGA	60
Figura 16 –	Espectros de emissão de CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe-TGA	62
Figura 17 –	Espectro de emissão de (A) CdTe-CA, (B) CdTe-MPA, (C) CdTe-TGA com diferentes concentrações de PFOS e (D) seus efeitos na intensidade de fluorescência (F_0/F)	63
Figura 18 –	Espectros de absorção de CdTe-CA com diferentes tempos de aquecimento	65
Figura 19 –	Espectros de emissão de CdTe-CA com diferentes tempos de aquecimento	66

Figura 20 –	Espectro de emissão de CdTe-CA com (A) 15 min, (B) 1h, (C) 4 h de tempo de aquecimento com diferentes concentrações de PFOS	67
Figura 21 –	Intensidade relativa de fluorescência para diferentes volumes de <i>quantum dots</i> de CdTe-CA por $\Delta F/F_0$	68
Figura 22 –	Variação com o tempo da intensidade de fluorescência de <i>quantum dots</i> de CdTe-CA em presença de PFOS	69
Figura 23 –	Curvas $\Delta F/F_0$ para determinação de PFOS usando QDs com diferentes pHs	71
Figura 24 –	Isoterma de ligação de Langmuir relacionando o aumento de fluorescência do QD e a concentração do PFOS	74
Figura 25 –	Espectros de absorção do CdTe-CA, PFOS e CdTe-CA + PFOS	75
Figura 26 –	Espectros de FT-IR do CdTe-CA	75
Figura 27 –	Espectros de emissão de fluorescência do método proposto para a determinação do PFOS	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Nome, sigla, fórmula e estrutura molecular dos ácidos perfluorados	25
Tabela 2 –	Propriedades físico-químicas de PFOS	28
Tabela 3 –	Reagente, solventes e suas especificações	49
Tabela 4 –	Preparo de soluções tampão	52
Tabela 5 –	Parâmetros da síntese de <i>quantum dots</i> de CdTe com diferentes estabilizantes	54
Tabela 6 –	Volumes, em mL, usados da dispersão (QDs + solução tampão + H ₂ O), H ₂ O e PFOS para preparar as soluções estoque da curva analítica	55
Tabela 7 –	Volumes em mL de QD, solução tampão, PFOS e água usados no estudo de volume do QD	56
Tabela 8 –	Volumes em mL usadas de QD, tampão, solução de PFOS e água em cada ponto da curva analítica	57
Tabela 9 –	Volumes em mL usadas de QD, tampão, solução de PFOS, amostra de águas reais e água deionizada em cada ponto da curva analítica	58
Tabela 10 –	Valores do cálculo de diâmetro médio (D) e concentração molar (C) de CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe TGA	61
Tabela 11 –	Equação da reta F_0/F e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando QDs de CdTe com diferentes estabilizantes	64
Tabela 12 –	Equação da reta $(\Delta F/F_0)$ e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando diferentes QDs de CdTe com CA e MPA como estabilizantes	64
Tabela 13 –	Valores do comprimento de onda (λ), diâmetro médio (D), coeficiente de extinção molar (ϵ), absorbância (A), caminho ótico (b) e concentração molar (C) de CdTe-CA em diferentes tempos de aquecimento	65
Tabela 14 –	Equação da reta $\Delta F/F_0$ e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando diferentes QDs	67
Tabela 15 –	Intensidade relativa de fluorescência para diferentes volumes de	

	<i>quantum dots</i> de CdTe-CA na ausência (F0) e na presença de PFOS a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (F)	68
Tabela 16 –	Equação da reta $\Delta F/F_0$ e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando QDs com diferentes pHs	70
Tabela 17 –	Equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) obtidos no estudo da composição da solução tampão pH 11 usada na determinação de PFOS usando QDs CdTe-CA	71
Tabela 18 –	Equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) obtidos no estudo da concentração da solução tampão pH 11 usada na determinação de PFOS usando QDs CdTe-CA	72
Tabela 19 –	Parâmetros do método proposto para determinação de PFOS	76
Tabela 20 –	Figuras de mérito do método proposto para a determinação do PFOS	78
Tabela 21 –	Resultados obtidos para o teste de adição e recuperação para a determinação do PFOS	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRAISCA	Associação Brasileira das Empresas Fabricantes de Iscas Inseticidas
AFFFs	espumas formadoras de filme aquosas
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CA	Cisteamina
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
CdTe	Telureto de Cádmio
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
GC-MS	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa
ECF	<i>Electro-Chemical Fluorination</i>
Eg	<i>Energia de Gap</i>
EPH	Eletrodo Padrão De Hidrogênio
ETARs	Efluentes de Estações de Tratamento de Águas Residuais
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
FOSAs	perfluoroalquilsulfonamidas
FOSEs	perfluoroalquilsulfonamidoetanóis
FSANZ	<i>Food Standards Australia New Zealand</i>
FTM	<i>Fluoroelomerization</i>
FTOHs	Álcoois Fluoroteloméricos
Hg	Mercúrio
IEs	Interferentes Endócrinos
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-MS	Cromatografia Líquida Com Espectrometria De Massa
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
MPA	Ácido 3-Mercaptopropiônico
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas

PASFs	Fluoretos De Perfluoroalcanossulfonil
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PFAA	Ácido Alquilperfluorado
PFBS	Ácido Perfluorobutanossulfónico
PFCAs	Ácidos Perfluoroalquil Carboxílicos
PFCs	Compostos Perfluorados
PFOA	Ácido Perfluorooctanóico
PFOS	Ácido Perfluorooctanossulfônico
PFSA	Ácidos Perfluoroalquilsulfônicos
pH	Potencial Hidrogeniônico
POPs	Compostos Organicos Persistentes
QDs	Quantum dots
RQ	Rendimento quântico
TFE	Tetrafluoretileno
TGA	Ácido Tioglicólico
TSCA	<i>Toxic Substances Control Act</i>
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
ZnS	Sulfeto de Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
Atm	Atmosfera
eV	Elétron volt
g	Grama
h	Constante de Plank
L	Litro
Kg	Quilograma
KJ	Quilojoule
Koc	Coeficiente de partição de carbono orgânico
m	Metro
mg	Miligrama
mm	Milimetro
ng	Nanograma
nm	Nanômetro
nM	Nanomolar
ns	Nanosegundo
R ²	Coeficiente de correlação linear
XIX	Dezenove
XX	Vinte
ΔS	Deslocamento de Stokes
μg	Micrograma
μM	Micromolar
v	Frequência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	COMPOSTOS PERFLUORADOS	22
2.1.1	Ácido Perfluorooctanossulfônico (PFOS)	27
2.1.1.1	Produção do PFOS	28
2.1.1.2	Aplicações e Regulamentarização do PFOS	29
2.1.1.3	Ocorrência e Toxicologia do PFOS	31
2.2	QUANTUM DOTS (QDs)	33
2.2.1	Características dos QDs	36
2.2.2	Propriedades dos QDs	37
2.2.3	Síntese	40
2.2.4	Aplicações	44
2.2.4.1	Nanossenores	44
2.2.4.2	Espectroscopia de Fluorescência	45
3	OBJETIVOS	48
3.1	OBJETIVO GERAL	48
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	49
4.2	SOLUÇÕES	49
4.2.1	Soluções estoque	50
4.2.2	Soluções de trabalho	50
4.2.3	Soluções tampão	50
4.3	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	51
4.4	MATERIAIS E VIDRARIAS	51
4.5	METODOLOGIA	51
4.5.1	Síntese de <i>quantum dots</i> de CdTe com diferentes estabilizantes e tamanhos	52
4.5.2	Procedimento para a determinação de PFOS	55
4.5.3	Estudo do estabilizante e tamanho da nanopartícula	56
4.5.4	Estudo do volume dos QDs	56

4.5.5	Estudo do tempo de reação entre os QDs e o PFOS	56
4.5.6	Estudo do pH para a determinação do PFOS	57
4.5.7	Estudo da composição química da solução tampão a ser empregada na determinação do PFOS	57
4.5.8	Estudo da concentração da solução tampão a ser empregada na determinação do PFOS	58
4.5.9	Método de adição e recuperação na determinação do PFOS	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	SÍNTESE DE <i>QUANTUM DOTS</i> DE CdTe COM DIFERENTES ESTABILIZANTE	60
5.2	SÍNTESE DE <i>QUANTUM DOTS</i> DE CdTe COM DIFERENTES TAMANHOS	64
5.3	ESTUDO DO VOLUME DOS QDS	67
5.4	ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO ENTRE OS QDs E O PFOS	68
5.5	ESTUDO DO pH PARA A DETERMINAÇÃO DO PFOS	69
5.6	ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO TAMPÃO A SER EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DO PFOS	71
5.7	ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO A SER EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DO PFOS	72
5.8	MECANISMO PARA AUMENTO DE LUMINESCÊNCIA	72
5.9	FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO PARA A DETERMINAÇÃO DO PFOS	76
5.10	MÉTODO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DO PFOS	78
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
7	PERSPECTIVAS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

Os compostos perfluorados (PFCs) são um grupo de substâncias orgânicas, principalmente polímeros, que consistem em hidrocarbonetos cujos átomos de hidrogênios foram substituídos por átomos de flúor (STAHL, MATTERN & BRUNN, 2011). Eles apresentam propriedades hidrofóbicas e surfactantes, que fazem com que sejam amplamente utilizados em produtos comerciais e industriais, como, por exemplo, espumas de combate a incêndio, produtos têxteis, cosméticos, material de construção, revestimentos, inseticidas, aditivos de polímeros, entre outros (LI, LI & GRACE, 2015).

Por causa da estabilidade das ligações de flúor-carbono, esses compostos apresentam altas estabilidades químicas e termais. Essas características fazem com que essas substâncias possam ser bioacumuláveis, resistentes à degradação e potencialmente tóxicas (ZANG *et al.*, 2015). Os PFCs são detectados, em geral, em recursos hídricos, como rios, lagos e oceanos, mesmo em locais remotos (YOUNG *et al.*, 2007; MURAKAMI *et al.*, 2009), onde devem persistir por muito tempo (LUTZE *et al.*, 2018). Além de matrizes aquáticas, também são encontrados em outras matrizes ambientais: ar, solo, em animais selvagens e, até mesmo, em sangue e urina humanos (XIAO, 2017).

Existem vários tipos de PFCs e, dentre eles, destacam-se os ácidos alquilperfluorados (PFAA), como o ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS). O PFOS recebe uma atenção especial desde 2009, quando, na convenção de Estocolmo, recebeu a classificação de poluente orgânico persistente (POP), tendo seu uso e produção restringidos, além de restrições de comercialização fixadas de 2001 a 2004 pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (ENDS, 2004) e em 2006 pela Directiva 2006/122/CE (CE, 2006). Apesar disso, espera-se que o composto persista por muitos anos no meio ambiente, uma vez que ainda pode ser encontrado em depósitos de lixo, em plantas de tratamento de água e em águas de superfície.

Dentre as diferentes estratégias empregadas na detecção de PFOS estão a cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) (YI *et al.*, 2016; LOOS *et al.*, 2017), cromatografia líquida com espectrometria de massa (LC-MS) (TAHZIZ, HARON & AZIZ, 2020), eletrodos íon seletivo de membrana (CHEN *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2017), bem como métodos colorimétricos (LIU *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2020). Outras estratégias também utilizadas são impressão molecular na detecção por fluorescência (FENG *et al.*, 2014), fotoeletroquímica (THANHTHUY *et al.*, 2014), eletroquimiluminescência (CHEN *et al.*, 2015) e eletroquímica (YANG *et al.*, 2018). Contudo, esses métodos podem necessitar de

etapas de pré-processamento complicadas bem como recursos de alto custo, então, seria interessante o desenvolvimento de um método simples, rápido, sensível e de baixo custo para determinação rápida de PFOS.

Quantum Dots (QDs), também conhecidos como pontos quânticos, são nanocristais de semicondutores coloidais cujas propriedades ópticas e eletrônicas têm atraído a atenção para aplicações em sensores fotoluminescentes (COSTA-FERNÁNDEZ, PEREIRO & SANZ-MEDEL, 2006). Isso porque possuem dimensões na ordem de nanômetros (1-10 nm), menores que o raio de Bohr, o que faz com que tenham um comportamento diferente dos materiais em escala de tamanho macro e suas propriedades se assemelhe às dos átomos, devido ao regime de confinamento quântico (FRANÇA, 2020).

Os QDs apresentam alta eficiência de luminescência, amplo espectro de excitação, espectro de emissão estreito, simétrico e com comprimento de onda de emissão máxima ajustável pelo tamanho da nanopartícula (ZHANG, XU & LI, 2009). Apresentam também boa fotoestabilidade, intervalos de tempo de vida entre 10 e 100 ns, grande deslocamento de Stokes (> 50 nm) e valores de rendimento quântico que chegam a 80% (SILVA *et al.*, 2010; SMYDER; KRAUSS, 2011). Essas características fazem com que os QDs sejam populares em sensoriamento óptico, proporcionando alta sensibilidade e seletividade (RAMOS *et al.*, 2018) como é o caso do uso para especiação de Cr (III) (DE SOUZA *et al.*, 2015), Hg (II) (PAIM *et al.*, 2017) e Pb (II) (GAN *et al.*, 2017; GARCIA-CORTES *et al.*, 2017).

Entre os QDs mencionados na literatura estão o telureto de cádmio (CdTe), seleneto de cádmio (CdSe) e sulfeto de zinco (ZnS), nos quais um agente estabilizador, como ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), ácido tioglicólico (TGA) ou cisteamina (CA), é introduzido na superfície para proporcionar estabilidade a nanopartícula (KUANG *et al.*, 2010). Assim, dependendo da sua interação com o estabilizador na superfície do QD, um composto de interesse pode gerar respostas diferentes com magnitudes variáveis, podendo ser usado para uma detecção que resultará em específico perfil analito-resposta (BARATI *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2018).

Desta maneira, este trabalho teve como objetivo determinar a concentração de PFOS em amostras de águas usando QDs (CdTe). Para isso foram tratados QDs com diferentes estabilizantes (MPA, TGA e CA) como sondas fluorescentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A atividade industrial representa um papel fundamental no desenvolvimento do mundo, uma vez que, tanto a evolução de processos de fabricação quanto a descoberta de novas tecnologias permitem que o homem transforme a sociedade e sua relação com o meio. O processo de industrialização do Brasil começou no fim do século de XIX, o qual teve seu maior crescimento no século XX devido a incentivos do governo que objetivavam uma menor dependência com o mercado internacional (SARTI; HIRATUKA, 2011).

A indústria representa 20,4% do PIB brasileiro e é responsável por 69,2% das exportações de bens e serviços, segundo dados de agosto de 2021 da Confederação Nacional da Indústria. O Brasil possui um parque industrial diversificado, sendo que os setores com maior participação no PIB industrial, segundo levantamento feito em 2018, são eletricidade, gás, água e outras utilidades, alimentos, extração de minerais metálicos, construção de edifícios e obras de infraestrutura, derivados de petróleo e biocombustíveis, químicos, metalurgia e veículos automotores (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2021).

A industrialização surge em um momento histórico no qual os possíveis impactos que os processos produtivos poderiam ter não eram prioridade, porque ainda não se tinha a consciência de que os recursos naturais não seriam inesgotáveis. Contudo, os impactos ambientais se tornaram cada vez mais evidentes, com o advento do desenvolvimento das sociedades, e as empresas foram obrigadas a agir em prol da diminuição dos despejos de poluentes no meio ambiente, numa abordagem mais corretiva que preventiva. A atividade industrial levou a geração de poluentes na atmosfera, nos solos e nos cursos d'água, acarretando no surgimento de problemas de saúde pública. Os resíduos sólidos, emissões de gases e efluentes líquidos são as causas mais comuns desses impactos, além de acidentes e vazamentos não controlados (JURAS, 2015), o que afeta a qualidade e disponibilidade dos recursos naturais, como corpos hídricos, solos e o ar.

Felizmente, com a evolução da conscientização acerca dos impactos e da necessidade de proteger os ecossistemas, atores do ramo industrial já enxergam a preservação da qualidade do meio ambiente como imprescindível para que o processo produtivo seja sustentável e, ainda, a legislação e órgãos ambientais impõem controles e restrições nesse sentido. Inclusive, a melhoria da qualidade da água por meio da redução da poluição e redução do despejo de produtos químicos perigosos, promovendo industrialização inclusiva e sustentável, é uma das

metas da Agenda 2030 de Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU) (ONU, 2015).

A água é um recurso natural indispensável à sobrevivência dos seres vivos e, apesar de abundante, constituindo 70% da superfície terrestre, apenas 0,3% é doce e adequada ao consumo humano, segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) (PNUMA, 2015). Além disso, por causa do crescimento populacional e industrial, houve um aumento de demanda pela água doce nos últimos anos.

A água é utilizada em várias etapas nos processos industriais, como lavagem de pisos e equipamentos, sistemas de controle de emissão de gases, processos de troca térmica e processo produtivo. Nessas etapas, vários contaminantes podem ser transferidos para a água, tornando-a rica em sólidos, carga orgânica, corantes e íons metálicos, que se lançados no meio ambiente podem gerar efeitos nocivos e, por isso, sofrem controles legais para limitar suas emissões por órgãos reguladores (BILA; DEZOTTI, 2007; BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018).

Em consequência do crescimento da demanda por água doce, aumentou-se a contaminação dos corpos d'água por causa do crescimento da presença de compostos orgânicos com resistência à biodegradação, oriundos, em grande parte, não só de resíduos industriais, como também domésticos e agrícolas. Tais compostos são encontrados em baixas concentrações no ambiente, na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, e são classificados com Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (BILA; DEZOTTI, 2007; BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018). Os POPs são substâncias orgânicas sintéticas, persistentes no ambiente, tóxicas para organismos humanos e que podem ser encontrados em todas as partes do mundo, até mesmo as mais remotas, devido à estabilidade e facilidade que possuem de serem transportados por longas distâncias (XU; WANG & CAI, 2013). Eles podem ser divididos em pesticidas (ex. DDT, aldrina, toxafeno), em Policlorobifenilos (PCBs) e Dioxinas e Furanos, sendo estes resultantes sobretudo de incinerações industriais e de resíduos (YOGUI *et al.*, 2021).

Outro tipo de contaminante encontrado em corpos hídricos são os Interferentes Endócrinos (IEs), que são substâncias que agem interferindo na ação de hormônios nos seres humanos e animais bloqueando/mimetizando hormônios naturais, ou respondendo de forma não correspondente aos estímulos do corpo ou estimulando a super/subprodução de hormônios pelo sistema endócrino (ENDOCRINE SOCIETY, 2015). As principais consequências nos organismos são: câncer de próstata e de ovário, infertilidade, diminuição da qualidade do sêmen e alterações no sistema imunológico (BILA; DEZOTTI, 2007; ISMAIL *et al.*, 2009). Dentre o grupo de produtos químicos industriais que apresentam a IE

estão os ftalatos, bisfenol A, defensivos agrícolas, alquifenóis e os compostos perfluorados (CASALS-CASAS; DESVERGNE, 2011).

2.1 COMPOSTOS PERFLUORADOS

Os compostos perfluorados (PFCs) são uma classe de compostos orgânicos sintéticos formados por uma estrutura de carbono linear e hidrofóbica, cujos átomos de hidrogênio foram substituídos por átomos de flúor, do tipo $\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_n\text{-R}'$, com, ao menos, uma ligação a um radical hidrofílico diferente ($\text{R}'=\text{CF}_2\text{OH}$, COOH , CO-NH_2 , $\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{NHR}'_2$ ou $\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$) (EFSA, 2008; POSNER, 2012). O componente de flúor dos PFCs fornece tensão superficial extremamente baixa e é responsável por sua natureza hidrofóbica e lipofóbica única (GENUIS *et al.*, 2013). Além disso, a alta energia de ligação C-F (cerca de 466 kJ mol^{-1}) (BOSSI *et al.* 2008; VECITIS *et al.*, 2009), a alta estabilidade térmica comparada aos hidrocarbonetos (ARVANITI; STASINAKIS, 2015; FERNANDEZZ *et al.*, 2016) e o elevado potencial de redução do flúor em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ($\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$, $E^\circ=3,6 \text{ V}$) (PAN *et al.*, 2016; MAN *et al.*, 2018) os tornam altamente estáveis e muito resistentes a hidrólise, fotólise, biodegradação, biotransformação e ataque de ácidos ou bases (CUI *et al.*, 2017).

Em decorrência de suas características, eles vêm sendo utilizados em diversas aplicações, por mais de 60 anos, tanto em tratamentos de superfície, como em várias aplicações industriais, como também em produtos do dia a dia, como embalagens de alimentos, tintas, ceras, adesivos, espumas contra incêndio, óleos ou no revestimento de alguns utensílios de cozinha, entre outros (CLARA *et al.*, 2009; POSNER, 2012).

Apesar das excelentes propriedades e das várias aplicações, os PFCs têm sido produzidos e lançados ao ambiente há mais de meio século. Sua produção em larga escala começou no ano de 1950, e, como resultado, eles se tornaram contaminantes ambientais onipresentes. Os PFCs podem ser introduzidos no ambiente por fontes diretas, como descargas industriais e de estações de tratamento de esgoto (ETEs) e também podem ser produtos de degradação de fluoropolímeros, como o Teflon®, ou impurezas de reações químicas e chegar ao meio ambiente por esta rota (PREVEDOUROS *et al.*, 2006; BOSSI *et al.*, 2008; ARVANITI; STASINAKIS, 2015).

Em decorrência da ligação C-F, os PFCs são bastante estáveis, como já mencionado, o que podem torná-los POPs. Assim, devido à sua persistência e ao seu potencial de bioacumulação e distribuição global, os PFCs têm sido alvo de estudos de monitoramento ambiental, em especial de amostras biológicas aquáticas (HOUDE *et al.*, 2011). Entretanto,

são bastante escassos os dados, no Brasil, acerca de contaminações atribuídas a estes compostos, bem como dos níveis e riscos de sua ingestão através da alimentação, uma vez que o consumo alimentar é tido como uma das principais formas da população ser exposta aos PFCs (SCHECTER *et al.*, 2010).

Essas substâncias já foram detectadas no soro humano (HARADA *et al.*, 2004; KANNAN *et al.*, 2004), no sangue do cordão umbilical (ARBUCKLE *et al.*, 2013a; ARBUCKLE *et al.*, 2013b; LLORCA *et al.*, 2012), em plasma seminal (GURUGE *et al.*, 2005), no leite materno (FROMME *et al.*, 2010; SUNDSTROM *et al.*, 2009), urina, saliva e cabelo (PEREZ *et al.*, 2013). Podem estar associados a proteínas de ligação de ácidos graxos no fígado ou de albumina no sangue (HAN *et al.*, 2003). Também foram comprovados, por meio de estudo com animais de laboratório, efeitos crônicos e subcrônicos, como hepatotoxicidade, carcinogenicidade e efeitos hormonais (LAU *et al.*, 2007). Além disso, podem ser imunotóxicos (CORSINI *et al.*, 2011), inibir diretamente a produção de citocinas em leucócitos humanos em cultura (CORSINI *et al.*, 2012) e aumentar resistência à insulina, relacionada à geração de estresse oxidativo (KIM *et al.*, 2015).

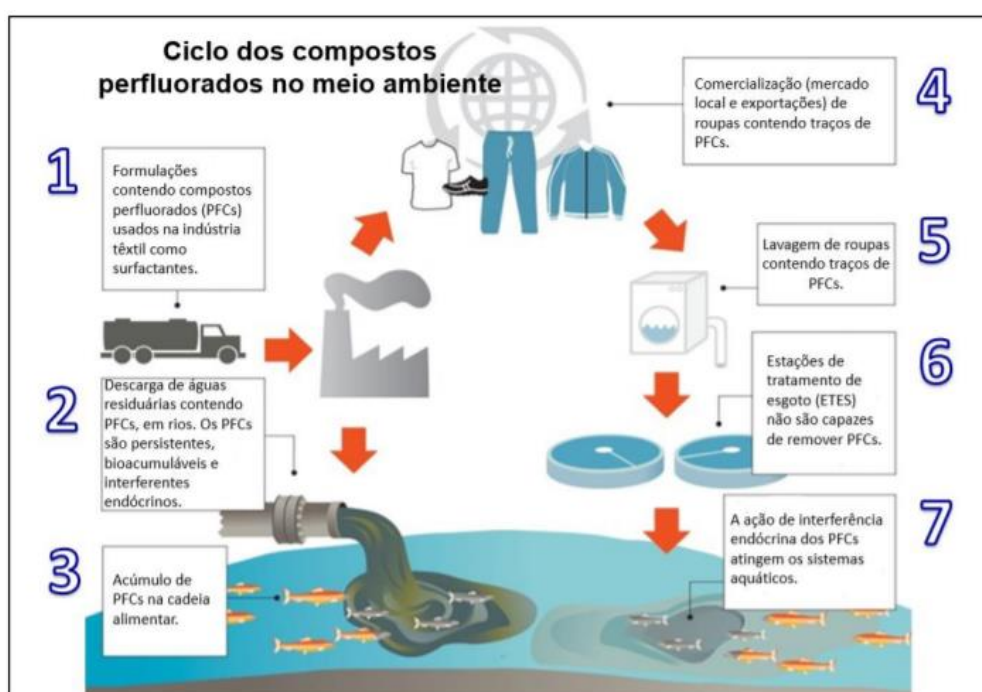
Os PFCs são principalmente encontrados no ambiente aquoso, em matrizes diversas, incluindo ar, água superficial, sedimentos, invertebrados aquáticos, peixes e outros animais selvagens (MARTIN *et al.*, 2003). Existem vários caminhos que possibilitam a entrada dos PFCs no meio ambiente, já que esses contaminantes podem ser detectados tanto em águas residuais como em águas superficiais e subterrâneas (STASINAKIS *et al.*, 2013).

A contaminação por PFCs é resultado de uma combinação de contaminação de fonte pontual, quando facilmente identificada e diagnosticada, e difusa, cuja origem não pode ser facilmente identificada (FURL *et al.*, 2011). As principais fontes de contaminação são: efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETARs) (CAMPO *et al.*, 2015; SCHAIER *et al.*, 2014), aterros (BOSSI *et al.*, 2008), precipitação (SCOTT *et al.*, 2006), escoamento (SKUTLAREK *et al.*, 2006; XIAO *et al.*, 2012) e uso de espumas formadoras de filme aquosas (AFFFs) (PREVEDOUROS *et al.*, 2006). Esses produtos se acumulam nas águas superficiais, que é o principal meio para o transporte e reservatório de PFCs no meio ambiente (MCLACHLAN *et al.*, 2007; PREVEDOUROS *et al.*, 2006).

A contaminação de rios e águas costeiras com esses compostos, próximos a áreas urbanas, é relacionada em vários estudos (LOOS *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2011; THOMPSON *et al.*, 2011b), que sugerem que a descarga de estações de tratamento de esgoto (ETEs) (CAMPO *et al.*, 2014) e estações de tratamento de águas residuais urbanas e industriais (ETARs) são fontes pontuais relevantes para a poluição de PFCs das águas

(CHIMEDDULAM; WU, 2013). Isso porque, em decorrência de suas propriedades físico-químicas, a eficiência de tratamento das ETARs é muito baixa e, aparentemente, ineficiente nas ETEs (CAMPO *et al.*, 2014), o que faz com que, provavelmente, esses compostos cheguem à água tratada para o consumo humano (SCHULTZ *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2011). Isso porque as águas superficiais são uma das principais fontes de água potável (THOMPSON *et al.*, 2011) e sua contaminação poderia levar a um comprometimento da qualidade da água de fontes de água potável, afetando a saúde humana (PAN *et al.*, 2014). A Figura 1 ilustra como o uso de PFCs na indústria têxtil pode levar a contaminação de recursos hídricos e de espécies aquáticas da cadeia alimentar.

Figura 1- Ciclo dos compostos perfluorados no meio ambiente.

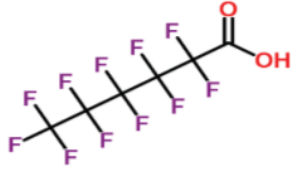
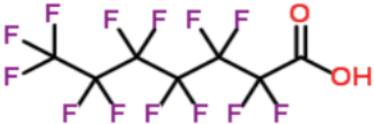
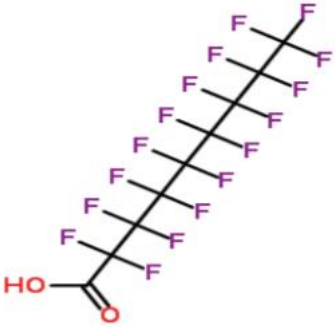
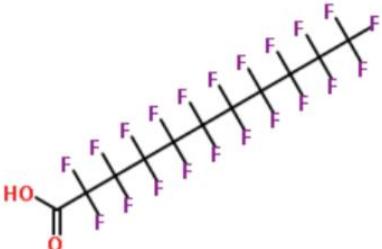
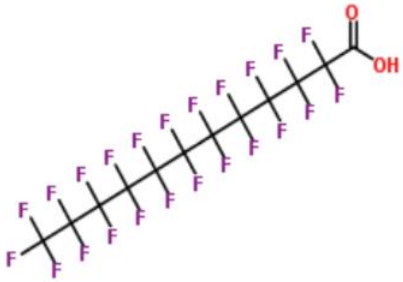


Fonte: Adaptado de Furtado (2020).

Os PFCs incluem uma vasta gama de substâncias, cujas principais são mostradas na Tabela 1, dentre as quais estão os ácidos perfluoroalquil carboxílicos (PFCAs), ácidos perfluoroalquilsulfônicos (PFSA), perfluoroalquilsulfonamidas (FOSAs) e perfluoroalquilsulfonamidoetanóis (FOSEs). Já os compostos polifluorados compreendem álcoois fluoroteloméricos (FTOHs) (CAMPO *et al.*, 2014), e se destacam o ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS), usado na indústria de semicondutores e na mistura de espuma de combate ao fogo, e o ácido perfluorooctanoico (PFOA), usado na produção de fluoropolímeros como o Teflon®, dentre outras aplicações (RAHMAN *et al.*, 2014). Os dois

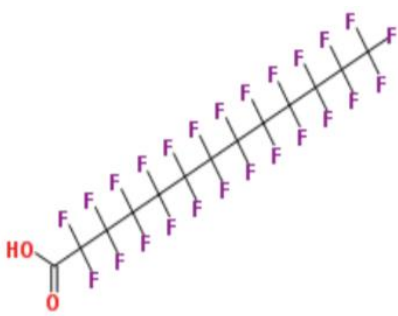
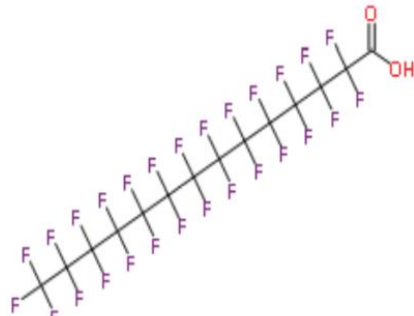
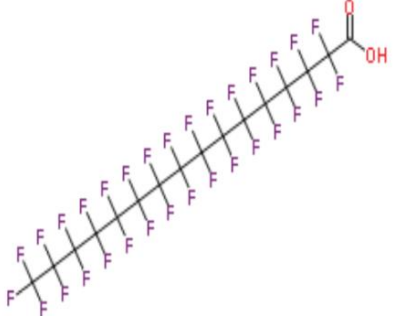
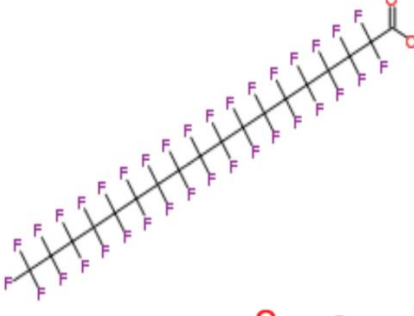
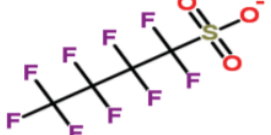
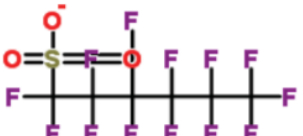
ácidos citados estão destacados em negrito na Tabela 1, uma vez que a maioria dos estudos de ocorrência de água potável e ambiental têm esses compostos como alvo.

Tabela 1 - Nome, sigla, fórmula e estrutura molecular dos ácidos perfluorados

Nome	Sigla	Fórmula	Estrutura molecular
Ácido perfluorohexanoico	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	
Ácido perfluoroheptanoico	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	
Ácido perfluorooctanoico	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	
Ácido perfluorononanoico	PFNA	$C_9HF_{15}O_2$	
Ácido perfluorodecanoico	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	
Ácido perfluoroundecanoico	PFUnDA	$C_{11}HF_{21}O_2$	
Ácido perfluorododecanoico	PFDoDA	$C_{12}HF_{22}O_2$	

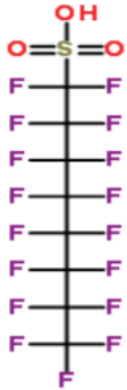
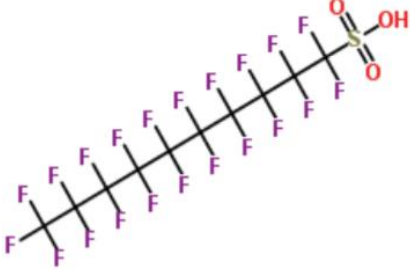
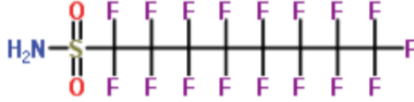
Continua

Continuação.

Nome	Sigla	Fórmula	Estrutura molecular
Ácido perfluorotridecanoico	PFTTrDA	$C_{13}HF_{25}O_2$	
Ácido perfluorotetradecanoico	PFTeDA	$C_{14}HF_{27}O_2$	
Ácido perfluorohexadecanoico	PFHxDA	$C_{16}HF_{31}O_2$	
Ácido perfluorooctadecanoico	PFODA	$C_{18}HF_{35}O_2$	
Perfluorobutano sulfonato	PFBS	$C_4F_9O_3S$	
Perfluorohexano sulfonato	PFHxS	$C_6F_{13}O_3S$	

Continua.

Conclusão.

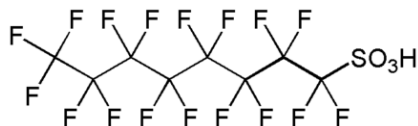
Nome	Sigla	Fórmula	Estrutura molecular
Ácido perfluorooctanossulfônico	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	
Perfluorodecano sulfonato	PFDS	$C_{10}HF_{21}O_3S$	
Perfluorooctano sulfonamida	PFOSA	$C_8H_2F_{17}NO_2S$	

Fonte: Adaptado de Rahman *et al.* (2014)

2.1.1 Ácido Perfluorooctanossulfônico (PFOS)

O ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS) é um composto sintético que pertence à família dos PFCs, de fórmula molecular $C_8F_{17}SO_3H$, possuindo na sua estrutura 8 carbonos e um grupo funcional $-SO_3H$ (Figura 2).

Figura 2 - Representação molecular do PFOS



Fonte: OECD (2007).

Em geral, ele é utilizado como sal (de potássio, sódio, amônia ou lítio) ou incorporado numa matriz polimérica. Como já mencionado, em decorrência das fortes ligações carbono-flúor, o PFOS apresenta alta estabilidade, sendo resistente a degradações metabólicas, ambientais e igualmente a biotransformações (OECD, 2012). Na Figura 2, é possível ver uma representação do composto e, na Tabela 2, se apresentam algumas das principais propriedades físicas e químicas do PFOS.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas de PFOS

Propriedades	PFOS (Ácido livre)
Descrição física (temperatura e pressão atmosférica)	Pó branco (sal de potássio)
Massa molar (g mol^{-1})	500,13
Solubilidade em água a 25°C (mg L^{-1})	680
Ponto de fusão (°C)	(sem dados)
Ponto de ebulição (°C)	258–260
Pressão de vapor a 25°C (mm Hg)	0,0002
pKa	-3,27
Coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc})	2,57
Constante da lei de Henry ($\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$)	Não mensurável

Fonte: Silva (2019).

2.1.1.1 Produção do PFOS

Por se tratar de um composto sintético, ele pode ser produzido através de dois processos diferentes: Fluoração eletroquímica (em inglês, *Electro-Chemical Fluorination* - ECF) e Fluorotelomerização (do inglês, *Fluoro telomerization* - FTM), bem como a partir de reações de degradação que envolvem os subprodutos destes dois processos (OECD, 2012).

No primeiro, o processo Simons ECF foi licenciado pela 3M, maior fabricante de PFOS, em 1945, e, posteriormente a 3M construiu um piloto ECF em 1949, iniciando a produção comercial em 1951 (3M Company, 1999). Neste processo, uma corrente elétrica é passada através de uma solução de matéria-prima orgânica e fluoreto de hidrogênio anidro líquido, que faz com que os átomos de hidrogênio sejam substituídos por átomos de flúor, criando assim ligações carbono-flúor (3M Company, 1999; USEPA, 2003; BUCK *et al.*; 2011). O ECF é usado para criar fluoretos de perfluoroalcanossulfonil (PASFs), que são precursores para outras substâncias perfluoroalquil (PFAS) baseadas em sulfonil. As PFAS sintetizadas por ECF podem conter uma mistura variável de isômeros perfluorados lineares e ramificados, bem como outros homólogos, subprodutos e impurezas (USEPA 2003; BUCK *et al.*; 2011). A origem da mistura variável é consequência das condições do processo, matérias-primas e equipamentos usados na produção, fazendo com que não seja um método muito eficiente, nem seletivo (USEPA 2003; BUCK *et al.*; 2011).

O segundo processo é a fluorotelomerização, que, de uma forma simplificada, é um conjunto de reações em cadeia que se iniciam com a reação do tetrafluoretileno (TFE) com pentafluoreto de iodo, levando à formação de uma mistura de perfluoroalquilo iodetos. Estes

últimos são intermediários importantes na fabricação de compostos perfluorados. Por meio deste processo, é possível obter apenas compostos com cadeias lineares e com elevado grau de pureza (OCHOA-HERRERA, 2008). O PFOS pode ainda formar-se a partir de reações de degradação que envolve os subprodutos destes dois processos.

2.1.1.2 Aplicações e Regulamentação do PFOS

Por causa de suas propriedades aditivas e surfactantes, o PFOS pode ser usado, tanto a nível comercial como industrial, em várias aplicações, e pode ser liberado no meio ambiente através da sua produção, uso e eliminação. Destaca-se sua aplicação em tecidos respiráveis e à prova de água, espumas de combate de incêndios e isoladores de fios elétricos (AHRENS, 2010; NTP, 2016). Ele tem sido alvo de diversos estudos que mostraram seus efeitos tóxicos no meio ambiente, tendo, inclusive, sido proibido em algumas partes do mundo (OECD, 2012).

O PFOS era o principal ingrediente na produção do repelente Scotchgard, produzido pela *3M Company*, que era não só utilizado em têxteis, como também na impermeabilização de outras superfícies. Entretanto, em 2000, houve estudos que detectaram a presença deste composto em amostras de sangue de diversos indivíduos, como também na biota e em amostras de estações de tratamento de águas. Por causa disso, a *3M Company* suspendeu, em 2002, a produção de PFOS, voluntariamente, substituindo a substância por ácido perfluorobutanossulfônico (PFBS). O composto também foi utilizado na fabricação de embalagens de produtos alimentares, o que levava à contaminação dos alimentos, configurando-se como uma importante fonte de contaminação do homem com PFOS. Da mesma forma, alguns incidentes que levaram a contaminação de rios próximos fizeram com que o uso da substância como aditivos de espuma de combate a incêndio fosse descontinuado, tendo sido proibido o seu uso em 2011 (MOODY *et al.*, 2002; WITTEVEEN+BOS *et al.*, 2016).

Atualmente, o PFOS já não é mais utilizado em larga escala, por causa de toda a problemática que o envolve, existindo regulamentações ambientais e legislação que restringem o seu uso fora do Brasil. Entre as marcas conhecidas, que comercializaram produtos que com a substância, destacam-se a Scotchgard™, a Tefal e o Post-it®.

Como já mencionado, com o surgimento de questões ambientais e de saúde relacionadas aos compostos perfluorados, principalmente PFOA e PFOS, no fim dos anos 90, fez com que um conjunto de países membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) realizasse estudos acerca das consequências de suas

utilizações, concomitante com a interrupção do uso do PFOS por parte da *3M Company*, o que fez com que o composto parasse de ser produzido nos EUA e na Bélgica (WITTEVEEN+BOS *et al.*, 2016). Já em 2002, através de uma proposta emitida pela US EPA (*United States Environmental Protection Agency*), o PFOS foi inserido como substância tóxica no âmbito da Lei de Controle de Substâncias Tóxicas (*Toxic Substances Control Act - TSCA*), recebendo um conjunto de regras/restrições para o uso de compostos perfluorados, no geral (WITTEVEEN+BOS *et al.*, 2016).

Em 2006, o Canadá incluiu o composto e os seus derivados na sua lista de substâncias prioritárias (*Priority Substances List*) de acordo com a Lei de Proteção Ambiental Canadense (*Canadian Environmental Protection Act*), e a União Europeia banuiu o uso de PFOS em produtos finais e semiacabados, estabelecendo uma concentração máxima de 0,005 % (m/m).

Em 2009, na Convenção de Estocolmo, os ácidos perfluorooctanossulfônicos foram caracterizados como compostos orgânicos persistentes e poluentes (WITTEVEEN+BOS *et al.*, 2016) e países como a China, Japão, Austrália e Nova Zelândia também estão a seguir estes exemplos, identificando o PFOS como um composto a ter em atenção e sobre o qual medidas devem ser tomadas (FSANZ, 2016).

Já no Brasil, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2018), o PFOS está classificado como uma substância que requer atenção, sendo ainda utilizado em dois setores: galvanoplastia e produção de sulfluramida para fabricação de iscas formicidas para o controle de formigas-cortadeiras dos gêneros *Atta* (saúvas) e *Acromyrmex* (quem-quéns).

Na galvanoplastia, são usados como surfactantes/agentes molhantes/eliminadores de névoa em cromagem dura e decorativa, uma vez que podem diminuir a emissão de cromo, melhorando o ambiente de trabalho no setor. Também são usados em aplicações de revestimento de outros metais como agentes para evitar a turvação do cobre depositado, além de surfactantes para evitar a formação de espuma em banhos de deposição de níquel e como agentes adicionados aos banhos de deposição de estanho para assegurar uma espessura uniforme (CETESB, 2018). O composto fica nos banhos de galvanoplastia, após o processo de revestimento de metal e são reutilizados várias vezes antes do descarte. Os resíduos devem ser tratados como resíduos perigosos, neste caso, o procedimento é considerado como sendo um processo fechado, sem liberação de PFOS. Contudo, muitas empresas de pequeno porte podem não ter estrutura para manutenção dos banhos e gerenciamento dos resíduos, levando a contaminação. Vale ressaltar que essas substâncias também podem ser encontradas em outros

setores, que a utilizam ou já a utilizaram no passado como no setor de embalagens alimentícias (CETESB, 2018).

O Brasil é o único produtor de sulfluramida para iscas formicidas e o produto é comercializado e utilizado em todos os estados brasileiros, além de alguns países da América Latina, onde há o predomínio das formigas cortadeiras. Então, quando o PFOS e seus derivados entraram em vigor na Convenção de Estocolmo, foi enviada para a Convenção uma solicitação de registro de finalidade aceitável para o uso da sulfluramida para controle específico de formigas cortadeiras, abrindo uma brecha para o uso da substância (CETESB, 2018). A Associação Brasileira das Empresas Fabricantes de Iscas Inseticidas (ABRAISCA) afirma que a sulfluramida é necessária para garantir a segurança das pessoas e do meio ambiente, na direção oposta de grupos ambientalistas, que defendem a existência de outras maneiras eficazes de matar formigas cortadeira sem o uso de um POP. O fato é que os produtos que contêm a substância, como o Mirex-S, Atta MEX-S e Dinagro-S, estão amplamente disponíveis nas lojas e são usados para combater todos os tipos de insetos no Brasil. Além disso, o uso da sulfluramida cresceu, entre 2004 e 2015, com sua produção resultando em até 487 toneladas de PFOS liberadas no meio ambiente e, como persiste, aparece cada vez mais no solo, plantas, águas costeiras e rios no Brasil (GILLJAM *et al.*, 2016).

2.1.1.3 Ocorrência e Toxicologia do PFOS

Quantidades significativas de PFOS já foram registradas no Oceano Pacífico a cerca de 1000 m de profundidade como também em amostras de sangue e fígado de animais em regiões árticas, ursos polares, focas e raposas, por exemplo, e, também, em peixes, aves e anfíbios (POULSEN; JENSEN & WALLSTRÖM, 2005; VIANA *et al.*, 2010).

É possível detectar a presença do PFOS e seus derivados majoritariamente no sangue, rins e fígado (OECD, 2012). Alguns testes realizados em animais mostraram que esse composto não é eliminado através de reações metabólicas e de excreção e ainda seu tempo de meia vida muda de acordo com a espécie. O tempo de meia vida de PFOS para ratos é de 100 dias e para macacos é de 200 dias, já nos seres humanos pode chegar aos 5,4 anos. Além disso, também foi demonstrado que ele pode chegar ao feto, atravessando a barreira sangue-placenta (EFSA, 2008).

O PFOS é absorvido muito rápido após a ingestão, afetando primeiramente o fígado e podendo se acumular no sangue, intestino e cérebro. Este contaminante pode ser responsável por formação de tumores no intestino e no cérebro (POULSEN; JENSEN & WALLSTRÖM,

2005). Alguns testes realizados pelo *U.S. Department of Health and Human Services* mostraram que o PFOS pode alterar o sistema imunológico dos seres humanos e testes epidemiológicos observaram uma associação entre exposição ao PFOS e a ocorrência de câncer na bexiga (EFSA, 2008). A *Food Standards Australia New Zealand* (FSANZ) determinou em 2016 que a dose diária tolerável para esse composto é cerca de 0,020 µg por kg de massa corporal por dia (FSANZ, 2016). Entretanto, ainda não foi possível prever com elevado grau de confiança nos riscos associados a exposição dos seres humanos ao PFOS.

Um estudo realizado no início dos anos 2000 detectou a presença de concentrações de PFOS entre 3 e 120 µg L⁻¹ em algumas bases da força aérea americana (Michigan, Nevada e Florida), provavelmente relacionada ao uso de espumas de combate a incêndio (POULSEN; JENSEN & WALLSTRÖM, 2005). No mesmo período ocorreu um derrame de 22.000 L dessa espuma, no Canadá, que continha cerca de 300 Kg de PFOS, contaminando o rio Etobicoke Creek (MOODY *et al.*, 2002). Concentrações entre os 17 e 54 ng L⁻¹ também foram encontradas em amostras de água do rio Tennessee, no Alabama, oriundas de efluentes de fábricas que produziam compostos perfluorados (HANSEN *et al.*, 2002). Já em 2003, no Japão, níveis de PFOS entre 0,1 e 4 ng L⁻¹ foram detectados em amostras de água da torneira de estações de tratamento de água diferentes (HARADA, 2003; POULSEN; JENSEN & WALLSTRÖM, 2005). Também nesse período inicial da problemática, foram identificadas, em várias espécies de animais aquáticos, aves e anfíbios, concentrações superiores a 1 ng g⁻¹ (GIESY; KANNAN, 2002). Um estudo realizado entre 2004 e 2010 em 15 países, coletando amostras nos rios de 41 cidades, detectou concentração média de PFOS variando de não detectada a 70,1 ng L⁻¹, sendo maiores em áreas industrializadas (THOMPSON; EAGLESHAM & MUELLER, 2011). Já um estudo realizado numa lagoa de evaporação usada para coletar as águas residuais decorrentes de exercícios de combate a incêndio em uma base aérea militar de Edimburg (sul da Austrália) detectou concentrações nos sedimentos de 38 mg g⁻¹ para PFOS (ARIAS; MALLAVARAPU & NAIDU, 2015). Concentrações do composto também foram encontradas em amostras de sangue e água, 618 ng L⁻¹ e 33 ng mL⁻¹ respectivamente. As amostras de sangue eram de residentes adultos e a água era proveniente de poços do condado de El Paso, no Colorado (MCDONOUGH *et al.*, 2021).

Além dos dados liberados pela *3M Company*, em 2000, sobre a produção de 300.000 toneladas de PFOS, não existem dados suficientes para determinar o quanto desse composto foi produzido no mundo e, infelizmente, apesar de haver certa regulamentação a cerca do PFOS, muito provavelmente a sua liberação no ambiente ainda ocorre em decorrência dos produtos que o apresentam em sua constituição (POULSEN; JENSEN & WALLSTRÖM,

2005). Por isso, diferentes estratégias para determinação do PFOS vêm sendo empregadas, como é mostrado a seguir.

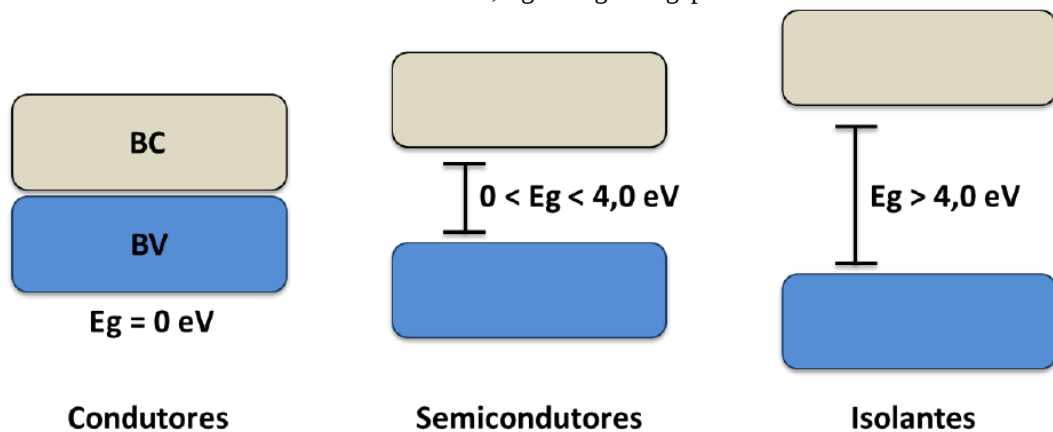
Chen *et al.* (2013) usaram eletrodos íon-seletivos com membranas trocadoras de ânions fluorados para a detecção potenciométrica de PFOS e PFO^- . Feng *et al.* (2014) desenvolveram um sensor de fluorescência de impressão molecular para detectar PFOS ancorando o polímero sensor na superfície de sílica por meio da impressão molecular de superfície e imobilizando o corante de fluorescência e a amina orgânica responsáveis pela detecção por extinção de fluorescência. Thanhthuy *et al.* (2014) desenvolveram nanotubos de TiO_2 com polímero de impressão molecular para determinação fotoeletroquímica do PFOS. Loos *et al.* (2017) detectaram por meio de GC-MS concentrações elevadas de PFOS em amostras do rio Danúbio e seus afluentes. Tahziz *et al.* (2020) desenvolveram e validaram um método analítico para detectar e determinar a concentração de PFOS e PFOA em gemas de ovos usando LC-MS. He *et al.* (2020) usaram um corante básico de fenotiazina (azul de toluidina) e uma sonda colorimétrica para a detecção do PFOS por meio do espalhamento de ressonância Rayleigh.

Entretanto, alguns destes métodos exigem complicadas etapas de pré-tratamento e equipamentos de alto custo. Portanto, é necessário desenvolver um método simples, rápido, sensível e de baixo custo para rápida determinação de PFOS como uma nova proposta para determinar este analito.

2.2 QUANTUM DOTS (QDs)

O compartilhamento de elétrons entre átomos forma moléculas cujos orbitais moleculares determinam a natureza física e química delas. Quando um material é formado a partir do empacotamento de várias moléculas em rede ordenada, ele forma uma rede cristalina, na qual os orbitais moleculares são sobrepostos e rearranjados energeticamente, o que faz com que se forme a estrutura de bandas, como mostrado na Figura 3. Nela a estrutura eletrônica dirá respeito ao material como um todo e não apenas a moléculas individuais (FREITAS, 2015).

Figura 3 - Estrutura de bandas para condutores, semicondutores e isolantes. BC: banda de condução, BV: banda de valência, Eg: energia de gap

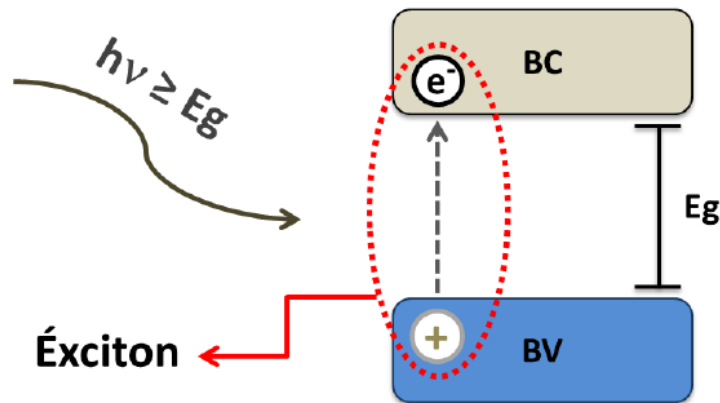


Fonte: Silva (2019).

Na estrutura de bandas, a de menor energia é chamada Banda de Valência (BV), que consiste em um conjunto de orbitais ligantes de menor energia completamente preenchidos, e a de maior energia é a Banda de Condução (BC), conjunto de orbitais antiligantes, comumente vazios. A BV e a BC são separadas por um nível energético, chamado *bandgap* ou energia de gap (E_g), no qual, em uma rede cristalina ideal (sem defeitos), nenhum elétron da BV pode transitar (FREITAS, 2015).

Uma das formas de avaliar a classificação de um material entre condutor, isolante e semicondutor, além da condutividade do material em relação à temperatura, é a E_g . Quando não existe diferença entre BV e BC e, portanto, os elétrons podem se movimentar livremente pela BC, o material é chamado de condutor ou metálico. Quando a diferença de energia entre as bandas é maior que 4 eV, a transferência de elétrons entre as bandas fica impedida e o material é classificado como isolante. Já os semicondutores estão situados em uma E_g intermediária ($0 < E_g < 4 \text{ eV}$) entre condutores e isolantes (IBACH; LÜTH, 2003) e, para que ocorra a passagem do elétron da BV para a BC, é necessária a energia de um fóton ($h\nu$). Essa passagem produz um buraco na BV e, junto com o elétron excitado para a BC, gera um par elétron-buraco, que se mantem juntos devido a forças Coulômbicas, originando uma “quasi-partícula” chamada éxciton, como mostrado na Figura 4 (WELLER, 1993; ROGACH *et al.*, 1996; SMYDER; KRAUSS, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016). O éxciton possui tempo de vida de nano-segundos e o processo de decaimento energético para BV é chamado de recombinação excitônica (GAPONENKO, 1998).

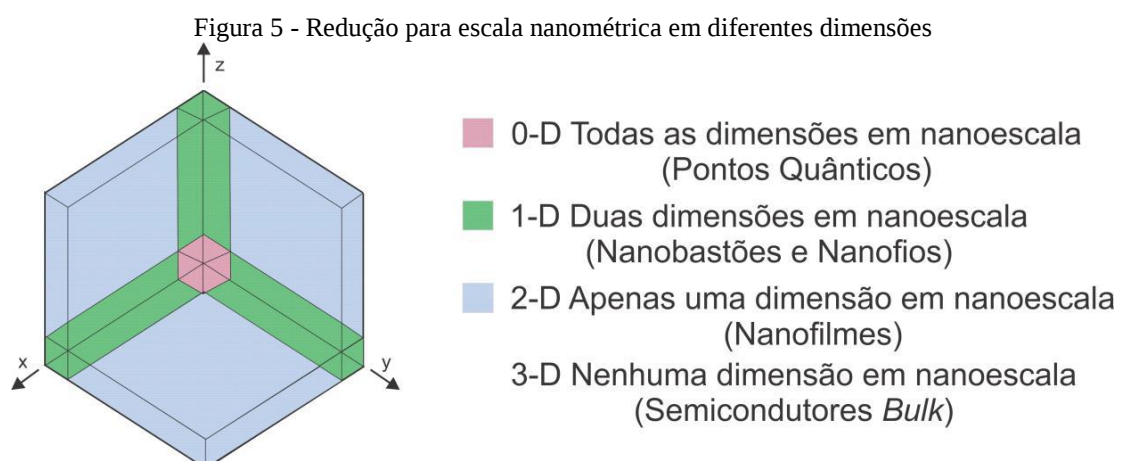
Figura 4 - Esquema de representação do éxciton gerado em materiais semicondutores após fotoexcitação



Fonte: Silva (2019).

Como a energia de ligação do elétron ao buraco é baixa, os portadores de carga estão tipicamente livres e se torna difícil observar éxcitons na temperatura ambiente em semicondutores na escala macroscópica (SMYDER; KRAUSS, 2011). Já em escala nanométrica, tanto o tamanho quanto as propriedades dos semicondutores são alterados. Quando o semicondutor tem três dimensões na escala macroscópica, ele é chamado de “*bulk*” e, se alguma das dimensões tiver tamanho inferior a 100 nm, é chamado nanomaterial.

Os nanomateriais podem ser classificados dependendo da quantidade de dimensões em escala nanométrica como nanofios/nanobastões, com uma dimensão (2-D), nanofilmes, com duas dimensões (1-D), ou *quantum dots*, com todas as três dimensões (0-D), como mostrado na Figura 5 (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).



Fonte: Freitas (2015).

Em decorrência da variação de tamanho dos nanomateriais, o número de átomos que compõem sua superfície é boa parte do número total e as propriedades intrínsecas do interior nos nanocristais mudam, por causa dos efeitos quânticos ligados à variação do tamanho, ou

seja, as propriedades ópticas ficam dependentes do tamanho do nanocristal e são diferentes se comparadas aos mesmos semicondutores macroscópicos, em virtude do confinamento quântico (ALIVISATOS, 1996; ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009; PASSOS *et al.*, 2016).

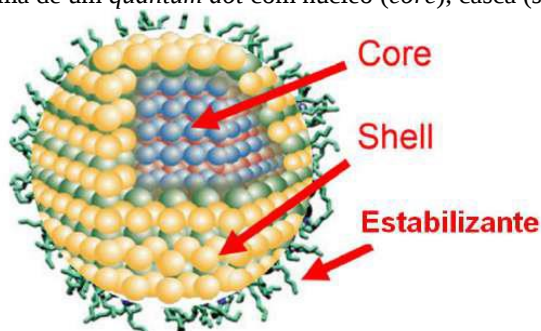
Dessa forma, QDs podem ser definidos como nanocristais de semicondutores coloidais com dimensões entre 1 e 10 nm e que sofrem o efeito de confinamento quântico (HE *et al.*, 2008). Esse efeito diz respeito ao confinamento dos portadores de carga (buracos e elétrons excitados) nas três dimensões, diminuindo o grau de liberdade do movimento do elétron e assim o tamanho das partículas é reduzido até um limiar onde as propriedades (ópticas, eletrônicas, mecânicas e magnéticas) são drasticamente alteradas. Isso provoca uma divisão na distribuição de energia de banda, gerando uma maior energia de *bandgap* (E_g) (MANSUR, 2010) e fazendo com que seus estados discretos se assemelhem aos estados eletrônicos de átomos e moléculas (HE *et al.*, 2008; MANSUR, 2010; SMYDER; KRAUSS, 2011; FREITAS, *et al.*, 2014; VALE *et al.*, 2015).

2.2.1 Características dos QDs

Os QDs são constituídos por um núcleo chamado *core* (caroço), que possui entre 100 e 100.000 átomos, e este núcleo é recoberto por uma camada de outro semicondutor chamada *shell* (casca), formada através de um processo chamado de passivação. Esse nanocristal é normalmente formado a partir de átomos dos grupos IIB-VIA, IIIA-VA ou IVA-VIA da tabela periódica.

E, ainda, há o agente estabilizador, que são moléculas orgânicas que possuem grupos tióis ou agentes surfactantes (GREEN, 2010) responsáveis pela estabilização do QD, bem como controle da cinética da síntese, da dispersividade no meio reacional e funcionalização da superfície das nanopartículas (ROGACH *et al.*, 1999). Na Figura 6 é mostrado um esquema simples do QD.

Figura 6 - Esquema de um *quantum dot* com núcleo (*core*), casca (*shell*) e estabilizante



Fonte: Souza (2016).

Eles podem ser classificados com base no número de componentes e na sua composição, levando-se em consideração onde se localizam os elementos que os compõem na tabela periódica (PEREIRA *et al.*, 2016). Os QDs formados a partir de dois elementos diferentes são ditos binários e podem ser, por exemplo, do tipo II-VI (CdS, CdSe, CdTe), III-V (GaAs), IV-VI (PbS), entre outros. Os formados a partir de três elementos diferentes, são chamados de QDs ternários, como é o caso do CuInS₂ (CIS), CuInSe₂ (CISE), AgInS₂ (AIS) e AgInSe₂ (AISE) que são do tipo I-III-VI₂. Já os quaternários são formados a partir de quatro elementos diferentes, como o Cu₂ZnSnS₄ que é do tipo I₂-II-IV-VI₄ (OMATA; NOSE; OTSUKA-YAO-MATSUO, 2009; SHEN; WANG, 2013; COUGHLAN *et al.*, 2017).

2.2.2 Propriedades dos QDs

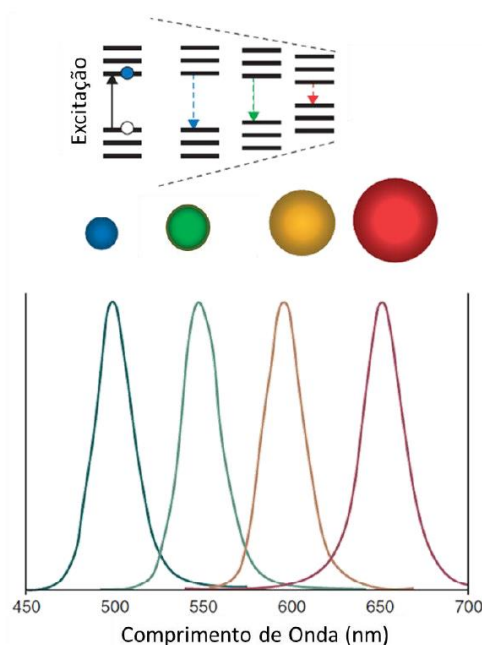
Os QDs possuem valores de rendimento quântico (RQ) relevantes, o que significa que boa parte dos fótons absorvidos, que promovem a excitação dos elétrons para a BC, se tornam fótons emitidos por meio de fluorescência ao retornar para BV (SMYDER; KRAUSS, 2011), fazendo com que possam combinar propriedades tanto de moléculas orgânicas cromóforas (fluoróforos) quanto de semicondutores *bulk* (HE *et al.*, 2008). Eles também podem ficar sob excitação constante durante horas, apresentando alta fotoestabilidade, e possuem a capacidade de absorver fótons com energia maior que seu *bandgap*, o que difere de corantes orgânicos de alto RQ (SMYDER; KRAUSS, 2011).

Os corantes, quando analisados por espectroscopia de fluorescência, necessitam de filtros especiais de alta qualidade para remover a luz de excitação, uma vez que os comprimentos de onda de emissão são muito próximos dos de absorção. Já os QDs apresentam uma maior diferença entre os comprimentos de onda de absorção e de emissão (deslocamento de Stokes, ΔS), e, em consequência, são capazes de serem excitados com energia acima da energia de *bandgap*, fazendo com que sejam mais versáteis em algumas

aplicações, como para sensores de múltiplos analitos (HE *et al.*, 2008; SMYDER; KRAUSS, 2011). Os QDs também possuem grande área superficial e diâmetro entre 1 e 10 nm, o que possibilita a adição de ligantes na sua superfície com propriedades específicas para serem aplicados como sensores.

As propriedades ópticas dos QDs são únicas e relacionadas com a dependência do tamanho da partícula com o *bandgap*. O controle do tamanho do QD é resultado do confinamento quântico, como já mencionado, e relaciona o comprimento de onda de emissão. Quando um fóton de energia maior ou correspondente a E_g atinge o nanomaterial, os elétrons são promovidos da BV para a BC e, quando retornam ao estado inicial, emitem parte da energia absorvida na forma de fluorescência. A energia de *bandgap* muda, para um mesmo material, dependendo do tamanho da partícula para um mesmo material, e assim, quanto maior o seu valor, menor o comprimento de onda de emissão das partículas e vice-versa. Logo, partículas menores emitem em regiões de maior energia, próximas ao azul e as partículas maiores emitem em regiões de menor energia, próximas ao vermelho, como mostrado na Figura 7 (JAMIESON *et al.*, 2007; DRBOHLAVOVA *et al.*, 2009; MANSUR, 2010).

Figura 7 - Representação do comportamento de dependência da propriedade óptica com o tamanho do QD



Fonte: Silva (2019).

Como consequência, é possível modular o comprimento de onda máximo de emissão de alguns QDs variando seu tamanho através da síntese, fazendo com que emitam de forma

seletiva em ampla faixa do espectro do ultravioleta ao infravermelho (MANSUR, 2010; PASSOS *et al.*, 2016; SMYDER; KRAUSS, 2011). Esta modulação do comprimento de onda permite diversas aplicações para os QDs nas áreas biomédica, tecnológica e optoeletrônica, em catálise, entre outras (PARK, JONGNAM *et al.*, 2007; BOOTH *et al.*, 2012; CHEKI; MOSLEHI; ASSADI, 2013; KAMAT, 2013).

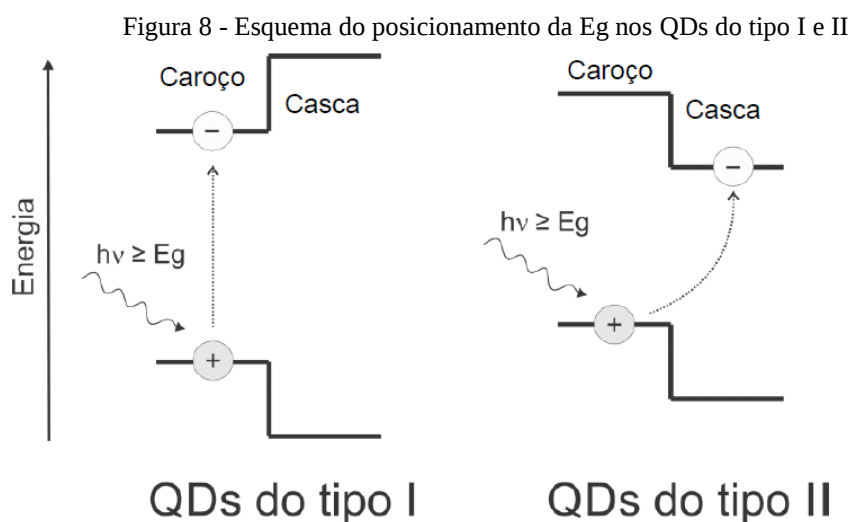
Um fator que pode interferir nas propriedades dos QDs são os defeitos cristalinos de superfície, uma vez que interferem no comportamento das propriedades químicas e físicas de um sólido. Eles podem surgir durante o crescimento do nanocristal ser pontuais e mais simples, quando há ausência de um átomo na estrutura ou presença de uma impureza no lugar dele (dopagem), ou mais complexos, quando há defeitos de deslocamento, com possibilidade de ocasionar alterações eletrônicas na estrutura do semicondutor e nas suas propriedades ópticas (TILLEY, 2008).

A formação de defeitos pontuais pode fazer com que surja dois estados: o aceitador e o doador. O primeiro aparece quando o defeito decorre de uma espécie deficiente em elétrons em comparação com as outras ou uma deficiência de elétrons na estrutura. Já o segundo, estado doador, ocorre quando o defeito é ocasionado por uma espécie rica em elétrons. Um exemplo é a dopagem de semicondutores baseados em silício (quatro elétrons de valência), que quando feita com elementos como o alumínio, gálio ou índio (três elétrons de valência) cria uma deficiência de elétrons e faz surgir um estado aceitador, fazendo com que o material assuma carga positiva (semicondutor tipo “p”). Já se a dopagem for feita com elementos com o fósforo, arsênio e antimônio (cinco elétrons de valência), elétrons ficam livres para se movimentar e o semicondutor fica negativamente carregado e faz surgir o estado doador (semicondutor tipo “n”) (TILLEY, 2008; MANSUR, 2010).

A alta razão entre área de superfície e volume do QD gera muitas imperfeições na superfície e ligações pendentes, que provocam armadilhas na estrutura de bandas do QD, criando decaimentos não radiativos, o que diminui o rendimento quântico do material e deixa o espectro de emissão mais largo. Uma forma de minimizar esse efeito é por meio da realização de um sistema de junção de semicondutores, sistema *core-shell*, que consiste em fazer um recobrimento da superfície de um QD com outro QD, para minimizar as imperfeições, melhorando as propriedades óticas (LI, YANG *et al.*, 2005; LIU; YU, 2009; MANSUR, 2010; SILVA *et al.*, 2010; SMYDER; KRAUSS, 2011).

Dependendo do tipo de semicondutor a formar a heterojunção, os QDs *core-shell* são classificados em tipo I e tipo II, com base no posicionamento da E_g do agente passivante, como mostrado na Figura 8. O QD é tido com tipo I quando a BC da casca possui nível

energético maior que a do caroço, uma vez que nesse caso o elétron fica confinado no caroço. Quando a BC da casca for mais próxima da BV do caroço, o QD é tido como tipo II, e os elétrons ficam presos na casca, uma vez que é a estrutura mais próxima do meio reacional, além de possuir defeitos na sua superfície (MANSUR, 2010; SILVA *et al.*, 2010).



Fonte: Freitas (2015).

2.2.3 Síntese

A síntese dos QDs pode ser dividida em duas etapas: formação dos núcleos e crescimento dos nanocristais. A formação dos nanocristais consiste na junção de moléculas e pequenos íons (precursores) com um ou mais átomos necessários para que o nanocristal se desenvolva. Ao serem introduzidas na reação, as moléculas/íons se degradam formando novas espécies reativas (monômeros) responsáveis pela nucleação e crescimento das nanopartículas. Alguns fatores podem interferir tanto no processo de nucleação quanto no de crescimento dos nanocristais na síntese, gerando variações nas propriedades dos QDs, como a concentração dos precursores, o pH, temperatura e o tempo de aquecimento (DAGTEPE; CHIKAN, 2008; SANTOS *et al.*, 2008).

As sínteses podem ser feitas da forma *bottom-up* e *top-down*. Na primeira, os nanocristais são formados através da agregação de moléculas/íons que ocorrem nas reações químicas realizadas em meio coloidal e tem como vantagem a facilidade da realização da síntese em larga escala, em comparação com outros métodos. Já na segunda, um material macroscópico é desgastado por meio de técnicas físicas como o ultrassom ou irradiação a laser, entre outras, até que se chegue à estrutura e tamanho desejados (SANTOS *et al.*, 2008; SCHMID, 2003).

As interações eletrostáticas (forças de Van der Waals) são responsáveis pela agregação e coagulação das partículas, bem como a manutenção e estabilidade dos sistemas coloidais. No entanto, existe uma tendência da área interfacial entre a fase dispersa e a dispersante ser minimizada, acarretando uma agregação e, conseqüentemente, precipitação das nanopartículas na dispersão coloidal, e, para diminuí-las, pode ser usado um agente estabilizante (DHONT, 1996), que também vai atuar no controle da cinética e aumento de estabilidade da síntese, além de adicionar grupos funcionais à superfície dos nanocristais. Como exemplos de estabilizantes que fornecem alta estabilidade e boa intensidade de luminescência estão a cisteamina (CA), o ácido mercaptopropiônico (MPA) e o ácido tioglicólico (TGA) (ZHANG *et al.*, 2003).

O uso de estabilizantes com grupos funcionais tióis é muito aplicado em diversas metodologias de síntese de QDs, entre elas, a do CdTe (QD alvo deste trabalho) (ZHANG *et al.*, 2003; ZHAO *et al.*, 2013). Rogach e colaboradores sintetizaram QDs de CdTe em meio aquoso usando estabilizantes com grupos tióis, comparando diferentes concentrações de precursores e temperaturas, a fim de produzir nanopartículas compatíveis com aquelas obtidas por meio de metodologias com organometálicos, com boa estabilidade e propriedades óticas (ROGACH *et al.*, 1999).

A descoberta da síntese dos QDs data da década de 1980, onde os pioneiros, Alfassi e colaboradores, propuseram a síntese de CdS e CdS-ZnS por meio do uso de técnicas de química coloidal (ALFASSI; BAHNEMANN; HENGLEIN, 1982). No mesmo período, Ekimov e Onuschenko realizaram a síntese de QDs do tipo II-VI, como CdTe e CdSe, de baixa densidade adicionando precursores calcogenados e metálicos em matriz de vidro, mas sem conseguir controlar o tamanho das partículas (EKIMOV; EFROS; ONUSHCHENKO, 1985; SILVA *et al.*, 2010). Além disso, os pesquisadores Rosseti, Nakahara e Louis E. Brus, em 1984, propuseram um estudo teórico e experimental de síntese dos QDs de CdS (BRUS, 1983; BRUS, 1984). Desde então, a investigação experimental e teórica com QDs aumentou significativamente (LOU *et al.*, 2014).

Já em 1990, um novo método para síntese não aquosa de CdS, CdSe e CdTe foi proposto por Murray e colaboradores, por meio do uso de precursores organometálicos com rápida injeção e uso de solventes em altas temperaturas (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993). Contudo, mesmo com o alto rendimento quântico obtido comparado com a Rodamina B (80%), boa dispersão de tamanhos e a alta estabilidade do nanocristal, metodologias organometálicas são altamente tóxicas, impedindo a utilização da partícula em sistemas

biológicos e necessitando de etapas de purificação e possuindo custo elevado para produção (SRINIVASAN; PAINTER, 2007).

As sínteses dos nanocristais podem ser realizadas em meio aquoso e não aquoso. A metodologia mais tradicional em meio aquoso é feita a partir da redução de calcogênio em pó e agentes redutores em excesso (como o borohidreto de sódio ou o hidrato de hidrazina). No entanto, em decorrência dos agentes redutores usados, é uma metodologia tóxica que necessita de processos de purificação depois da síntese para aplicações biológicas (MURRAY; KAGAN; BAWENDI, 2000). Normalmente, sínteses em meio aquoso possuem baixo custo e menor toxicidade quando comparadas às não aquosas, entretanto apresentam baixo rendimento quântico e podem ser pouco reprodutíveis. Por isso, outros estudos foram e são realizados objetivando novos métodos de síntese em meio aquoso, como o uso de metodologias eletroquímicas (SCHÄFER, 2011).

Por não precisarem do uso de um agente redutor e, conseqüentemente, terem reações mais limpas e biocompatíveis, metodologias eletroquímicas apresentam certa vantagem sobre as metodologias orgânicas e em meio aquoso tradicionais (GE *et al.*, 2008; LI; ZHAO; TIAN, 2013). Os primeiros métodos foram baseados na geração de precursores calcogenados (H_2Te e H_2Se) em meio aquoso, o que consistia na mistura do selênio/telúrio ao grafite para formação de um eletrodo calcogenado, que depois seria aquecido a $50^\circ C$ (acima do ponto de fusão do calcogênio), submetido a uma pressão de 10^{-1} mbar e depois teria a redução do calcogênio para produção de H_2Te e H_2Se e síntese dos nanocristais, como $HgTe$ e $CdSe$. Entretanto, apesar da qualidade da nanopartícula e a boa reprodutibilidade, a temperatura e a pressão específicas para geração do eletrodo dificultam a realização do processo em larga escala (KOVALENKO *et al.*, 2006; LI; ZHAO; TIAN, 2013).

Uma metodologia de preparação de calcogenetos para síntese eletroquímica de QDs simples, barata e eficiente foi apresentada por Ribeiro *et al.* (2013) e Freitas *et al.* (2014), produzindo nanopartículas altamente luminescentes, com superfícies positivamente e negativamente carregadas, com base no estabilizante utilizado, podendo ser reproduzida em larga escala e sem usar agentes redutores (FREITAS *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2013).

Passos *et al.* (2016) desenvolveram uma metodologia eletroquímica *one-pot* utilizando uma célula de cavidade para produzir $CdTe$, como mostrado na Figura 9. Nela, os compartimentos anódicos (separado por uma membrana Nafion® + tela de aço inoximersa em uma solução de $NaOH$) e catódicos (macroeletrodo de grafite em pó com telúrio elementar) são separados por um compartimento intermediário, para o qual as espécies eletrolisadas são

expulsas por causa da repulsão eletrostática, após serem geradas sem solvente (PASSOS *et al.*, 2016).

Figura 9 - Célula de cavidade usada por Passos *et al.* (2016)



Fonte: Adaptado de (PASSOS *et al.*, 2016; SILVA, 2019).

Freitas *et al.* (2017) adaptaram a metodologia de Passos *et al.* (2016), usando uma barra de cádmio como ânodo de sacrifício e fonte de íons Cd^{2+} , para síntese de QDs de CdS, CdSe e CdTe, estabilizados com MPA em meio aquoso, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Célula de cavidade usada por Freitas *et al.* (2017)



Fonte: Adaptado de (FREITAS *et al.*, 2017; SILVA, 2019).

2.2.4 Aplicações

Em decorrência de características anteriormente mencionadas dos QDs, como tamanho pequeno, características ópticas ajustáveis, superfície modificáveis, elevado rendimento quântico, largo espectro de absorção e emissão, alta estabilidade, entre outros, esses sistemas tornaram-se vantajosos para diversas aplicações. Os QDs são usados como marcadores (LÓPEZ, 2014), sensores/sondas para análises de diversas substâncias, fotodetectores de infravermelho na área computacional, na criptografia quântica, além da produção de diodos e lasers, com o intuito de melhorar células solares fotovoltaicas de alta eficiência, entre outros (MACHADO *et al.*, 2015).

2.2.4.1 Nanossensores

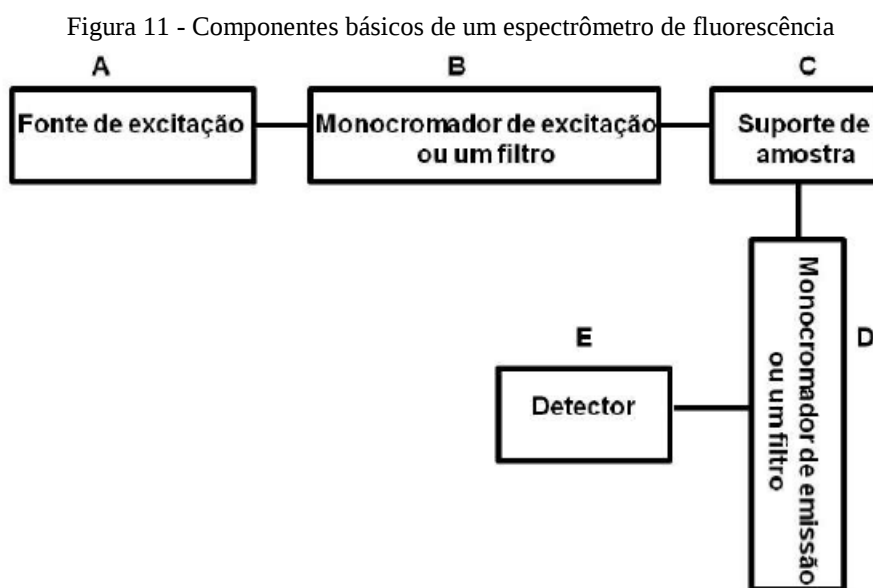
Sensor é um dispositivo que transforma uma informação química de uma amostra em um sinal que pode ser mensurável, como por exemplo, a concentração de uma analito sendo transformada em corrente elétrica proporcional à quantidade do analito (HULANICKI; GLAB & INGMAN, 1991). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC), os sensores podem ser divididos em: ópticos (quando baseados na absorção, reflectância e luminescência da radiação eletromagnética), eletroquímicos (quando envolvem os voltamétricos e potenciométricos), piezelétricos (quando sensíveis às variações de pressão, aceleração, tensão ou força e baseados na acumulação de carga elétrica acumulada em certos materiais sólidos ou biológicos), magnéticos (quando baseados nas mudanças das propriedades magnéticas do material) e termométricos (quando baseados na medição da temperatura ocasionada por uma reação química envolvendo o analito) (HULANICKI; GLAB & INGMAN, 1991).

Os materiais mais comumente usados no desenvolvimento de sensores são complexos de metais de transição, corantes orgânicos fluorescentes e materiais de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno (LOPEZ *et al.*, 2012). Entretanto, quando comparado a esses materiais, os QDs apresentam algumas propriedades que os tornam mais versáteis, como maior tempo de vida útil, resistência à fotodegradação e bandas de emissão estreitas, e, por isso, são aplicados como materiais de detecção na construção de nanossensores/nanosondas para determinação de vários analitos. Esse sistema pode ser monitorado por meio de diversas metodologias analíticas tendo destaque o uso da fluorescência, por meio da supressão (*quenching*) ou aumento (*enhancement*) do sinal de fluorescência (CUI, HE & CHEN, 2015).

2.2.4.2 Espectroscopia de Fluorescência

Os corpos podem emitir radiação eletromagnética de formas distintas e dentre elas está a luminescência, que ocorre a partir da emissão de radiação de uma espécie eletronicamente em estado excitado ou vibratoriamente excitada, sem que haja equilíbrio térmico com o sistema (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). A classificação dos diversos tipos de luminescência é feita a partir do modo de excitação e ela é tida como fotoluminescência quando o material/molécula absorve energia oriunda da radiação eletromagnética, como fótons, e emite radiação ultravioleta, visível ou infravermelha (WANG *et al.*, 2015).

A instrumentação básica para que as medidas de luminescência ocorram é baseada em três elementos: a fonte de excitação da radiação eletromagnética, o suporte e o detector. A Figura 11 exibe um esquema de um espectrômetro de fluorescência, com os três elementos básicos citados anteriormente (A, C e E) com a adição de monocromadores de excitação e emissão (B e D).



Fonte: Souza (2016).

Os monocromadores atuam como dispositivos óticos que possibilitam que, na transmissão, uma banda estreita de comprimentos de onda seja selecionada de forma mecânica. Contudo, alguns fabricantes os substituem por filtros óticos para selecionar comprimentos de ondas específicos, com o intuito de diminuir custos de fabricação, todavia a precisão e sensibilidade do equipamento diminuem. O suporte de amostra pode ser tanto uma cubeta de quartzo, no caso de amostras líquidas, quanto um suporte específico para amostras

sólidas. Já o detector consiste num tubo fotomultiplicador, no qual os fótons emitidos pela amostra são transformados em corrente elétrica proporcional à quantidade de fótons.

As técnicas de espectroscopia de fluorescência apresentam alta sensibilidade, principalmente quando comparadas a outras técnicas como a espectroscopia eletrônica de absorção (uma a três vezes mais alta) e, por isso, metodologias quantitativas baseadas em fluorescência vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de determinar espécies, inorgânicas, orgânicas e bioquímicas (SOUZA, 2016).

Tajarrood *et al.* (2016) relataram um novo material de detecção de fluorescência "turn-on" para determinação seletiva e sensível de creatinina (Crn) em amostras de soro e urina humanos, usando QDs de ZnS:Mn/ZnS estabilizados com ácido tioglicólico (TGA), mostrando um aumento significativo na intensidade de emissão na presença de Crn. A sonda ofereceu uma relação linear entre 0,07 e 3,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para creatinina com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,9963 e limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de 7,25 nmol L^{-1} e 0,0242 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, demonstrando alta sensibilidade, curto tempo de análise, baixo custo e facilidade de operação.

Hu *et al.* (2018) desenvolveram um método sensível e específico para reconhecimento de 53 chás verdes famosos com base no modelo fluorescente "turn-off" com QDs duplos ZnCdSe-CdTe solúveis em água. O método usou a quimiometria para auxiliar no tratamento e interpretação dos dados, sendo a fluorescência de ambos QDs extinta em graus variados na presença dos diferentes chás. Já Ramos *et al.* (2018) propuseram uma sonda fluorescente "turn-off" baseada em QDs de CdTe estabilizados com cisteamina (CA) para a determinação de resveratrol em amostras de vinho, com faixa linear de 3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9984$), um limite de detecção de 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ e RSD de 3,7% (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de resveratrol, $n = 10$), apresentando-se como um método simples, rápido, barato e sensível.

Liu *et al.* (2020) relataram o desenvolvimento de um sensor "turn-off-on" baseado em QDs de ZnCdSe e zincoporfirina automontada para detecção sensível e rápida de ocratoxina A, a qual envolveu duas etapas: na primeira, a fluorescência de ZnCdSe QDs foi extinta pela zincoporfirina e depois a combinação entre a porfirina e ocratoxina A libera o QD de seus supressores fazendo com que a fluorescência seja recuperada. O sensor fluorescente mostrou uma resposta linear na faixa de concentração de 0,5 a 80 ng mL^{-1} , com um limite de detecção de 0,33 ng mL^{-1} e apresentou seletividade e alta sensibilidade. De modo semelhante, Chen *et al.* (2020) desenvolveram um novo sensor baseado em papel para a detecção visual de três pesticidas de carbamato (metolcarb, carbofuran e carbaril) com uso de QDs de CdTe e nano zinco 5, 10, 15, 20-tetra(4-piridil)-21H-23H-porfina (nano ZnTPyP) com um modo

“turn-off-on”, apresentando alta velocidade, baixo preço e alta precisão, além de uma nova estratégia para a detecção da segurança alimentar.

Han *et al.* (2020) relataram o desenvolvimento de um sensor de fluorescência ratiométrico de resposta dupla que é fabricado pela quelação de íons de európio (Eu^{3+}) em QDs de CdTe para detecção em tempo real e visível de tetraciclina. A adição do analito faz com que a fluorescência da sonda possa ser vista a olho nu, do verde ao amarelo e finalmente ao vermelho, exibindo uma estratégia de detecção de tetraciclina sensível à dosagem e com ampla variação de cor. A faixa linear variou de 0 a $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ de tetraciclina e o limite de detecção (LD) foi de $2,2 \text{ nmol L}^{-1}$. Ding *et al.* (2020) desenvolveram um sensor fluorescente baseado em QDs de CdS para PFOA, onde foi observado um quenching, com faixa linear de 0,5 para $40 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $0,3 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Já Zhang *et al.* (2022) propuseram uma estratégia de leitura dupla por espalhamento de luz por fluorescência e ressonância (RLS) para a detecção de PFCs em nível de picomols com base em *quantum dots* de CdTe solúveis em água, verificando-se o *quenching*. A faixa linear na fluorescência variou entre 0,044 e $15,0 \text{ nmol L}^{-1}$ e LD de $43,96 \text{ pmol L}^{-1}$ para o PFOS, já para o RSL, a faixa linear variou entre 0,057 e $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$, com LD de $56,72 \text{ pmol L}^{-1}$.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de PFOS em amostras de águas usando QDs (CdTe) com diferentes estabilizantes (MPA, TGA e CA) como sondas fluorescentes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar quantum dots (CdTe) com diferentes recobrimentos (CA, MPA e TGA) para determinar PFOS;
- Selecionar o melhor quantum dot/recobrimento para determinar o analito; e caracterizá-lo;
- Estabelecer os parâmetros de análise para o analito: tamanho e volume do QD, pH do meio, composição e concentração da solução tampão e tempo de reação para início da análise;
- Definir figuras de mérito do método;
- Validar o método quanto à precisão e exatidão analisando amostras reais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Eletrossíntese Orgânica (LESO) e no Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA) do CCEN/UFPE.

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados no preparo de soluções são mostrados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Reagente, solventes e suas especificações

Reagentes e solventes	Marca	Massa molar (gmol^{-1})	Teor (%)
PFOS	Sigma-Aldrich	500,13	98
Perclorato de sódio monohidratado	Aldrich	140,46	98
Telúrio em pó (Te)	Sigma-Aldrich	127,6	99,8
Grafite em pó (< 20 microns)	Aldrich	12,01	99
Cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica	201,33	99
Ácido 3-mercaptopropiônico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$)	Aldrich	106,14	99
Ácido tioglicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$)	Sigma-Aldrich	92,12	98
Cisteamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$)	Sigma-Aldrich	77,15	95
Hidróxido de sódio (NaOH)	Dinâmica	40	97
Cloreto de Sódio (NaCl)	Vetec	58,44	99
Ácido clorídrico (HCl)	Dinâmica	36,5	37
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Nuclear	192,12	99,5
Glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	Sigma-Aldrich	75,07	98,5
Tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	Química Moderna	381,37	99
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	Vetec	105,99	99,5
Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3)	Vetec	84	99,5
Dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4)	Vetec	119,98	99
Hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4)	Quimex	141,96	99
Hidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4)	Dinâmica	174,2	98

Fonte: A autora (2022).

4.2 SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes analíticos de alta pureza e água destilada-deionizada com resistividade específica de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ (Milli-Q, Millipore, EUA).

4.2.1 Soluções estoque

As soluções estoque de PFOS na concentração de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, que foi preparada dissolvendo-se 10 mg do perfluorado em 50 mL de água ultrapura, e $80 \mu\text{mol L}^{-1}$, que foi preparada a partir da diluição da solução estoque de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$. As soluções estoque foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar e mantidas sob refrigeração.

A solução estoque de glicocol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada a partir da glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) sólida em solução de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Foi pesado 58,44 mg de NaCl e dissolvido em 100 mL de água e então 75,07 mg de glicina foi dissolvido na solução de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) preparada.

Soluções estoque de HCl, Na_2HPO_4 , ácido cítrico, NaOH, NaHCO_3 , Na_2HPO_4 e Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas para posterior preparo das soluções tampão.

Foram preparadas soluções tampão de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$ nas concentrações $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de seus respectivos reagentes P. A.

4.2.2 Soluções de trabalho

Soluções de referência de PFOS foram preparadas com concentrações entre 0,5 e $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ a partir de diluições de volumes apropriados da solução estoque de $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ para um volume de 2 mL.

4.2.3 Soluções tampão

As soluções tampão foram preparadas a partir das soluções estoque, conforme descrito na Tabela 4, e com seus volumes completados para 100 ou 50 mL com água deionizada.

Tabela 4 - Preparo de soluções tampão

pH	Volume das soluções (mL)	
4	Na_2HPO_4 : 40	Ácido cítrico: 45
5	Na_2HPO_4 : 45	Ácido cítrico :25
6	Na_2HPO_4 : 45	Ácido cítrico: 15
7	Na_2HPO_4 : 60	Ácido cítrico: 24
8	Na_2HPO_4 : 40	Ácido cítrico: 4
10	Na_2CO_3 : 50	HCl: 20
11	Na_2CO_3 : 30	HCl: 8
12	Na_2HPO_4 : 40	NaOH: 10

Fonte: A autora (2022).

4.3 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Foi utilizado um sonicador modelo 1510 da Branson para sonicar os vidros sinterizados. As eletrólises em célula de cavidade com corrente constante foram realizadas com uso de um potenciostato Autolab modelo PGSTAT30. Os espectros de absorção no ultravioleta e no visível (UV/Vis) foram registrados por um espectrofotômetro Agilent 8453 (lâmpadas de deutério e tungstênio) com uso de cubetas quartzo (duas faces lisas) e caminho óptico de 1 cm.

As curvas de emissão de fluorescência foram obtidas no espectrofluorímetro Horiba - Jobin Yvon Fluorolog-3, operando no modo de contagem de fótons únicos correlacionados ao tempo (TCSPC) e usando um Nano LED-340 pulsado (pulsos a 339 nm) como fonte de excitação.

O espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi obtido através do equipamento Spectrum 400 – Perkin Elmer e o potencial zeta com o equipamento Litesizer 500.

Para o preparo das soluções tampão e demais medidas de massa foi empregada uma balança analítica de cinco casas decimais Mettler Toledo modelo AB204-S/FACT e o controle do pH foi feito com fitas de pH (Merck) e medidor de pH MS Tecnopon (modelo mPA 210), calibrado com soluções tampão pH 4,0, pH 7,0 e pH 10,0.

4.4 MATERIAIS E VIDRARIAS

Outros materiais usados no decorrer do trabalho foram: barras de grafite, fita Teflon® (12 mm x 50 m), bases cilíndricas de Teflon® com cavidades, garrafas PET (100 mL), mangueiras de 6 e 12 mm de largura (20 cm e 1,5 m), pipetadores automáticos de 10 µL, 100 µL e 1000 µL, balões de fundo redondo de 50 mL e 100 mL, tubos falcon® de 10, 15 e 50 mL, tubos Eppendorf, béquer de 100 mL, suporte com base de mármore e haste de metal, garras fixadoras e elétricas, aquecedor e agitador, vasilhas de vidro e termômetros.

4.5 METODOLOGIA

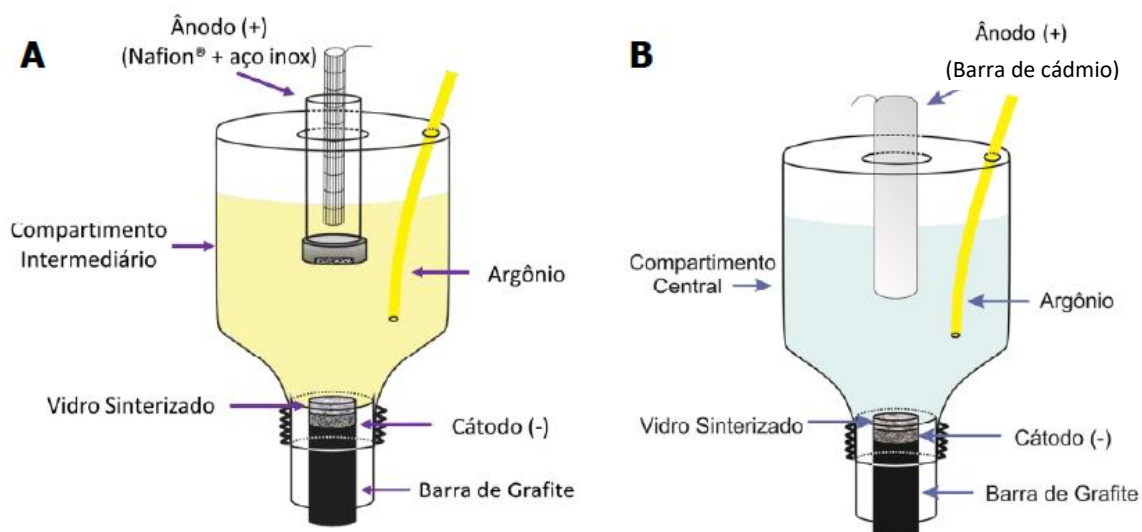
A metodologia de síntese de QDs por via eletroquímica, assim como, os ensaios usados para definição das melhores condições do uso do material como sonda fluorescente estão descritos nas seções abaixo.

4.5.1 Síntese de *quantum dots* de CdTe com diferentes estabilizantes e tamanhos

Quantum dots de CdTe foram sintetizados utilizando-se estabilizantes com três diferentes moléculas que contém grupos tiois: ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido tioglicólico (TGA) e cisteamina (CA). A síntese foi realizada em duas etapas: eletrólise na célula de cavidade e crescimento das nanopartículas através de aquecimento.

Para as nanopartículas estabilizadas com CA, a síntese foi empregada a célula de cavidade proposta por Passos *et. al.* (2016), conforme ilustrado na Figura 12A, já as estabilizadas com MPA e TGA foi empregada a célula proposta por Freitas *et. al.* (2017), conforme ilustrado na Figura 12B.

Figura 12 - (A) Célula de cavidade usada por Passos *et. al.* (2016) e (B) Freitas *et. al.* (2017)

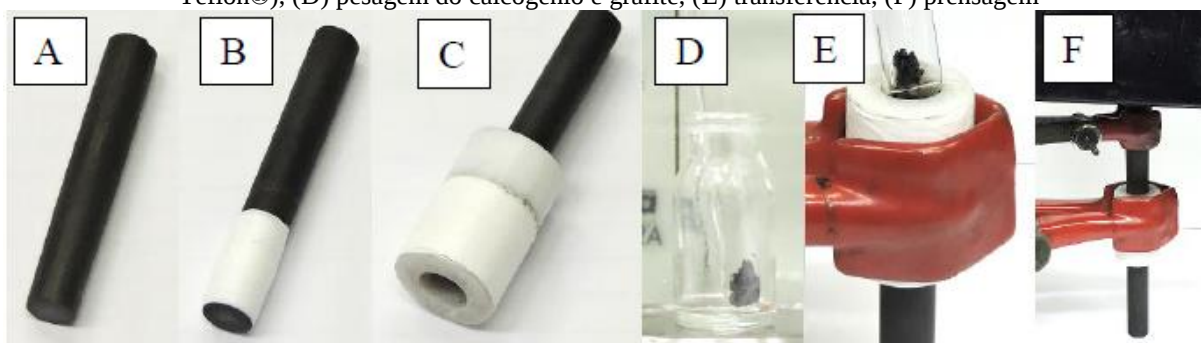


Fonte: Adaptado de (PASSOS *et. al.* 2016; FREITAS *et al.*, 2017; SILVA, 2019).

A célula de cavidade usada por Passos *et al.* (2016), Figura 4.1A, é composta por membrana Nafion® contendo uma tela de aço inox imersa em solução de NaOH. Já a célula usada por Freitas *et al.* (2017) usava como ânodo uma barra de cádmio metálico imersa na solução de NaOH, como indicado na Figura 3.1B.

O primeiro passo executado foi a montagem do cátodo que foi usada em ambas as células. Para tal, foram pesados 6,5 mg de telúrio em pó e, aproximadamente, 45 mg de grafite em pó. A montagem do sistema é mostrada na Figura 13. Em seguida, esses foram misturados com o auxílio de uma espátula e a mistura resultante colocada numa cavidade (Figura 13E) formada por uma barra de grafite (Figura 13A) envolvida com fita Teflon® (Figura 13B) e fixada no interior de uma base de Teflon® (Figura 13C), de modo que sobre cerca de 6 mm de profundidade. Então a mistura no interior da cavidade é prensada com auxílio de um peso de cerca de 3 Kg (Figura 13F).

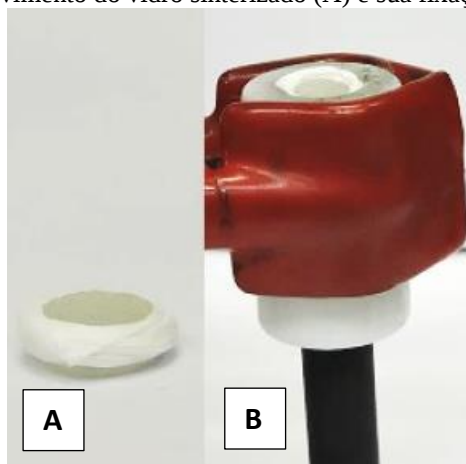
Figura 13 - Montagem do catodo: (A) barra de grafite, (B) barra com fita Teflon®, (C) base (cavidade de Teflon®), (D) pesagem do calcogênio e grafite, (E) transferência, (F) prensagem



Fonte: Passos (2020).

Enquanto isso, o vidro sinterizado foi sonificado por cerca de 10 min em um béquer com uma solução de eletrólitos com perclorato de sódio (NaClO_4) ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), para retirada de bolhas de ar que possam atrapalhar a posterior passagem dos íons. Depois de finalizada a prensagem, foram adicionadas duas gotas da solução de eletrólito no cátodo, com o intuito de umidecer e facilitar a migração de espécies hidrofílicas. Então, o vidro sinterizado teve sua lateral envolvida com fita Teflon® (Figura 14A) com o objetivo de fixá-lo na cavidade sobre o catodo (Figura 14B), permitindo a passagem de íons e impedindo a passagem de grafite para o compartimento central/intermediário.

Figura 14 - Envolvimento do vidro sinterizado (A) e sua fixação na cavidade (B)



Fonte: Passos (2020).

O segundo passo foi a preparação da solução de eletrólito de suporte para os compartimentos central e intermediário. Esta etapa foi realizada de acordo com a metodologia de célula de cavidade utilizada. Para síntese do CdTe-CA, que usou a célula proposta por Passos *et. al.* (2016), foram pesados para uma solução de 30 mL, 46 mg de cloreto de cádmio (CdCl_2), 69 mg de CA, respeitando as proporções conforme Tabela 5, e

perclorato de sódio (NaClO_4) ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida a mistura foi diluída em água deionizada.

Tabela 5 - Parâmetros da síntese de *quantum dots* de CdTe com diferentes estabilizantes

Estabilizante	Célula	pH _{síntese}	pH _{aquecimento}	Proporção (Te: Cd: Estabilizante)	Estabilizante
CA	Passos <i>et al.</i> (2016)	5,5	5,5	1:5:12	69 mg
MPA	Freitas <i>et al.</i> (2017)	7	10	1:3:6	28,2 μL
TGA	Freitas <i>et al.</i> (2017)	7	10	1:4:9,6	33,7 μL

Fonte: Adaptado de (PASSOS *et al.* 2016; FREITAS *et al.*, 2017).

Após isso, o pH da solução foi corrigido com solução de NaOH (1 mol L^{-1}). para o pH de síntese (5,5), conforme indicado na Tabela 5. Já as sínteses de CdTe-MPA e CdTe-TGA, que usaram a célula proposta por Freitas *et al.* (2017), a fonte de cádmio se encontrava no ânodo na forma de uma barra metálica, então foram adicionadas, para uma solução de 30 mL, as respectivas quantidades de estabilizante requeridas, conforme Tabela 5, e perclorato de sódio (NaClO_4) ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), tendo seu pH corrigido posteriormente para o pH 7 em ambas sínteses. Após a correção do pH, a solução foi transferida para o compartimento central/intermediário da célula de cavidade.

Por fim, o ânodo foi adicionado à célula e, antes de a síntese ser iniciada, a solução foi borbulhada com argônio por cerca de 5 minutos, com o intuito de manter o sistema livre de oxigênio. Então, os eletrodos negativo e positivo do potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT30) foram conectados ao cátodos e ânodo, respectivamente, e o procedimento galvanostático de cronopotenciometria (corrente constante) foi iniciado com corrente de 30 mA.

Quando finalizada a síntese, os pHs das soluções precursoras dos QDs foram corrigidos para seus respectivos pHs de aquecimento, conforme Tabela 5, e então foram transferidas para balões de fundo redondo e imersas em banho com silicone e temperatura de 100°C , com tempo de aquecimento de 30 min. Para a obtenção de nanopartículas com diferentes tamanhos, tempos de aquecimento distintos são utilizados e, assim, alíquotas foram retiradas após 30 min, 1 h e 4 h de aquecimento para o estabilizante que obteve melhor resultado na detecção do PFOS. Após a síntese, as nanopartículas foram armazenadas na

geladeira, sob temperatura constante de 4°C, com o intuito de evitar mudanças nas propriedades ópticas das partículas.

4.5.2 Procedimento para a determinação de PFOS

Em um tubo Falcon® de 10 mL foram adicionados 0,8 mL da solução de QDs, 4 mL da solução tampão de Ringer ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaOH}$) (pH 11) e 5,2 mL de água deionizada, essa dispersão ficava reservada.

Para traçar a curva analítica, em tubos de Eppendorf foram adicionados 1 mL da dispersão e 1 mL de água para a solução do branco ou 1 mL da solução de referência de PFOS, na concentração de 1 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, totalizando o volume de 2 mL. Como a solução de referência de PFOS seria diluída 1:1, ao se adicionar a dispersão, optou-se por preparar as soluções de referência concentradas (1, 2, 4, 10, 16, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PFOS) e adicionar volumes fixos destas soluções, resultando nas concentrações de finais de 0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PFOS (Tabela 6).

As leituras das dispersões foram realizadas no espectrofluorímetro, no comprimento de onda de excitação de 365 nm e obtendo o espectro de emissão na faixa de 450 a 700 nm, com larguras das fendas de excitação e emissão de 3 nm. Após as leituras, foi construída a curva analítica.

Tabela 6 - Volumes, em mL, usados da dispersão (QDs + solução tampão+ H_2O), H_2O e PFOS para preparar as soluções estoque da curva analítica

	Dispersão (QD + solução tampão+H_2O), mL	H_2O, mL	PFOS (1 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$), mL
Branco	1	1	0
Solução padrão	1	0	1

Fonte: A autora (2022).

4.5.3 Estudo do estabilizante e tamanho da nanopartícula

As nanopartículas de CdTe com os estabilizantes CA, MPA e TGA foram avaliadas com o objetivo de selecionar as nanopartículas que melhor respondiam ao PFOS. O estudo foi realizado obtendo espectros de emissão e comparando as curvas analíticas obtidas na faixa de concentração de 0 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ PFOS para cada estabilizante.

Para a obtenção de nanopartículas com diferentes tamanhos, tempos de aquecimento distintos foram utilizados e, assim, alíquotas foram retiradas após 30 min, 1 h e 4 h de

aquecimento para o estabilizante que obteve melhor resultado na detecção do PFOS. Após a síntese, as nanopartículas foram armazenadas na geladeira, sob temperatura constante de 4°C, com o intuito de evitar mudanças nas propriedades ópticas das partículas.

4.5.4 Estudo do volume dos QDs

Depois de selecionado o melhor estabilizante e tamanho da nanopartícula, buscou-se identificar a concentração das nanopartículas que leva a maior relação $\Delta F/F_0$ de modo a utilizar o menor volume possível da dispersão de QDs.

Para a realização desse estudo, volumes de dispersão das nanopartículas foram variados de 0,08 a 0,4 mL e colocados em 6 tubos Eppendorf, junto a volumes fixos da solução tampão e do analito (da solução estoque de 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$), obtendo concentração de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e completados com água deionizada para um volume de 2 mL, conforme Tabela 7. Para cada volume variante de QD, também foi obtido o espectro de emissão do branco (com o volume do analito substituído por água deionizada).

Tabela 7 - Volumes em mL de QD, solução tampão, PFOS e água usados no estudo de volume do QD

Tubo	1	2	3	4	5	6
QDs	0,08	0,09	0,1	0,2	0,3	0,4
Solução tampão	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PFOS	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625
Água	0,895	0,885	0,875	0,775	0,675	0,575
Volume total	2	2	2	2	2	2

Fonte: A autora (2022).

4.5.5 Estudo do tempo de reação entre os QDs e o PFOS

Para avaliar o tempo de reação foi adicionado em um tubo Eppendorf: 0,08 mL da dispersão dos QDs, 0,4 mL de solução tampão (pH 11), 0,52 mL de água deionizada e 1 mL de solução de PFOS com concentração 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ da curva analítica (Tabela 3.4), completando o volume final de 2 mL. Imediatamente após a adição do analito o tubo foi levado para realização da medida no espectrofluorímetro, no qual foram obtidos os sinais da intensidade da fluorescência durante 600s.

4.5.6 Estudo do pH para a determinação do PFOS

Depois de estabelecer o volume de QD a ser utilizado na determinação do PFOS, foi feito um estudo para avaliar o efeito do pH no sinal, induzido pelo analito.

Soluções tampão com pH variando entre 4 e 12 foram utilizadas para traçar as curvas analíticas com concentrações de 0 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PFOS.

Em tubos Falcon®, foram adicionados volumes fixos da dispersão dos QDs, da solução tampão e volumes variados da água deionizada e da solução estoque do analito para cada ponto da curva (0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$), mantendo o volume final nos tubos igual a 2 mL (Tabela 6 e 4.6). Por fim, foram obtidas as curvas analíticas de PFOS para cada pH avaliado

Tabela 8 - Volumes em mL usados de QD, tampão, solução de PFOS e água em cada ponto da curva analítica

Tubo	Branco da curva	Com PFOS
QDs	0,08	0,08
Solução tampão	0,4	0,4
PFOS	0	1
Água	1,52	0,52
Volume total	2	2

Fonte: A autora (2022).

4.5.7 Estudo da composição química da solução tampão a ser empregada na determinação do PFOS

Após estabelecido o pH para a determinação do PFOS, foi realizado um estudo para verificar qual a composição química da solução tampão a ser empregada. Foi obtida uma curva analítica para 3 soluções tampão diferentes, com pH 11: 1 – $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$ 0,1 mol L^{-1} ; 2 – $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ 0,1 mol L^{-1} ; 3– Glicocol/ NaOH 0,1 mol L^{-1} . Os volumes das soluções são aqueles mostrados na Tabela 8, conforme descrito anteriormente no estudo do pH ideal para determinação do PFOS.

4.5.8 Estudo da concentração da solução tampão a ser empregada na determinação do PFOS

Após a escolha da composição da solução tampão, foi feito um estudo para verificar a influência da concentração da solução tampão na determinação do PFOS, variando-se a concentração da solução tampão de $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{HCl}$ entre 0,1 e 0,5 mol L^{-1} (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol L^{-1}). Para isso, as concentrações de Na_2CO_3 e HCl também foram variadas entre 0,1 e 0,5 mol L^{-1} .

Foram separados 5 tubos Falcon e preenchidos com volumes de dispersão de QDs, solução tampão, água deionizada e da solução estoque do analito para cada ponto da curva (0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$), o volume final nos tubos igual a 2 mL, conforme descrito na Tabela 7. Por fim, obteve-se uma curva analítica para cada concentração de solução tampão.

4.5.9 Método de adição e recuperação na determinação do PFOS

Para validação do método proposto foi empregado o método de adição e recuperação, onde se utiliza a amostra a ser analisada com adição proposital de uma concentração conhecida do analito, podendo assim verificar a recuperação do método (SKOOG *et al.*, 2006).

Foram analisadas 4 amostras reais de águas: mineral, sistema de abastecimento em pontos diferentes e rio. As amostras foram filtradas e o teste foi realizado mediante diluição de 1:10 (v/v). Neste sentido, foram realizadas medidas da amostra diluída com e sem a adição de PFOS em três níveis de concentração na curva analítica de 2 e 10 e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para a análise foi construída uma curva analítica para calcular as concentrações das amostras analisadas com e sem adição do analito. Os volumes utilizados dos reagentes e amostra para este experimento são mostrados na Tabela 9 e as soluções de PFOS foram feitas conforme Tabela 6.

Tabela 9 -Volumes em mL usadas de QD, tampão, solução de PFOS, amostra de águas reais e água deionizada em cada ponto da curva analítica

Tubo	Branco da curva	Com concentração de PFOS
QDs	0,08	0,08
Solução tampão	0,4	0,4
PFOS	0	1
Amostra	0,5	0,5
Água	1,02	0,02
Volume total	2	2

Fonte: A autora (2022).

Para o cálculo de recuperação do PFOS empregou-se a Equação 1 a seguir:

$$R\% = \frac{C_{AQ} - C_A}{C_Q} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde,

R% = recuperação em porcentagem;

C_{AQ} = medida da concentração da solução de amostra fortificada com adição de PFOS, em mg L^{-1} ;

C_A = medida da concentração da solução de amostra não fortificada, em mg L^{-1} ;

C_Q = concentração de PFOS adicionada à amostra fortificada, em mg L^{-1} .

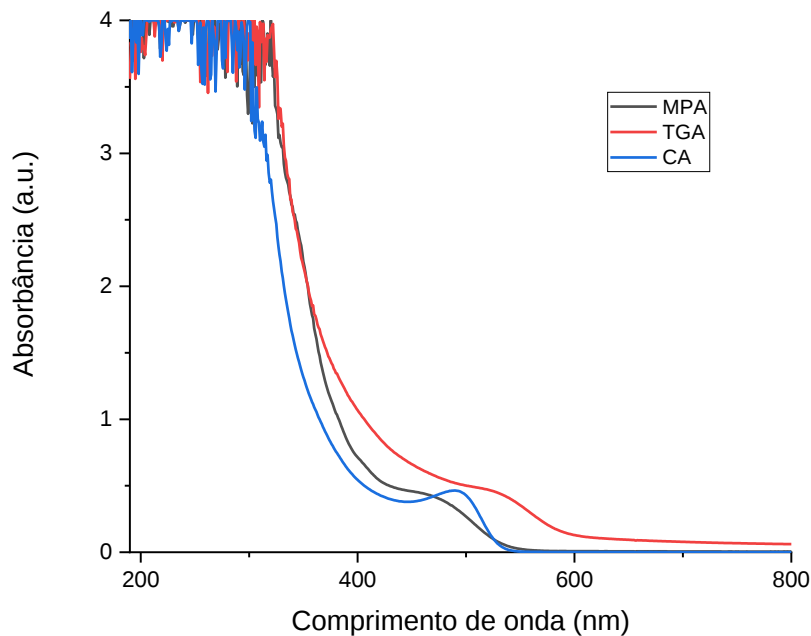
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DE *QUANTUM DOTS* DE CdTe COM DIFERENTES ESTABILIZANTES

Os *quantum dots* sintetizados de CdTe-CA e CdTe-MPA apresentaram coloração alaranjada e coloração castanha para o CdTe-TGA, com todos emitindo na região do verde.

Inicialmente, as nanopartículas foram caracterizadas através dos seus espectros de absorção (Figura 15), onde foi possível observar que o pico de absorção mais claro foi o do CdTe-CA.

Figura 15 - Espectros de absorção de CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe-TGA



Fonte: A autora (2022).

Através dos dados do espectro foi possível determinar o diâmetro médio (D) e concentração do nanomaterial (C). Para determinação do diâmetro médio das nanopartículas (D), empregou-se um modelo empírico para QDs de CdTe que utiliza o comprimento de onda do primeiro pico de absorção λ (nm) no cálculo (YU *et al.*, 2004) (Equação 2).

$$D = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - (1,94,84) \quad \text{Eq. 2}$$

Também é possível calcular o coeficiente de extinção molar (ϵ) com o diâmetro médio obtido (D) por meio da Equação 3 (YU *et al.*, 2004):

$$\epsilon = 10043 \times D^{2.12} \quad \text{Eq.3}$$

Posteriormente, aplicando-se a Lei de Beer-Lambert, é possível determinar a concentração molar (Equação 4), onde A , ϵ , b e C são a absorvância, o coeficiente de extinção molar ($\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$), o caminho ótico (cm) e a concentração molar das nanopartículas (mol L^{-1}), respectivamente.

$$A = \epsilon b C \quad \text{Eq. 4}$$

Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 10.

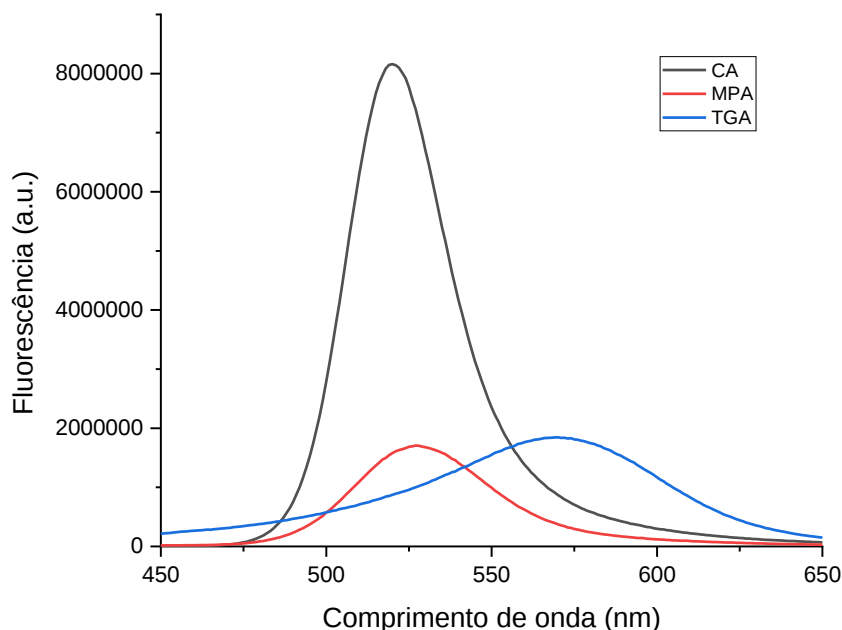
Tabela 10 - Valores do cálculo de diâmetro médio (D) e concentração molar (C) de CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe TGA

	CA	MPA	TGA
λ (nm)	490	494	515
D (nm)	2,04	2,17	2,71
ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	45621	1958	82949
A	0,464	0,496	0,496
b (cm)	1	1	1
C (mol L^{-1})	1,02E-05	2,54E-04	5,99E-06

Fonte: A autora (2022).

As nanopartículas também foram caracterizadas por espectros de emissão. O comprimento de onda selecionado para excitação dos QDs foi 365 nm, uma vez que nesse comprimento de onda o espectro de emissão de fluorescência apresentava uma máxima intensidade de emissão em 520, 525 e 570 nm, para as nanopartículas estabilizadas com CA, MPA e TGA, respectivamente (Figura 16).

Figura 16 - Espectros de emissão de CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe-TGA



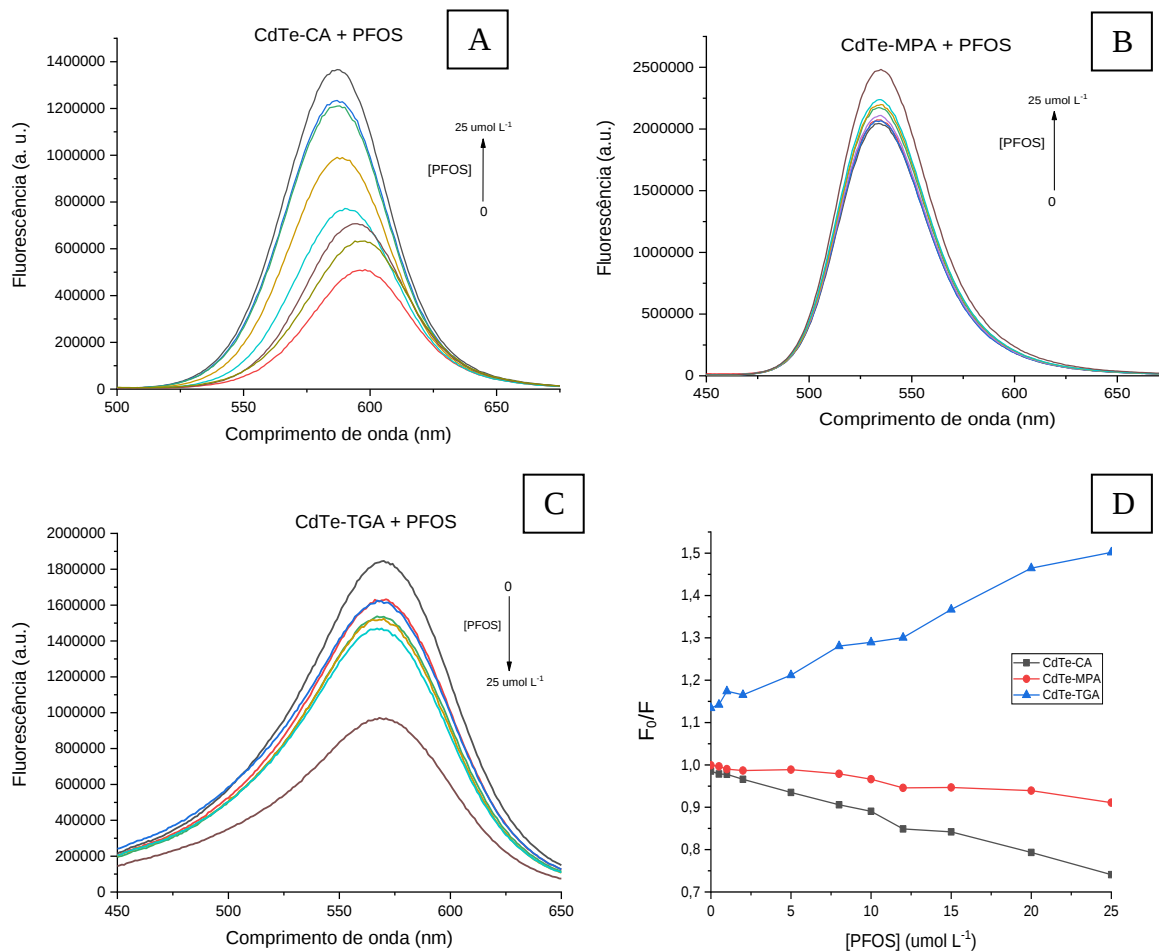
Fonte: A autora (2022).

Através do espectro foi possível observar que os QDs estabilizados com CA e MPA possuem intensidade de emissão máxima numa região próxima e bandas de emissão mais estreitas quando comparadas ao QD estabilizado com TGA, que tem seu máximo no comprimento de onda maior e possui banda mais larga, como já descritos na literatura (FREITAS, 2015; PASSOS *et. al.*, 2016).

Outra informação qualitativa acerca da distribuição de tamanhos das nanopartículas que pôde ser observada a partir dos espectros de emissão foi a largura a meia altura (FWHM), calculada a partir da diferença entre os dois comprimentos de onda correspondentes à metade da fluorescência máxima. Os valores de FWHM para CdTe-CA, CdTe-MPA e CdTe-TGA foram de 36, 47 e 104 nm, respectivamente, e, uma vez que foram superiores a 30 nm, indicam larga distribuição de tamanhos (BARRON *et al.*, 2011).

Com o intuito de escolher qual das nanopartículas melhor se aplicava na determinação do PFOS, foram obtidos espectros de emissão variando-se a concentração do analito de 0 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ construindo-se uma curva analítica para cada QD de estabilizante diferente (Figura 17).

Figura 17 - Espectro de emissão de (A) CdTe-CA, (B) CdTe-MPA, (C) CdTe-TGA com diferentes concentrações de PFOS e (D) seus efeitos na intensidade de fluorescência (F_0/F)



Fonte: A autora (2022).

Inicialmente, foi possível observar que o aumento da concentração do analito ocasionou um aumento da luminescência (*enhancement*) nos QDs estabilizados com CA (Figura 17A) e MPA (Figura 17B) e uma diminuição da mesma (*quenching*) no QD estabilizado com TGA (Figura 17C). Esses efeitos na intensidade de fluorescência podem ocorrer por meio de colisões difusivas ou formação de complexos de estado fundamental entre a nanopartícula e o analito (LAKOWICZ, 2006). Então para avaliar essas mudanças na intensidade de fluorescência, foi usado o modelo de Stern-Volmer (Equação 5):

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[C]$$

Eq. 5

Onde F_0 e F são as intensidades de fluorescência na ausência e na presença do analito, respectivamente, C é a concentração do analito e K_{SV} é a constante de Stern-Volmer (Tabela 11).

Tabela 11 - Equação da reta F_0/F e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando QDs de CdTe com diferentes estabilizantes

Estabilizante	Equação da Reta	R^2
CA	$F_0/F = -0,0097 \times C + 0,9854$	0,999
MPA	$F_0/F = -0,0040 \times C + 0,9956$	0,992
TGA	$F_0/F = 0,0155 \times C + 1,1345$	0,989

Fonte: A autora (2022).

Observando os valores de coeficiente de determinação (R^2) da reta, observou-se que as curvas construídas com QDs de CdTe-CA e CdTe-MPA tiveram os melhores ajustes ($R^2 > 0,99$), além disso a curva com a nanopartícula estabilizada com CA obteve a maior K_{SV} comparada ao MPA, indicando uma maior interação com o analito e por isso foi escolhida para os estudos posteriores. Como os QDs de CA e MPA apresentaram um aumento de fluorescência, a variação de intensidade de fluorescência também foi avaliada de acordo com sua diferença $\Delta F/F_0$ (Tabela 12), onde ΔF é $F - F_0$, e uma maior sensibilidade (0,0194) foi obtida, com a curva de CdTe-CA com maior inclinação e coeficiente de determinação ligeiramente menor em comparação à curva traçada usando F_0/F . As equações seguintes serão apresentadas na forma de $\Delta F/F_0$.

Tabela 12 - Equação da reta ($\Delta F/F_0$) e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando diferentes QDs de CdTe com CA e MPA como estabilizantes

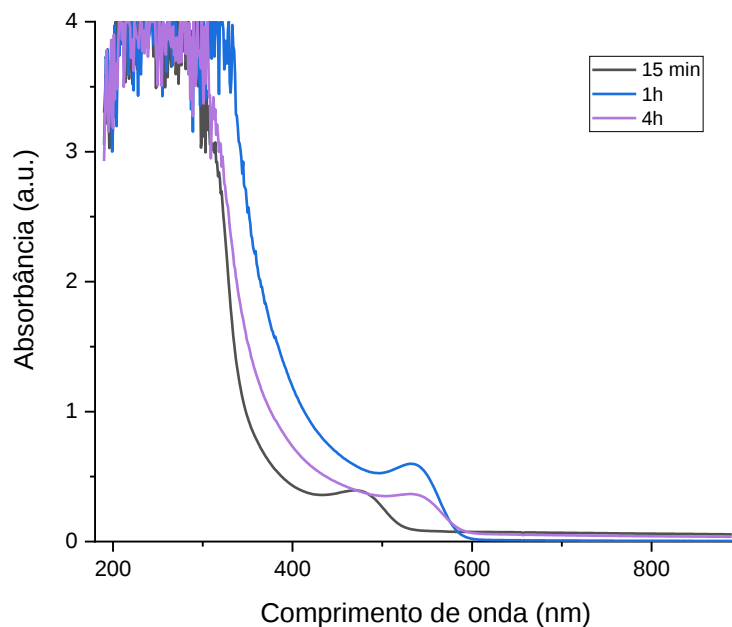
Estabilizante	Equação da reta	R^2
CA	$\Delta F/F_0 = 0,0194 \times C - 0,0295$	0,9974
MPA	$\Delta F/F_0 = 0,0048 \times C - 0,0275$	0,9898

Fonte: A autora (2022).

5.2 SÍNTESE DE QUANTUM DOTS DE CdTe COM DIFERENTES TAMANHOS

Os *quantum dots* foram sintetizados variando-se os tempos de aquecimento com o objetivo de apresentarem diferentes tamanhos. O tempo de aquecimento avaliado foi de 15 min, 1h e 4 h, e as amostras apresentaram coloração em tons de laranja, com subtons variando do amarelado ao avermelhado e emitindo no verde, amarelo e laranja, respectivamente.

Inicialmente, as nanopartículas foram caracterizadas através dos seus espectros de absorção (Figura 18).

Figura 18. Espectros de absorção de CdTe-CA com diferentes tempos de aquecimento

Fonte: A autora (2022).

Na Figura 18 é possível observar que, quanto maior o tempo de aquecimento, maior o comprimento de onda do primeiro pico de absorção e, conseqüentemente, maior o diâmetro médio da nanopartícula, como é confirmado na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores do comprimento de onda (λ), diâmetro médio (D), coeficiente de extinção molar (ϵ), absorbância (A), caminho ótico (b) e concentração molar (C) de CdTe-CA em diferentes tempos de aquecimento

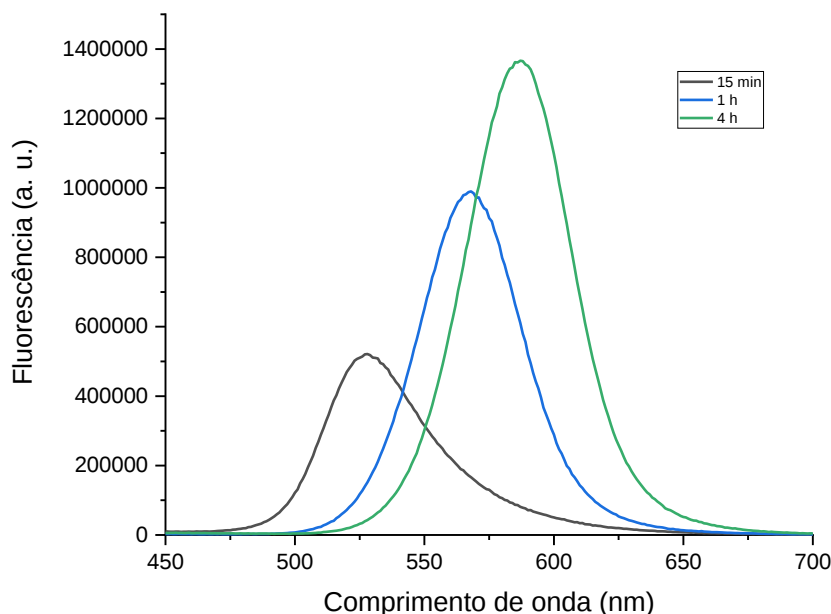
	15 min	1 h	4 h
λ (nm)	471	512	531
D (nm)	1,31	2,64	3,00
ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	17909	78789	102897
A	0,3945	0,8430	0,3663
B (cm)	1	1	1
C (mol L ⁻¹)	2,20E-05	1,07E-05	3,56E-06

Fonte: A autora (2022).

As nanopartículas também foram caracterizadas por espectros emissão (Figura 19), onde foi possível observar que o comprimento de onda da fluorescência máxima aumentava com o aumento do tempo de aquecimento e, conseqüentemente, com o aumento do tamanho do QD, o que é associado a propriedades do confinamento quântico e concordam com dados

descritos na literatura (FREITAS *et al.*, 2014). Os valores de FWHM obtidos para os tempos de aquecimento de 15 min, 1 h e 4 h foram de 46, 46 e 47 nm, respectivamente.

Figura 19 - Espectros de emissão de CdTe-CA com diferentes tempos de aquecimento



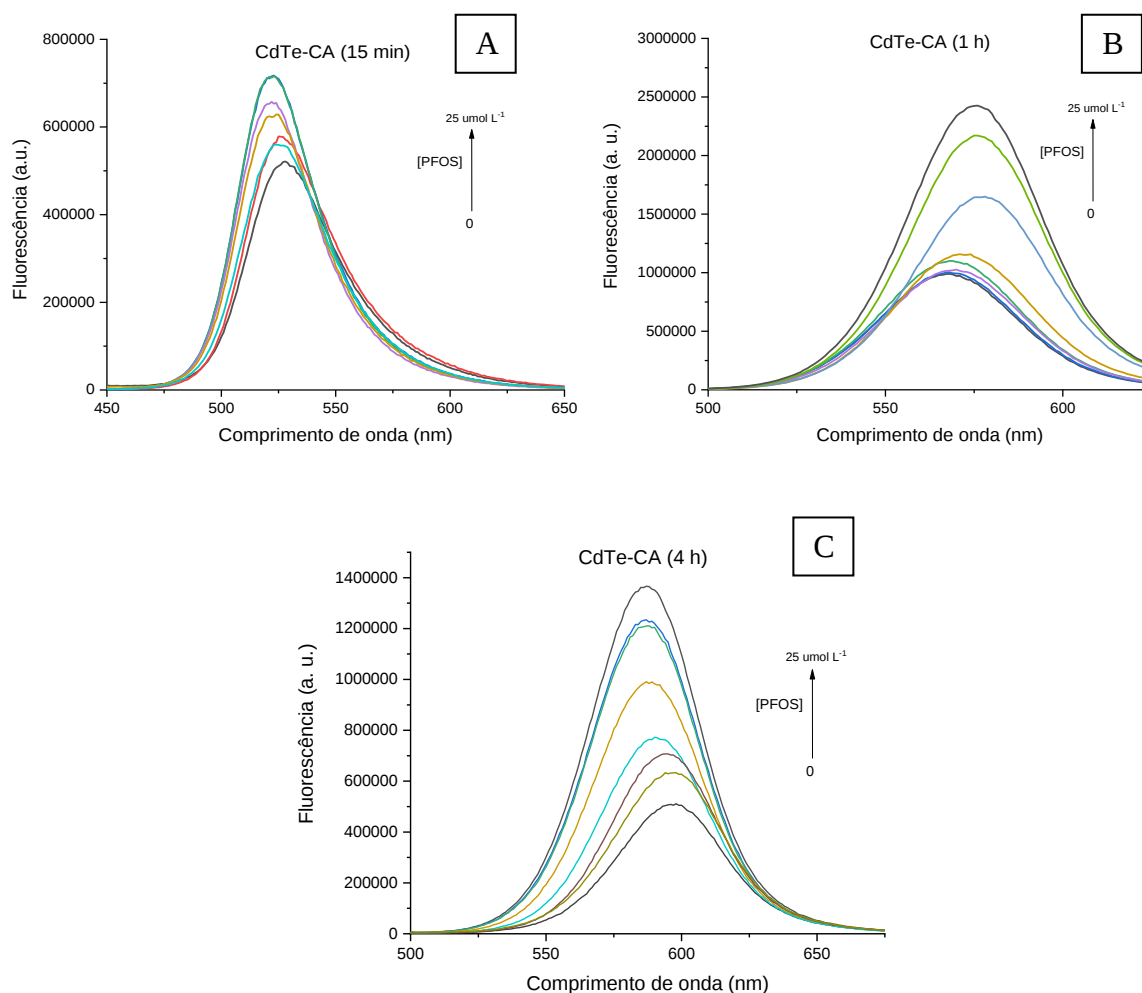
Fonte: A autora (2022).

As curvas de calibração foram construídas através dos espectros obtidos variando-se a concentração do analito em 0 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para cada QD de estabilizante diferente e estão representadas da Figura 20.

Foi possível observar através dos espectros que o tempo de 15 min teve a menor variação de luminescência (Figuras 20 A) e que as outras duas nanopartículas (1 h e 4 h de aquecimento) apresentaram melhor sensibilidade ao PFOS (Figuras 20 B e C).

Apesar de todas as três terem apresentado boas performances analíticas ($R^2 > 0,99$), o CdTe-CA com 4 h de aquecimento apresentou uma melhor sensibilidade ao analito, o que pôde ser observado pela maior inclinação da reta das curvas utilizando a relação $\Delta F/F_0$ (Tabela 14). Portanto, foi selecionado o tempo de aquecimento de 4h para sínteses posteriores.

Figura 20 - Espectro de emissão de CdTe-CA com (A) 15 min, (B) 1h, (C) 4 h de tempo de aquecimento com diferentes concentrações de PFOS



Fonte: A autora (2022).

Tabela 14 - Equação da reta $\Delta F/F_0$ e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando diferentes QDs

Tempo de aquecimento	Equação da Reta $\Delta F/F_0$	R^2
15 min	$\Delta F/F_0 = 0,0194 \times C - 0,0295$	0,9974
1 h	$\Delta F/F_0 = 0,0594 \times C - 0,1083$	0,9932
4 h	$\Delta F/F_0 = 0,2141 \times C - 0,6241$	0,9972

Fonte: A autora (2022).

5.3 ESTUDO DO VOLUME DOS QDS

Com objetivo de variar o volume do QDs no meio reacional foram realizadas análises com seis diferentes volumes de quantum dots de CdTe-CA, variando de 0,08 a 0,4

mL com o objetivo de estabelecer a condição na qual a luminescência da partícula fosse maior na presença de PFOS a $25 \mu\text{mol L}^{-1}$. Observa-se na Tabela 15 os valores de F , F_0 e $\Delta F/F_0$ para os diferentes volumes da dispersão.

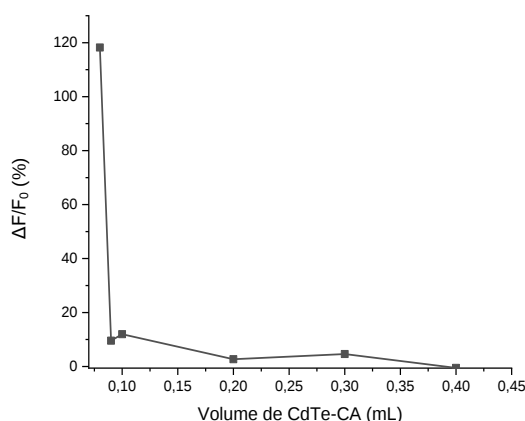
Tabela 15 - Intensidade relativa de fluorescência para diferentes volumes de *quantum dots* de CdTe-CA na ausência (F_0) e na presença de PFOS a $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (F)

Volume de QD	0,08	0,09	0,1	0,2	0,3	0,4
F_0	58630	413690	577620	1993160	3307040	4416880
F	127940	453300	646660	2046430	3459300	4393490
$\Delta F/F_0$	1,182	0,096	0,120	0,027	0,046	-0,005

Fonte: A autora (2022).

Como se observa na Figura 21, à medida que o volume de QD foi aumentando, observa-se que o aumento do sinal (F) gerado pela interação com o analito foi diminuindo, até quase não ser percebido, para volumes de 0,4 mL. Em contrapartida, nos menores volumes, há um aumento abrupto do *enhancement* percebido com a diminuição do volume. Assim, o volume de 0,08 mL de CdTe-CA foi selecionado para os estudos seguintes.

Figura 21 - Intensidade relativa de fluorescência para diferentes volumes de *quantum dots* de CdTe-CA por $\Delta F/F_0$



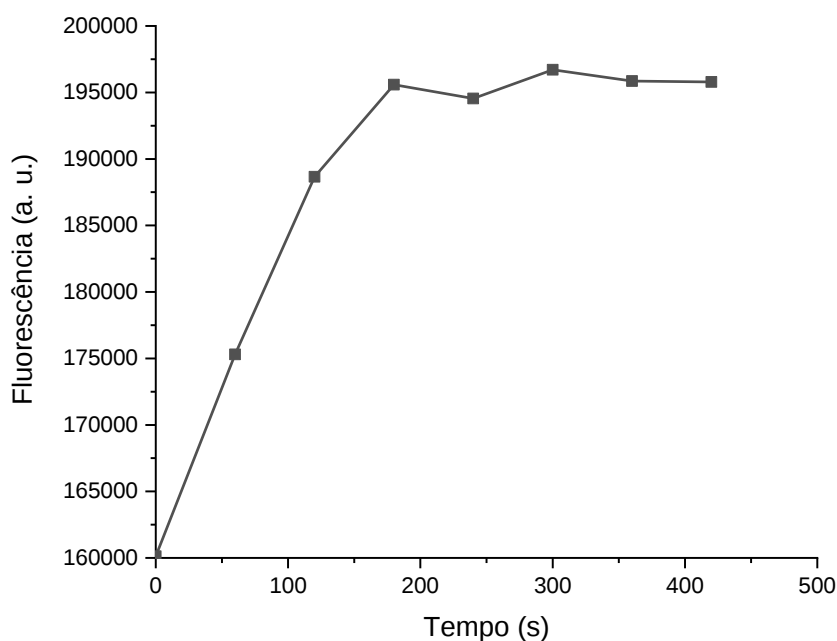
Fonte: A autora (2022).

5.4 ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO ENTRE OS QDs E O PFOS

A natureza da interação da nanopartícula com o analito influencia no tempo necessário para que a intensidade de fluorescência alcance a estabilidade. A Figura 22 mostra que, para os primeiros minutos de reação, a intensidade de fluorescência não é constante, contudo, a

partir de 3 minutos (180 s), a intensidade de fluorescência se torna estável e constante na presença das concentrações de PFOS. Portanto, o intervalo ideal para registro dos espectros de emissão é de 3 minutos a partir da adição das nanopartículas ao meio reacional.

Figura 22 - Variação com o tempo da intensidade de fluorescência de *quantum dots* de CdTe-CA em presença de PFOS



Fonte: A autora (2022).

5.5 ESTUDO DO pH PARA A DETERMINAÇÃO DO PFOS

Para que haja a interação entre os QDs e o analito o pH do meio é um parâmetro de suma importância a ser investigado, isso porque a reatividade e estabilidade dos QDs dependem da carga da superfície das nanopartículas, que se relaciona com a natureza do ligante e, conseqüentemente, com o pH. Nas nanopartículas de CdTe-CA positivamente carregadas, a ação dos ligantes terminais do estabilizante (grupo amino) frente ao ajuste do pH leva a alterações na repulsão eletrostática. Assim, o aumento do pH leva a diminuição da repulsão eletrostática entre o nanocrystal e os ligantes livres, aumentando a difusão desses ligantes em direção a nanopartícula, por causa da alteração da quantidade elétrica de grupos terminais carregados (XU *et al.*, 2011). Dessa forma, o aumento do pH leva a uma desprotonação do ligante terminal do estabilizante ($\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}^+$), diminuição da repulsão eletrostática, difusão dos ligantes livres em direção ao nanocrystal e aumento da fotoluminescência e tempo de vida, num primeiro momento.

Contudo, num segundo momento, a diminuição da repulsão eletrostática leva a uma instabilidade nas nanopartículas, fazendo com que haja agregação e consequentemente precipitação e diminuição da fluorescência (GUO *et al.*, 2013). Isso porque o primeiro momento, logo após o ajuste do pH, é liderado pelo efeito do grupo terminal e ainda há muitas nanopartículas monodispersas, já depois é possível detectar a agregação e consequente diminuição da luminescência (XU *et al.*, 2011).

Neste estudo, o pH foi variado entre 4 e 12 (Tabela 16), uma vez que para pHs menores ocorria precipitação do CdTe-CA.

Tabela 16 - Equação da reta $\Delta F/F_0$ e coeficiente de determinação (R^2) para determinação de PFOS usando QDs com diferentes pHs

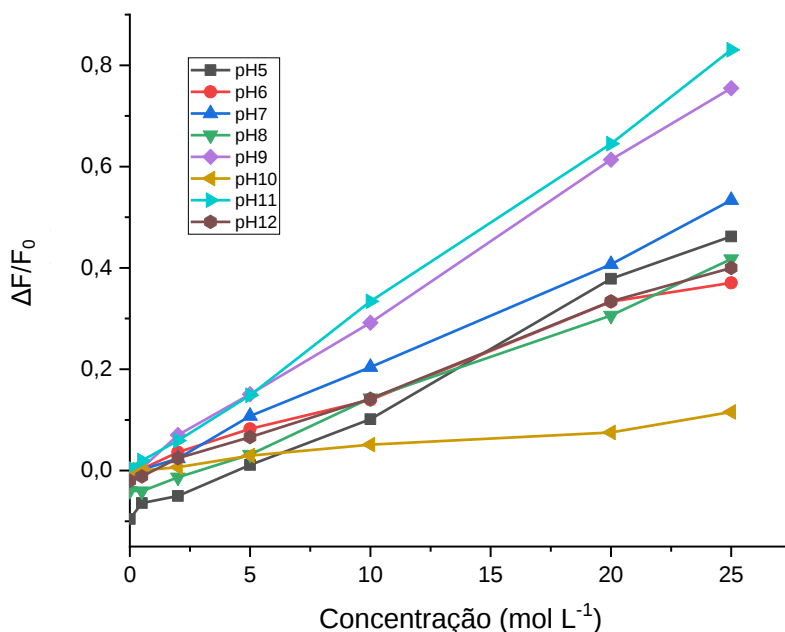
pH	Equação da Reta	R^2
4	$\Delta F/F_0 = 0,0877 \times C - 30,199$	0,9221
5	$\Delta F/F_0 = 0,0227 \times C - 0,0955$	0,9705
6	$\Delta F/F_0 = 0,0154 \times C + 0,0046$	0,9951
7	$\Delta F/F_0 = 0,0213 \times C - 0,0089$	0,9992
8	$\Delta F/F_0 = 0,0183 \times C + 0,0499$	0,9876
9	$\Delta F/F_0 = 0,0302 \times C - 0,0003$	0,9978
10	$\Delta F/F_0 = 0,0043 \times C + 0,0019$	0,9907
11	$\Delta F/F_0 = 0,0331 \times C - 0,007$	0,9996
12	$\Delta F/F_0 = 0,0172 \times C - 0,0201$	0,9923

Fonte: A autora (2022).

Avaliando a sensibilidade das curvas é possível observar uma tendência de aumento da sensibilidade com o aumento do pH. No pH 4, a sensibilidade da curva foi a mais alta, entretanto a linearidade da curva (R^2) foi a menor. Já as maiores sensibilidades foram obtidas com os pHs 9 e 11, sendo a sensibilidade e a linearidade da curva para o pH 11 ligeiramente maiores, por isso o pH 11 foi selecionado.

As curvas analíticas, $\Delta F/F_0$ versus concentração de PFOS, obtidas para os diferentes valores de pHs (4 a 11) podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Curvas $\Delta F/F_0$ para determinação de PFOS usando QDs com diferentes pHs



Fonte: A autora (2022).

5.6 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO TAMPÃO A SER EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DO PFOS

Após determinar o pH para a determinação do PFOS, foi realizado um estudo testando soluções tampão pH 11, com composições diferentes. As soluções tampão testadas foram: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ e Glicocol/ NaOH .

Conforme pode ser observado na Tabela 17, a composição $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$ apresentou a maior sensibilidade, indicada pela inclinação das retas, sendo assim esta solução tampão foi escolhida para os próximos estudos.

Tabela 17 - Equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) obtidos no estudo da composição da solução tampão pH 11 usada na determinação de PFOS usando QDs CdTe-CA

Solução Tampão	Equação da Reta	R^2
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$	$\Delta F/F_0 = 0,0378 \times C - 0,276$	0,9989
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$	$\Delta F/F_0 = 0,0211 \times C - 0,0001$	0,9902
Glicocol/ NaOH	$\Delta F/F_0 = 0,0370 \times C - 0,006$	0,9966

Fonte: A autora (2022).

5.7 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO A SER EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DO PFOS

Após estabelecer o pH (11) do meio e a composição da solução tampão ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$), foi realizado um estudo para avaliar a concentração da solução tampão, uma vez que a magnitude da interação do analito com a superfície da nanopartícula pode ser influenciada pela força iônica do meio reacional. A avaliação foi feita variando a concentração da solução tampão entre 0,1 e 0,5 mol L⁻¹ e os resultados são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Equação da reta e coeficiente de determinação (R^2) obtidos no estudo da concentração da solução tampão pH 11 usada na determinação de PFOS usando QDs CdTe-CA

Concentração do Tampão (mol L ⁻¹)	Equação da Reta	R^2
0,1	$\Delta F/F_0 = 0,0365 \times C - 0,0068$	0,9981
0,2	$\Delta F/F_0 = 0,0391 \times C - 0,0031$	0,9989
0,3	$\Delta F/F_0 = 0,0416 \times C - 0,0027$	0,9986
0,4	$\Delta F/F_0 = 0,0458 \times C - 0,0476$	0,9983
0,5	$\Delta F/F_0 = 0,0359 \times C - 0,0393$	0,9964

Fonte: A autora (2022).

Observa-se na Tabela 18 que a sensibilidade vai aumentando levemente com o aumento da concentração até 0,4 mol L⁻¹ e depois diminui. Para o valor de R^2 , não se observa diferenças significativas para os diferentes valores de concentração, portanto foi selecionada a concentração de 0,4 mol L⁻¹ da solução tampão de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$.

5.8 MECANISMO PARA AUMENTO DE LUMINESCÊNCIA

Na maioria das aplicações de sensores fotoluminescentes encontradas na literatura, o efeito do aumento da concentração do analito no fluoróforo leva à supressão (*quenching*) do sinal da luminescência, como ocorreu neste trabalho com a interação entre o CdTe-TGA e o PFOS. Essa supressão pode ser resultado de colisões difusivas entre o fluoróforo e o *quencher* durante o tempo de vida do estado excitado, também pode ocorrer como resultado da formação de um complexo não fluorescente no estado fundamental, ou seja, quando ele absorve radiação, imediatamente retorna ao estado fundamental sem emitir fóton, ou ainda ser uma mistura de ambas (LAKOWICZ, 2006). Normalmente, a equação de Stern-Volmer é usada para descrever esses casos. O CdTe-CA interagiu com a variação da concentração do

PFOS gerando um aumento do sinal de luminescência (*enhancement*) e, por ter fornecido uma boa relação de linearidade, nos resultados preliminares, a equação foi extrapolada e aplicada para esse caso.

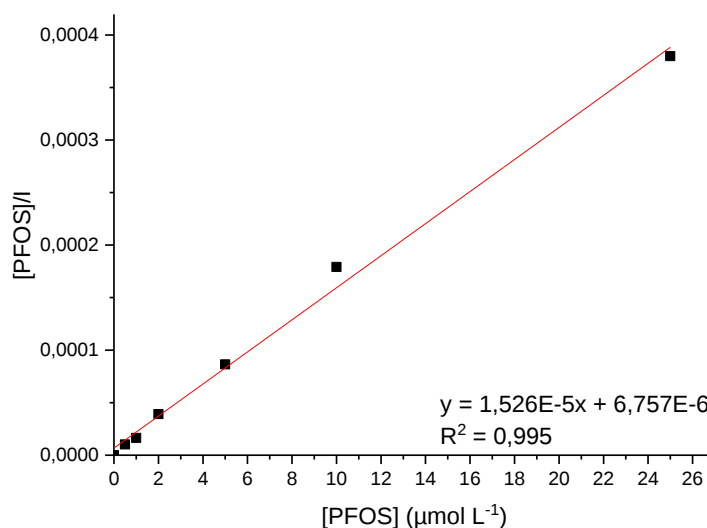
Na literatura, dois mecanismos de interação entre ligantes orgânicos e QDs são mencionados como principais: a reação com armadilhas de Cd^{2+} e a reação direta com os agentes estabilizantes na superfície do QD (UEMATSU *et al.*, 2009). Íons Cd^{2+} incompletamente coordenados existentes na superfície QD atuam como estados *midgap* diminuindo a probabilidade de recombinação radiante dos éxcitons, criando decaimentos não radiativos, uma vez que ligações pendentes no QD provocam armadilhas na estrutura de bandas do nanomaterial. Knowles *et al.* (2010) propuseram que esses estados *midgap* de aprisionamento de elétrons poderiam ser eliminados com sucesso ligando-se a doadores σ fortes, que formam um orbital antiligante com energia maior que a banda de condução do QD, aumentando o rendimento quântico. Tajarrood *et al.* (2016) propuseram que a fluorescência dos QDs aumentava devido à recombinação radiativa do par elétron-buraco na excitação do *band gap* e era sensível aos estados de superfície. Além disso, a formação do complexo analito-ligante na superfície dos QDs causaria restrição na rotação do ligante e induziria um arranjo uniforme. Assim, o aumento de fluorescência ocorreria por causa da orientação ordenada e a rigidez conformacional aprimorada de QDs superaria o caminho de supressão para os defeitos de superfície (SUNG *et al.*, 2015; TASHKHOURIAN *et al.*, 2016). Como consequência, as principais hipóteses mecanicistas para explicar tal fenômeno envolve a interação direta do analito com a superfície dos QDs.

De acordo com o modelo de adsorção de Langmuir, a superfícies dos QDs possuem um número finito de sítios de ligação e cada um deles poderia adsorver um PFOS da solução. A isoterma de ligação de Langmuir pode ser expressa segundo a Equação 6:

$$\frac{C}{I} = \left(\frac{1}{BI_{\max}} \right) + \left(\frac{1}{I_{\max}} \right) C \quad \text{Eq. 6}$$

Onde $I_{\max}$ é a luminescência de máxima intensidade, I a intensidade a uma dada concentração de PFOS, B é a constante de equilíbrio de ligação e C a concentração do PFOS. Se a descrição de Langmuir de uma ligação de PFOS com a superfície do CdTe-CA for válida, o gráfico de C/I como função de C deveria ser linear, como mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Isoterma de ligação de Langmuir relacionando o aumento de fluorescência do QD e a concentração do PFOS

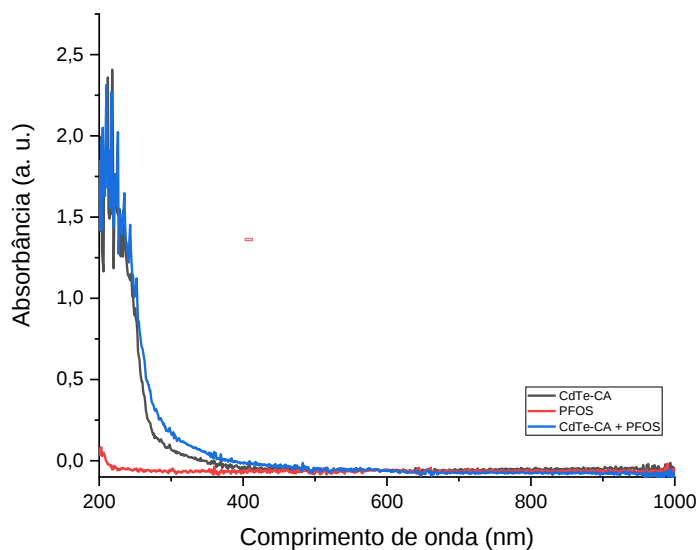


Fonte: A autora (2022).

Foi possível observar a linearidade relativa dentro da faixa de variação de concentração usada ($0,5\text{-}25 \mu\text{mol L}^{-1}$), com coeficiente de determinação de 0,995 e constante de equilíbrio de ligação de $2,22 \text{ (L } \mu\text{mol}^{-1})$.

Para investigar o mecanismo de interação entre o CdTe-CA e o PFOS foram comparados os espectros de absorção do QD na presença e ausência do analito em baixas concentrações (Figura 25), onde foi possível observar uma leve mudança no espectro de absorção com a adição do PFOS dando indícios da possibilidade da interação na superfície entre CdTe e PFOS.

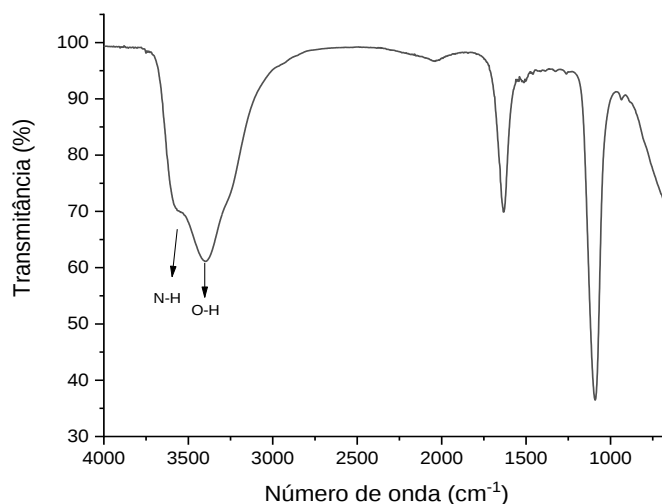
Figura 25 - Espectros de absorção do CdTe-CA, PFOS e CdTe-CA + PFOS



Fonte: A autora (2022).

Foi realizada uma análise FTIR para verificar a presença de grupos funcionais presentes na superfície da nanopartícula. Na Figura 26, foi possível observar bandas de 3200 a 3630 cm^{-1} atribuídas a vibrações de estiramentos O-H e N-H (YANG *et. al*, 2018), como também bandas na região de 1550-1850 e 1205–1290 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramentos, simétricos e assimétricos, de ânions carboxilatos (GUO *et al.*, 2013). Já picos característicos de tiol da CA, observados entre 2550 e 2670 cm^{-1} , desaparecem nos QDs de CdTe-CA, confirmando a ligação do agente de capeamento ao QD.

Figura 26. Espectros de FT-IR do CdTe-CA



Fonte: A autora (2022).

A CA coordena com CdTe através da quebra da ligação S-H e ocorre a formação de uma nova ligação coordenada entre tióis e as ligações oscilantes de Cd e Te na superfície dos QDs, devido à forte afinidade dos íons metálicos aos íons tiolato (CHOUDHARY; NAGESWARAN, 2019). Portanto, o analito pode estar interagindo com íons Cd^{2+} incompletamente coordenados ou grupos aminos protonados existentes na superfície do QD.

O potencial zeta dos QDs CdTe-CA foi de 24,95 mV, indicando a superfície positivamente carregada da nanopartícula, além disso, elevados valores de potencial zeta podem indiretamente indicar alta estabilidade dos QDs em solução (NAGY *et al.*, 2012).

O rendimento quântico obtido foi de 10,78%. Em 2017, Freitas e colaboradores reportaram a síntese eletroquímica de QDs de CdX (X = S, Se ou Te) estabilizados por ácido mercaptopropiônico (MPA) em meio aquoso produzidos de acordo com PASSOS *et al.* (2016), com rendimento quântico de aproximadamente 10% (FREITAS *et al.*, 2017).

Contudo, são necessários estudos mais detalhados para melhor compreensão do mecanismo de interação entre o CdTe-CA e o PFOS.

5.9 FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO PARA A DETERMINAÇÃO DO PFOS

Os parâmetros estabelecidos do método proposto para a determinação de PFOS por meio deste estudo estão descritos na Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros do método proposto para determinação de PFOS

Parâmetro	Avaliados	Selecionado
Estabilizante	MPA, TGA e CA	CA
Tempo de aquecimento	30 min, 1 h e 4h	4 h
Volume do QD	0,08 a 0,4 mL	0,08 mL
Tempo de reação	Até 600 s	3 min
pH	4 a 12	11
Solução tampão	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ e Glicocol/NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$
Concentração do tampão	0,1 a 0,5 mol L ⁻¹	0,4 mol L ⁻¹

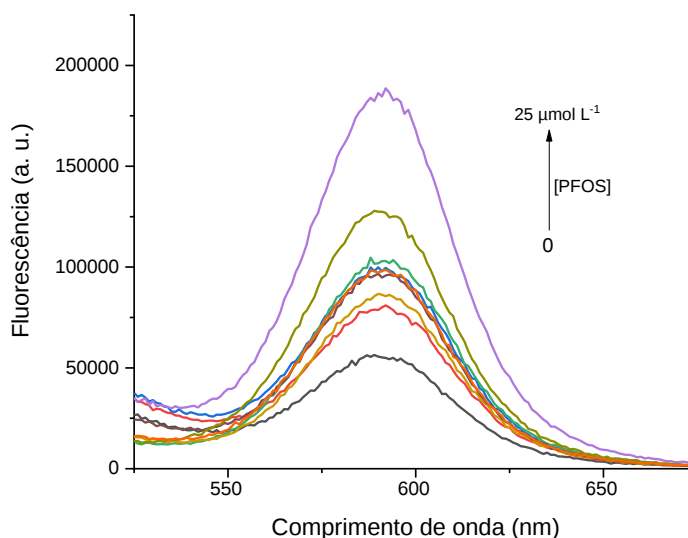
Fonte: A autora (2022).

Na Figura 27, é possível observar que a intensidade de fluorescência dos *quantum dots* de CdTe-CA foi sensível ao PFOS e aumentou com a elevação da concentração do

mesmo, obtendo-se uma resposta linear na faixa de concentração de 0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do analito. Estimou-se uma equação linear para determinação, por meio do método dos mínimos quadrados baseada na diferença da intensidade de luminescência representada por $\Delta F/F_0 = 0,0458 \times [\text{PFOS}] - 0,0476$, onde ΔF representa $F - F_0$, com R^2 de 0,9983.

A equação $F_0/F = -0,0593 \times [\text{PFOS}] + 0,9984$ ($R^2 = 0,9928$), na qual F_0 e F representam a intensidade de fluorescência na ausência e presença do analito respectivamente e $[\text{PFOS}]$ é a concentração do analito. Esta equação é obtida através da extrapolação do modelo de Stern-Volmer para *quenching* de fluorescência, aplicando-o num *enhancement*, no qual a constante de “aumento de fluorescência” (K_{sv}) seria -0,0593, com o sinal negativo indicando não se tratar de uma supressão (KEIZER, 1983; HU *et al.*, 2019).

Figura 27 - Espectros de emissão de fluorescência do método proposto para a determinação do PFOS



Fonte: A autora (2022).

As figuras de mérito do método proposto estão descritas na Tabela 20, onde foi obtido valores próximos de limite de detecção de 0,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de desvio padrão relativo de 1,48% (0,148 $\mu\text{mol L}^{-1}$) ($n = 8$, 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PFOS). He *et al.* (2020) usaram um corante básico de fenotiazina (azul de toluidina) e uma sonda colorimétrica para a detecção do PFOS por meio do espalhamento de ressonância Rayleigh (RRS) e obtiveram faixa linear de 0,04 a 8,0 e de 1,0 a 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para RRS e colorimetria, respectivamente, com limite de detecção de 4,2 e 112 nmol L^{-1} . Feng *et al.* (2014) desenvolveram um sensor de fluorescência de impressão molecular para detectar PFOS e obtiveram faixa linear de 5,57 a 48,54 $\mu\text{g L}^{-1}$ com limite de detecção de 5,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ de PFOS em água. Thanhthuy *et al.* (2014) desenvolveram nanotubos de TiO_2 com polímero de impressão molecular para determinação

fotoeletroquímica do PFOS e observaram faixa linear de 0,5 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de 86 ng mL^{-1} . Comparando o método proposto com os reportados na literatura, observa-se que ele apresenta faixa linear comparável.

Tabela 20 - Figuras de mérito do método proposto para a determinação do PFOS

Parâmetros	Valores
Faixa Linear	0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Limite de Detecção (LD) ($\mu\text{mol L}^{-1}$, n=6)	0,15
Limite de Quantificação (LQ) ($\mu\text{mol L}^{-1}$, n=6)	0,48
Desvio Padrão Relativo (RSD%, n=8, 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,48

Fonte: A autora (2022).

O presente trabalho se mostrou vantajoso por utilizar QDs eletroquimicamente sintetizados, apresentar economia de reagentes, por ser de simples e fácil aplicação, não envolvendo nenhuma etapa de extração com solvente ou pré-tratamento complexo, apenas etapas simples como filtração e diluição, e por não requerer instrumentos dispendiosos, como nos métodos convencionais.

5.10 MÉTODO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DO PFOS

Para avaliar a exatidão dos resultados analíticos foi realizado o teste de adição e recuperação. Ao comparar a concentração encontrada na amostra sem adição analito com a amostra com adição, têm-se a recuperação do método e uma estimativa de sua exatidão (BETZ; BROWN; ROMAN, 2011).

Quatro tipos de amostras de água: mineral (A1), sistema de abastecimento em pontos diferentes (A2 e A3) e rio (A4) foram analisadas e para isso elas foram filtradas e diluídas de 1:10 (v/v) com o intuito de manter a concentração de PFOS dentro da faixa de trabalho proposta. A adição foi realizada em três níveis de concentração de PFOS, 2, 10 e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os resultados são mostrados na Tabela 21, onde se observa que a recuperação variou de 78 a 120%, sendo os valores de recuperação aceitos entre 80-110% (AOAC, 2016). Para as amostras A1 e A2, todos os resultados ficaram dentro dessa faixa (85-109%), para a amostra A3, o segundo nível de concentração (5 mg L^{-1}) obteve um valor 2% abaixo do mínimo aceitável (78%), já para a amostra A4, dois níveis de concentração obtiveram resultados de recuperação acima da faixa de aceitação, o que pode estar relacionado com a origem da amostra, presença de interferentes. No geral, os valores obtidos ficaram dentro da faixa indicando a exatidão do método proposto, podendo ser empregado na determinação de PFOS em amostras de água mineral e de água tratada.

Tabela 21 - Resultados obtidos para o teste de adição e recuperação para a determinação do PFOS

Amostra	Adicionado (mg L⁻¹)	Encontrado (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
A1	0	0,427	-
	1	1,378	95%
	5	4,879	89%
	10	9,613	92%
A2	0	0,503	-
	1	1,632	109%
	5	4,880	88%
	10	8,890	84%
A3	0	1,450	-
	1	2,095	84%
	5	5,047	78%
	10	9,976	85%
A4	0	0,029	-
	1	1,228	119%
	5	4,807	96%
	10	12,085	120%

Fonte: A autora (2022).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os QDs de CdTe foram sintetizados utilizando-se estabilizantes com três diferentes moléculas: ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido tioglicólico (TGA), cisteamina (CA). A síntese foi realizada em duas etapas: eletrólise na célula de cavidade e crescimento das nanopartículas através de aquecimento. As nanopartículas de diferentes estabilizantes foram aplicadas na determinação do PFOS, cuja concentração variou de 0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com comprimento de onda de excitação de 365 nm e de emissão em 520, 525 e 570 nm, para os QDs estabilizados com CA, MPA e TGA, respectivamente.

Foi observado um *quenching* na curva obtida com QDs de CdTe-TGA na presença de diferentes concentrações do analito (PFOS) e *enhancement* nas de CdTe-CA e CdTe-MPA na presença do mesmo analito, nas quais a curva com CdTe-CA apresentou maior sensibilidade. O mecanismo de interação entre o QD e o analito, provavelmente, se deu por uma interação do analito com a superfície da nanopartícula.

O tempo de aquecimento de 4h resultou no tamanho de partícula de CdTe-CA que apresentou melhor desempenho na determinação de PFOS. O método empregou 0,08 mL de CdTe-CA, solução tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$ pH 11 e intervalo de tempo de leitura do sinal de 3 min, a partir da adição das nanopartículas ao meio reacional.

Depois de ajustados todos os parâmetros, o CdTe-CA foi aplicado na determinação de PFOS em amostras de águas. O método apresentou um intervalo linear de 0,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção estimado em 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valores de recuperação dentro da faixa de 80 e 110% para as amostras de água mineral e de água tratada para abastecimento, demonstrando a exatidão do método e que não houve efeito de matriz na determinação de PFOS nas amostras analisadas, sendo um método simples, rápido, seletivo e versátil.

7 PERSPECTIVAS

O uso de QDs de CdTe-CA se mostrou promissor na detecção de PFOS, por meio do aumento da luminescência, em amostras de água tratada. Como perspectivas principais ao trabalho, estão:

- Avaliar o mecanismo de aumento do sinal de fluorescência dos QDs induzido pelo PFOS através da variação da temperatura e tempo de vida;
- Fazer um estudo sobre o mecanismo de interação do PFOS com o CdTe-CA;
- Caracterizar as nanopartículas quanto a estrutura com microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Difração de Raio-X (DRX);
- Analisar os possíveis interferentes que podem afetar o desempenho do método.

REFERÊNCIAS

- AHRENS, L.; VORKAMP, K.; LEPOM, P.; BERSUDER, P.; THEOBALD, N.; EDINGHAUS, R.; BOSSI, R.; BARBER, J.; MCGOVERN, E. Determination Of Perfluoroalkyl Compounds In Water, Sediment and Biota. **ICES Techniques in Marine Environmental Sciences**, Copenhagen V, Denmark, 2010.
- ALFASSI, Z.; BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A. Photochemistry of Colloidal Sulfides. 3. Photoelectron Emission from CdS and CdS-ZnS Co-Colloids. **J. Phys. Chem.**, v. 86, n. 6, p. 4656–4657, 1982.
- ALIVISATOS, A. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 3654, p. 13226–13239, 1996.
- ARBUCKLE, T. E.; FRASER, W.D.; FISHER M, DAVIS K, LIANG CL, LUPIEN N, et al. Cohort profile: the maternal-infant research on environmental chemicals research platform. **Paediatr Perinat Epidemiol**, 2013a.
- ARBUCKLE, T.E.; KUBWABO, C.; WALKER M, DAVIS K, LALONDE K, KOSARAC I, et al. Umbilical cord blood levels of perfluoroalkyl acids and polybrominated flame retardants. **Int J Hyg Environ Health**, 2013b.
- ARIAS, E. V. A.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Identification of the source of PFOS and PFOA contamination at a military air base site. **Environ Monit Assess**, v. 187, 2015.
- ARVANITI, O. S.; STASINAKIS, A. S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 524-525, p. 81-92, 2015.
- ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**. Elsevier Ltd., 2009.
- BARATI, A.; SHAMSIPUR, M.; ABDOLLAHI, H. Hybrid of non-selective quantum dots for simultaneous determination of TNT and 4-nitrophenol using multivariate chemo-metrics methods. **Anal. Methods**, v.6, p. 6577–6584, 2014.
- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M. J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B. D.; IQBAL, H. M. N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. **Science of The Total Environment**, v. 612, p. 1516-1531, 2018.
- BARRON, A. R. *et al.* Chemistry of Electronic Materials. **Chemistry of Electronic Materials**, p. 1–344, 2011.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- BOOTH, M. *et al.* Determining the concentration of CuInS₂ quantum dots from the size-dependent molar extinction coefficient. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 11, p. 2064–2070, 2012.
- BOSSI, R.; STRAND, J.; SORTKJAER, O.; LARSEN, M. M. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. **Environ Int**, v. 34, p. 443-450, 2008.

BRUS, L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 11, p. 5566, 1983.

BRUS, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403, 1984.

BUCK, R. C.; FRANKLIN, J.; BERGER, U.; CONDER, J. M.; COUSINS, I. T.; VOOGT, P. A.; JENSEN, A.; KANNAN, K.; MABURY, S. A.; LEEUWEN, S. P. J. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. **Integrated Environmental Assessment and Management**, 2011.

CAMPO, J.; PEREZ, F.; MASIA, A.; PICO, Y.; FARRE, M.; BARCELO, D. Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). **Sci Total Environ**, 2015.

CASALS-CASAS, C.; DESVERGNE, B. Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption. **Annu Rev Physiol**, v. 73, p. 135- 62, 2011.

CHEKI, M.; MOSLEHI, M.; ASSADI, M. Marvelous applications of quantum dots. **European Review for Medical and Pharmacological Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1141–1148, 2013.

CHEN, H. *et al.* Fluorescence paper-based sensor for visual detection of carbamate pesticides in food based on CdTe quantum dot and nano ZnTPyP. **Food Chemistry**, 2020.

CHEN, L.D.; LAI, C.Z.; GRANDA, L.P.; FIERKE, M.A.; MANDAL, D.; STEIN, A.; GLADYSZ, J.A.; Bühlmann, P. Fluorous membrane ion-selective electrodes for perfluorinated surfactants: trace-level detection and in situ monitoring of adsorption. **Anal. Chem.**, n.85, p. 7471-7477, 2013.

CHEN, S.H.; LI, A.M.; ZHANG, L.Z.; GONG, J.M. Molecularly imprinted ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets based electrochemiluminescence sensing probe for sensitive detection of perfluorooctanoic acid. **Anal Chim Acta**, v. 896, p. 68–77, 2015.

CHOUDHARY, Y. S.; NAGESWARAN, G. Branched mercapto acid capped CdTe quantum dots as fluorescence probes for Hg²⁺ detection. **Sensing and Bio-Sensing Research**, 2019.

CLARA, M.; GANS, O.; WEISS, S.; SANZ-ESCRIBANO, D.; SCHARF, S.; SCHEFFKNECHT, C. Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: an Austrian case study. **Water res.**, v. 43, p. 4760-4768, 2009.

CETESB. 2018. **Histórico e Legislação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Hist%C3%B3rico-e-legisla%C3%A7%C3%A3o-de-poluentes-org%C3%A2nicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2021.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Perfil da Indústria Brasileira**. [s. l.], 2021. Disponível em: industria.brasil.gov.br/#/industria-total. Acesso em: 02 out. 2021.

CORSINI, E.; AVOGADRO, A.; GALBIATI, V.; DELL'AGLI M, MARINOVICH M, GALLI CL, *et al.* In vitro evaluation of the immunotoxic potential of perfluorinated compounds (PFCs). **Toxicol Appl Pharmacol**, 2011.

CORSINI, E.; SANGIOVANNI, E.; AVOGADRO, A.; GALBIATI V, VIVIANI B, MARINOVICH M, et al. In vitro characterization of the immunotoxic potential of several perfluorinated compounds (PFCs). **Toxicol Appl Pharmacol**, 2012.

COSTA-FERNÁNDEZ, J. M; PEREIRO, R; SANZ-MEDEL, A. The use of luminescent quantum dots for optical sensing. **Trends in Analytical Chemistry**, p. 207- 218, 2006.

COUGHLAN, C. *et al.* Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. **Chemical reviews**, v. 117, n. 9, p. 5865–6109, 2017.

CUI, Y.; LV, S.; LIU, J.; NIE, S.; CHEN, J.; DONG, Q.; HUANG, C.; YANG, D. Chronic perfluorooctanesulfonic acid exposure disrupts lipid metabolism in zebrafish. **Human & Experimental Toxicology**, v. 36, n. 3, p. 207-217, 2017.

DAGTEPE, P.; CHIKAN, V. Effect of Cd/Te ratio on the formation of CdTe magic-sized quantum dots during aggregation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 39, p. 9304–9311, 2008.

DE SOUZA, G. C. S.; DE SANTANA, E. E. A.; DA SILVA, P. A. B.; FREITAS, D. V.; NAVARRO, M.; PAIM, A. P. S.; LAVORANTE, A. F. Employment of electrochemically synthesized TGA– CdSe quantum dots for Cr³⁺ determination in vitamin supplements. **Talanta**, v. 144, p. 986–991, 2015.

DHONT, J. K. G. **An Introduction to Dynamics of Colloids**. [s.l.] Elsevier, 1996.

DRBOHLAVOVA, J. *et al.* Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems. **International journal of molecular sciences**, v. 10, n. 2, p. 656–73, fev. 2009.

EKIMOV, A. I.; EFROS, A. L.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. **Solid State Communications**, v. 56, n. 11, p. 921–924, 1985.

ENDOCRINE SOCIETY. **Endocrine-disrupting chemicals in the European Union. Washington**, 2020. Disponível em: <https://www.endocrine.org/advocacy/position-statements/endocrine-disrupting-chemicals-in-the-european-union>. Acesso em: 03 out. 2021.

ENDS. Environmental Data Services Ltd. Action of PFOS, penta and particles. **ENDS Report**, 359, p. 59, 2004.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Their Salts - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. **The EFSA Journal**, v. 653, 2008,

FAN, Q.; HUANG, Y.; ZHANG, C.; LIU, J.; PIAO, L.; YU, Y.; ZUO, S.; LI, B. Superior nanoporous graphitic carbon nitride photocatalyst coupled with CdS quantum dots for photodegradation of RhB. **Catalysis Today**, v. 264, p. 250-256, 2016.

FENG, H.; WANG, N. Y.; THANHTHUY, T. T.; YUAN, L.J.; LI, J. Z.; CAI, Q.Y. Surface molecular imprinting on dye-(NH₂)-SiO₂ NPs for specific recognition and direct fluorescent quantification of perfluorooctane sulfonate. **Sensors Actuators B Chem**, v. 195, p.266–273, 2014.

FERNANDEZ, N. A.; RODRIGUEZ-FREIRE, L.; KESWANI, M.; SIERRA-ALVAREZ, R. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASS). **Environmental Science-Water Research & Technology**, v. 2, n. 6, p. 975-983, 2016.

FOOD STANDARDS - AUSTRALIA NEW ZEALAND. **Occurance of and Dietary Exposure to Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorohexane Sulfonate (PFHxS) Reported in the Literature.** FSANZ, Austrália/Nova Zelândia, 2016.

FRANÇA, C. C. L. **Aplicações de quantum dots na eletroquímica: desenvolvimento de sensor e microdispositivo.** Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

FREITA, D. V. **Eletrossíntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe e CdSe.** Dissertação (mestrado em química – UFPE), 2015.

FREITAS, D. V. *et al.* Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, p. 3247, 2014.

FREITAS, D. V. *et al.* Toward greener electrochemical synthesis of compositiontunable luminescent CdX-based (X = Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 250, p. 233–243, 2017.

FROMME, H.; MOSCH, C.; MOROVITZ, M.; ALBA-ALEJANDRE I, BOEHMER S, KIRANOGLU M, et al. Preand postnatal exposure to perfluorinated compounds (PFCs). **Environ Sci Technol**, 2010.

FURL, C. V.; MEREDITH, C. A.; STRYNAR, M. J.; NAKAYAMA, S. F. Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. **Sci Total Environ**, v. 409, p. 2902-2907, 2011.

FURTADO, R. X. S. **Estudo da degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbico: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia.** Tese (doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Paulo/USP, 2020.

GAN, T. T.; ZHAO, N. J.; YIN, G. F.; TU, M. D.; LIU, J. G.; LIU, W. Q. Mercaptopropionic acid-capped Mn-doped ZnS quantum dots as a probe for selective room-temperature phosphorescence detection of Pb²⁺ in water. **New J. Chem.**, n. 41, p. 13425– 13434, 2017.

GAPONENKO, S. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals.** Cambridge University Press, 1998.

GARCÍA-CORTÉS, M.; FERNÁNDEZ-ARGÜELLES, M. T.; COSTA-FERNÁNDEZ, J. M.; SANZ-MEDEL, A. Sensitive prostate specific antigen quantification using dihydrolipoic acid surface-functionalized phosphorescent quantum dots. **Analytica Chimica Acta**, v. 987, p. 118-126, 2017.

GE, C. et al. Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor. **Chemical Communications (Cambridge, England)**, p. 450–2, 2008.

GENUIS, S. J.; BEESON, S.; BIRKHOLZ, D. Biomonitoring and Elimination of Perfluorinated Compounds and Polychlorinated Biphenyls through Perspiration: Blood, Urine, and Sweat Study. **ISRN Toxicol**, 2013.

GIESY, J. P. ; KANNAN, K. Perfluorochemical Surfactants in the Environment. **Environ. Sci. Technol.**, 2002.

GILLJAM, J. L.; LEONEL, J.; COUSINS, I. T.; BENSKIN, J. P. Additions and Correction to Is Ongoing Sulfluramid Use in South America a Significant Source of Perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, And Local Occurrence. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 14, p. 7930-7933, 2016.

GREENPEACE INTERNATIONAL. **Eleven hazardous chemicals which should be eliminated**. Amsterdam, 2020. Disponível em: <https://wayback.archive-it.org/9650/20200410001353/http://p3raw.greenpeace.org/international/en/campaigns/detox/fashion/about/eleven-flagship-hazardous-chemicals/>. Acesso em: 18 jun. 2020.

GUO, Y. *et al.* Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions. **Carbon**, v. 52, p. 583, 2013.

GURUGE, K. S.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; WIJERATNA S, MOHOTTI KM, SENEVIRATNE HR, *et al.* Perfluorinated organic compounds in human blood serum and seminal plasma: a study of urban and rural tea worker populations in Sri Lanka. **J Environ Monit**, 2005.

ISMAIL, A.F.; SALIM, M. R.; BOLONG, N.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229-246, 2009.

HARADA, K.; SAITO, N.; INOUE K, YOSHINAGA T, WATANABE T, SASAKI S, *et al.* The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in human serum over the last 25 years. **J Occup Health**, 2004.

HARADA, K.; SAITO, N.; SASAKI K, INOUE K, KOIZUMI A. Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: estimated effects on resident serum levels. **Bull Environ Contam Toxicol**, 2003.

HAN, S. *et al.* A dual-response ratiometric fluorescent sensor by europium-doped CdTe quantum dots for visual and colorimetric detection of tetracycline. **Journal of Hazardous Materials**, 2020.

HAN, X.; SNOW, T. A.; KEMPER, R. A.; JEPSON GW. Binding of perfluorooctanoic acid to rat and human plasma proteins. **Chem Res Toxicol**, 2003.

HE, J., QIU, P., SONG, J.; ZHANG, S.; BAI, Y. A resonance Rayleigh scattering and colorimetric dual-channel sensor for sensitive detection of perfluorooctane sulfonate based on toluidine blue. **Anal Bioanal Chem**, n. 412, p. 5329–5339, 2020.

HE, N.; PAPP, S.; LINDFORS, T.; HÖFLER, L.; LATONEN, R. M.; GYURCSÁNYI, R. E. Pre-Polarized Hydrophobic Conducting Polymer Solid-Contact Ion-Selective Electrodes with Improved Potential Reproducibility. **Anal. Chem.**, n. 89, v. 4, p. 2598–2605, 2017.

HE, Y. *et al.* Microwave synthesis of water-dispersed CdTe/CdS/ZnS core-shell-shell quantum dots with excellent photostability and biocompatibility. **Advanced Materials**, v. 20, n. 18, p. 3416–3421, 2008.

HOUDE, M.; DE SILVA, A. O.; MUIR, D. C.; LETCHER, R. J. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review. **Environ Sci Technol.**, v. 45, p. 7962-7973, 2011.

HU, L.; ZHANG, Z.; PATTERSON, R. J.; HU, Y.; CHEN, W.; CHEN, C.; LI, D.; HU, C.; GE, C.; CHEN, Z.; YUAN, L.; YAN, C.; SONG, N.; TEH, Z. L.; CONIBEER, G. J.; TANG,

J.; HUANG, S.; Achieving high-performance PbS quantum dot solar cells by improving hole extraction through Ag doping. **Nano Energy**, v. 46, p. 212-219, 2018.

HU, O. *et al.* "Turn-off" fluorescent sensor based on double quantum dots coupled with chemometrics for highly sensitive and specific recognition of 53 famous green teas. **Analytica Chimica Acta**, 2018.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1991.

IBACH, H.; LÜTH, H. **Solid-State Physics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

JURAS, I. A. G. **Os impactos da indústria no meio ambiente**. [S. l.], 2015. Disponível em: http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/21119/politicas_setoriais_ganen.pdf?s.

KIM, J.H.; PARK, H.Y.; JEON, J. D.; KHO, Y.; KIM, S.K.; PARK, M. S.; *et al.* The modifying effect of vitamin C on the association between perfluorinated compounds and insulin resistance in the Korean elderly: a double-blind, randomized, placebo-controlled crossover trial. **Eur J Nutr**, 2015.

KNOWLES, K. E.; TICE, D. B.; MCARTHUR, E. A.; SOLOMON, G. C.; WIESS, E. A. **J. Am. Chem. Soc.**, 2010.

KOVALENKO, M. V *et al.* Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap energies: from telecommunications to molecular vibrations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 3516–7, 2006.

KUANG, R; KUANG, X; PAN, S.; ZHENG, X; DUAN, J; DUAN, Y. Synthesis of cysteamine-coated CdTe quantum dots for the detection of bisphenol A, **Microchimica Acta**, v. 169, p. 109-115, 2010.

LAKOWICZ, J.R. **Quenching of Fluorescence. Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Springer, 2006.

LAU, C.; ANITOLE, K.; HODES, C.; LAI D, PFAHLES-HUTCHENS A, SEED J. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. **Toxicol Sci**, 2007.

LI, B.; LI, L.Y.; GRACE, J.R. Adsorption and hydraulic conductivity of landfill-leachate perfluorinated compounds in bentonite barrier mixtures. **J. Environ. Manage.**, n.156, p. 236-243, 2015.

LI, S.; ZHAO, H.; TIAN, D. Aqueous synthesis of highly monodispersed thiol-capped CdSe quantum dots based on the electrochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 149–153, 2013.

LI, Y. *et al.* Synthesis and characterization of CdS quantum dots in polystyrene microbeads. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 1238–1243, 2005.

LIU, J.; DU, J.; SU, Y.; ZHAO, H. A facile solvothermal synthesis of 3D magnetic MoS₂/Fe₃O₄ nanocomposites with enhanced peroxidase-mimicking activity and colorimetric detection of perfluorooctane sulfonate. **Microchemical Journal**, v. 149, 2019.

LIU, Q.; HUANG, A.; WANG, N.; ZHENG, G.; ZHU, L. Rapid fluorometric determination of perfluorooctanoic acid by its quenching effect on the fluorescence of quantum dots. **Journal of Luminescence**, p. 374-381, 2015.

- LIU, Y.-F.; YU, J.-S. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: the effect of ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 690–8, 2009.
- LLORCA, M.; PEREZ, F.; FARRE, M.; AGRAMUNT S, KOGEVINAS M, BARCELO D. Analysis of perfluoroalkyl substances in cord blood by turbulent flow chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Sci Total Environ**, 2012.
- LOOS, R.; LOCORO, G.; HUBER, T.; WOLLGAST, J.; CHRISTOPH, E. H.; DE JAGER, A.; *et al.* Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. **Chemosphere**, v. 71, p. 306-313, 2008.
- LOOS, R.; TAVAZZI, S.; MARIANI, G.; SUURKUUSK, G.; PARACCHINI, B.; UMLAU, G. Analysis of emerging organic contaminants in water, fish and suspended particulate matter (SPM) in the Joint Danube Survey using solid-phase extraction followed by UHPLC-MS-MS and GC-MS analysis. **Science of The Total Environment**, v. 607–608, p. 1201-1212, 2017.
- LÓPEZ, C. Estupiñán; *et al.* **Avaliação da eficiência quântica da fluorescência de quantum dots de CdTe para diagnóstico: um estudo em função do pH usando espectroscopia de lente térmica**. XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB, Minas Gerais, 2014.
- LOPEZ, I. S. *et al.* Europium complex-based thermochromic sensor for integration in plastic optical fibres. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1447–1450, jun. 2012.
- CUI, L., HE, X.-P. & CHEN, G.-R. Recent progress in quantum dot based sensors. **RSC Advances**, vol. 5, n° 34, pag. 26644-26653, 2015.
- LOU, Y. *et al.* Metal ions optical sensing by semiconductor quantum dots. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 4, p. 595–613, 2014.
- LUTZE, H. V.; BREKENFELD, J.; NAUMOV, S.; SONNTAG, C. V.; SCHMIDT, T. C. Degradation of perfluorinated compounds by sulfate radicals – New mechanistic aspects and economical considerations. **Water Research**, v. 129, p. 509-519. 2018.
- MACHADO, C. E.; *et al.* Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. **Rev. Virtual Quim.**, vol 7, n° 4, 2015.
- MAN, Y. B.; CHOW, K. L.; TSANG, Y. F.; LAU, F. T. K.; FUNG, W. C.; WONG, M. H. Fate of bisphenol A, perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in two different types of sewage treatment works in Hong Kong. **Chemosphere**, v. 190, p. 358-367, 2018.
- MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley Interdisciplinary Reviews. Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 2, p. 113–129, 2010.
- MARTIN, J. W.; MABURY, S. A.; SOLOMON, K. R.; MUIR, D. C. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Environ Toxicol Chem**, v. 22, p. 196-204, 2003.
- MCDONOUGH, C. A.; CHOYKE, S.; BARTON, K. E.; MASS, S.; STARLING, A. P.; ADGATE, J. L.; HIGGINS, C. P. Unsaturated PFOS and Other PFASs in Human Serum and Drinking Water from an AFFF-Impacted Community. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 12, p. 8139-8148, 2021.
- MCLACHLAN, M. S.; HOLMSTROM, K. E.; RETH, M.; BERGER, U. Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent. **Environ Sci Technol**, v. 41, p. 7260-7265, 2007.

- MOODY, C. A.; MARTIN, J. W.; KWAN, W. C.; MUIR, D. C.; MABURY, S. A. Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek. **Environmental Science Technology**, vol. 36, 2002.
- MURAKAMI, M.; KORODA, K.; SATO, N.; FUKUSHI, T.; TAKIZAWA, S.; TAKADA, H. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43 p. 3480-3486, 2009.
- MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Research**, p. 545–610, 2000.
- MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, set. 1993.
- NANIA, V.; PELLEGRINI, G. E.; FABRIZI, L.; SESTA, G.; DE SANCTIS, P.; LUCCHETTI, D.; DI PASQUALE, M.; CONI, E. Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea. **Food Chem.**, v.115, p. 951–957, 2009.
- NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM. **NTP Monograph On Immunotoxicity Associated With Exposure To Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Or Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)**. U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C., 2016.
- OCHOA-HERRERA, V. L. **Removal of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Related Compounds from Industrial Effluents**. The University of Arizona, Arizona, 2008.
- OMATA, T.; NOSE, K.; OTSUKA-YAO-MATSUO, S.. Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI₂ semiconductor nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, 2009.
- ONU. **Agenda 2030**. [s. l.], 2015. Disponível em: nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/. Acesso em: 03 out. 2021.]
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts**. OECD, Paris, 2012.
- PAIM, A. P. S.; RODRIGUES, S. S. M.; RIBEIRO, D. S. M.; SOUZA, G. C. S.; SANTOS, J. L. M.; ARAÚJO, A. N.; AMORIM, C. G.; TEIXEIRA-NETO, E.; SILVA, V. L. DA; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Fluorescence probe for mercury(II) based on the aqueous synthesis of CdTe quantum dots stabilized with 2-mercaptoethanesulfonate. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 3265-3272, 2017.
- PAN, C. -G.; LIU, Y. -S.; YING, G. -G. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: removal efficiency and exposure risk. **Water Research**, v. 106, p. 562-570, 2016.
- PAN, G.; ZHOU, Q.; LUAN, X.; FU, Q. S. Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): impact to human health and water standards. **Sci Total Environ**, 2014.
- PARK, J. *et al.* Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630–4660, 2007.
- PASSOS, S. G. B. **Síntese eletroquímica e modificações de pontos quânticos de calcogenetos de zinco aquosos em célula de cavidade**. Tese (doutorado em química-UFPE), 2020.

- PASSOS, S. G. B. *et al.* One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 689–694, 2016.
- PEREIRA, M. G. C. *et al.* Quantum Dots. In: SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ M. Nanocolloids. **Elsevier**, p. 131-158, 2016.
- PEREZ, F.; NADAL, M.; NAVARRO-ORTEGA, A.; FABREGA, F.; DOMINGO JL, BARCELO D, *et al.* Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues. **Environ Int**, 2013.
- POSNER, S. Perfluorinated Compounds: Occurrence and Uses in Products. **Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products**, 2012.
- POULSEN, P. B.; JENSEN, A. A.; WALLSTRÖM E. More Environmentally Friendly Alternatives to PFOS-compounds and PFOA. **The Danish Environmental Protection Agency**, Dinamarca, 2005.
- PREVEDOUROS, K.; COUSINS, I. T.; BUCK, R. C.; KORZENIOWSKI, S.H. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. **Environ Sci Technol**, v. 40, p. 32-44, 2006.
- RAMOS, N. S. M.; FREITAS, D. V.; DE SOUZA, G.C.S. *et al.* Cysteamine-CdTe Quantum Dots Electrochemically Synthesized as Fluorescence Probe for Resveratrol. **Food Anal. Methods**, v. 11, p. 3371–3379, 2018.
- RAHMAN, M. F.; PELDSZUS, S.; ANDERSON, W. B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. **Water research**, v. 50, p. 318-340, 2014.
- RIBEIRO, R. T. *et al.* Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1061-1066, 2013.
- ROGACH, A.; KATSIKAS, L. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. **Berichte der Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 100, p. 1772–1778, 1996.
- ROGACH, A. L. *et al.* Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 3065–3069, 1999.
- ROTHFUSS, P. **O Temor do Sábio**. Arqueiro, 2011.
- SANTOS, B. S. *et al.* Semiconductor nanocrystals obtained by colloidal chemistry for biological applications. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 3, p. 796–798, 2008.
- SARTI, F.; HIRATUKA, C. Desenvolvimento industrial no Brasil : oportunidades e desafios futuros. **Texto para discussão IE/Unicamp**, n. 187, p. 1–41, 2011.
- SCHAUER, L. A.; RUDEL, R. A.; ACKERMAN, J. M.; DUNAGAN, S. C.; BRODY, J. G. Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. **Sci Total Environ**, 2014.
- SCHECTER, A.; COLACINO, J.; HAFFNER, D.; PATEL, K.; OPEL, M.; PÄPKE, O.; BIRNBAUM, L. Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, an organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA. **Environ Health Perspect.**, v. 118, p. 796-802, 2010.
- SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Application**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

SCHULTZ, M. M.; HIGGINS, C. P.; HUSET, C. A.; LUTHY, R. G.; BAROFSKY, D. F.; FIELD, J. A. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. **Environ Sci Technol**, 2006.

SCOTT, B. F.; SPENCER, C.; MABURY, S. A.; MUIR, D. C. Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation. **Environ Sci Technol**, v. 40, p. 7167-7174, 2006.

SHEN, S.; WANG, Q. Rational tuning the optical properties of metal sulfide nanocrystals and their applications. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 8, p. 1166–1178, 2013.

SILVA, F. O. *et al.* O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, v. 33, p. 1933–1939, 2010.

SILVA, R. R. **Síntese eletroquímica de quantum dots de cuins2 estabilizados por glutatona**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais – UFPE), 2019.

SILVA, S. C. **Avaliação da Toxicidade de Sete Marcas Comerciais de Espuma Formadora de Filme Aquoso – AFFF ao Ambiente Aquático com Daphnia similis**. Dissertação (mestrado em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos- Universidade Santa Cecília), 2019.

SKUTLAREK, D.; EXNER, M.; FARBER, H. Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 13, p. 299-307, 2006.

SMYDER, J. A.; KRAUSS, T. D. Coming attractions for semiconductor quantum dots. **Materials Today**, v. 14, p. 382–387, 2011.

SOUZA, G. C. S. **Aplicações de Quantum Dots em Química Analítica**. Tese (doutorado em química – UFPE), 2016.

SRINIVASAN, K.; PAINTER, O. Linear and nonlinear optical spectroscopy of a strongly coupled microdisk-quantum dot system. **Nature**, v. 450, n. 7171, p. 862–865, 2007.

STAHL, T.; MATTERN, D.; BRUNN, H. Toxicology of perfluorinated compounds. **Environ Sci Eur**, v. 23, n. 38, 2011.

STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S.; ARVANITI, O. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; SAMARAS, V. G.; AJIBOLA, A.; *et al.* Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. **Sci Total Environ**, 2013.

SUNDSTROM, J. M.; TASH, B. R.; MURAKAMI T, FLANAGAN JM, BEWLEY MC, STANLEY BA, *et al.* Identification and analysis of occludin phosphosites: a combined mass spectrometry and bioinformatics approach. **J Proteome Res**, 2009.

SUNG, Y. M.; GAYAM, S. R.; HSIEH, H. P.; HSU, Y. Y.; DIAU, E. W. G.; WU, S. P. Quinone-Modified Mn-Doped ZnS Quantum Dots for Room-Temperature Phosphorescence Sensing of Human Cancer Cells That Overexpress NQO1. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2015.

TAHZIZ, A.; HARON, D. E. MO.; AZIZ, M. Y. Liquid Chromatographic Tandem Mass Spectrometric (LC-MS/MS) Determination of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in the Yolk of Poultry Eggs in Malaysia. **Molecules**, v. 15, n. 10, p. 2335, 2020.

TAJARROD, N.; ROFOUEI, M. K.; MASTERI-FARAHANIA, M.; ZADMARD R. A quantum dot-based fluorescence sensor for sensitive and enzymeless detection of creatinine. **Anal. Methods**, 2016.

TASHKHOURIAN, J.; ABSALAN, G.; JAFARI, M.; ZARE, S. A rapid and sensitive assay for determination of doxycycline using thioglycolic acid-capped cadmium telluride quantum dots, **Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.**, 2016.

THANHTHUY, T.T.; LI, J.Z.; FENG, H.; CAI, J.; YUAN, L.J.; WANG, N.Y.; CAI, Q.Y. Molecularly imprinted polymer modified TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS). **Sensors Actuators B Chem**, v.190, p. 745–751, 2014.

THOMPSON, J.; EAGLESHAM, G.; MUELLER, J. Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water. **Chemosphere**, v. 83, n. 10, 2011.

THOMPSON, J.; ROACH, A.; EAGLESHAM, G.; BARTKOW, M. E.; EDGE, K.; MUELLER, J. F. Perfluorinated alkyl acids in water, sediment and wildlife from Sydney Harbour and surroundings. **Mar Pollut Bull** 2011.

TILLEY, R. J. D. **Defects in Solids**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2008.

UEMATSU, T.; WAKI, T.; TORIMOTO, T.; KUWABATA, S. **J. Phys. Chem. C**, 2009.

USEPA. 2003. **Perfluorooctanoic Acid (PFOA), Fluorinated Telomers ; Request for Comment, Solicitation of Interested Parties for Enforceable Consent Agreement Development, and Notice of Public Meeting**. 68 Federal Register 18626. Washington D.C. : EPA.

VALE, B. R C *et al.* Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 22–29, 2015.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging Fluorescence Applications in Biotechnology and Life Sciences Surface Enhanced Raman Spectroscopy Applied and Industrial Photochemistry**. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Weinheim, Germany. 553 p. 2012.

VECITIS, C. D.; PARK, H.; CHENG, J.; MADER, B. T.; HOFFMANN, M. R. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, Beijing**, v. 3, n. 2, p. 129–151, 2009.

VIANA, P.; ANTUNES, P.; GRAMACHO, T.; PINTO, T.; FERREIRA, M. Poluentes Orgânicos Persistentes na zona costeira de Portugal Continental; Convenção de OSPAR. **Agência Portuguesa do Ambiente**, Amadora, 2010.

WANG, Y. *et al.* Energy dependence of radioluminescence spectra from strontium titanate. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 17–21, out. 2015.

WELLER, H. Colloidal Semiconductor Q-Particles : Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 32, p. 41–53, 1993.

WITTEVEEN+BOS AND TTE CONSULTANTS. 2016. **Emerging Comtaminants - Factsheets PFOS and PFOA: developments and policy**. Disponível em:

<<http://www.emergingcontaminants.eu/index.php/background-info/Factsheets-PFOS-intro/Factsheets-PFOS-Developments>>. Acesso em: 07 out. 2021.

XIAO, F. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review of current literature. **Water Res.**, n. 124, p. 482-495, 2017.

XIAO, F.; HALBACH, T. R.; SIMCIK, M. F.; GULLIVER, J. S. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: source discrimination by exploratory data analysis. **Water Res.**, v. 46, p. 3101-3109, 2012.

XU, S. et al. PH-sensitive photoluminescence for aqueous thiol-capped CdTe nanocrystals. **Nanotechnology**, v. 22, n. 31, 2011.

XU, W.; WANG, X.; CAI, Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 790, p. 1-13, 2013.

YANG, S.; LI, Y.; WANG, S.; WANG, M.; CHU, M.; XIA, B. Advances in the use of carbonaceous materials for the electrochemical determination of persistent organic pollutants. A review. **Microchim Acta**, v. 185, p.112, 2018.

YOUNG, C.J.; FURDUI, V. I.; FRANKLIN, J.; KOERNER, R. M.; MUIR, D. C. G.; MABURY, S. A. Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 71, p. 1783-1789, 2007.

YI, L.B.; CHAI, L.Y.; XIE, Y.; PENG, Q.J.; PENG, Q.Z.. Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain. **Genetics and Molecular Research**, v. 15, n. 2, 2016.

YOGUI, G.; LEONEL, J.; COMBI, T. **Poluentes orgânicos persistentes**. In: Cavalcante, R.M. (Ed.) Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos. Imprensa Universitária UFC, Fortaleza, 2020, pp.87-138. Disponível em [https://www.ufpe.br/documents/951030/2133912/Yogui+et+al.+\(2020\)/f7102492-a589-4289-9aa5-52dead8b1b54](https://www.ufpe.br/documents/951030/2133912/Yogui+et+al.+(2020)/f7102492-a589-4289-9aa5-52dead8b1b54) , acessado em 03/07/2022.

YU, W. W. *et al.* Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 3, p. 560, 2004.

ZHAO, Q. *et al.* Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 2135–2141, 2013.

ZHANG, F. *et al.* A highly sensitive dual-readout assay for perfluorinated compounds based CdTe quantum dots. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2022.

ZHANG, H. et al. Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 15, p. 1712–1715, 2003.

ZHANG, L.; XU, C.; LI, B. Simple and sensitive detection method for chromium(VI) in water using glutathione capped CdTe quantum dots as fluorescent probes. **Microchim Acta**, p. 61–68, 2009.

ZHANG, C.H.; WANG, L.L.; LI, J. P.; SU, D.; PENG, C. Removal of Perfluorinated compounds in wastewater treatment plant effluents by electrochemical oxidation. *Water Sci. Technol.*, n. 71, p. 1783-1789, 2015.

3M Company. 1999. **Fluorochemical Use, Distribution and Release Overview**. Disponível em: <https://www.ag.state.mn.us/Office/Cases/3M/docs/PTX/PTX2754.pdf>. Acesso: 07 out. 2021.