

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

RENATA SOARES TEIXEIRA

**Fixação de pontos quânticos em discos de agarose para a
fabricação de dispositivo para análises de águas**

SALVADOR

2020

RENATA SOARES TEIXEIRA

**Fixação de pontos quânticos em discos de agarose para a
fabricação de dispositivo para análises de águas**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadores: Prof^a Dr^a Maria das Graças A. Korn

Prof. Dr. Rodolfo M M Santana

SALVADOR

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Irene e Augusto por serem minha base, me apoiarem em minhas decisões e estarem sempre presentes. À minha irmã Rafaela que além de irmã é minha melhor amiga, confidente e companheira de todos os momentos.

Às agências de fomento CNPq e FAPESB pela concessão de bolsa e financiamento da pesquisa.

À Prof^a Dr^a Maria das Graças A. Korn por ser a professora dedicada que me inspirou e encaminhou ao universo da pesquisa no IQ e pela acolhida ao GPQA.

Ao Prof^o Dr^o Rodolfo M. M. Santana pela caminhada que levou a realização desse trabalho, pela orientação com muita dedicação e equilíbrio entre cobranças e ensinamentos.

À Universidade Federal da Bahia (UFBA), ao Instituto de Química e todos os funcionários que tornaram possível direta e/ou indiretamente a realização desse trabalho.

À Universidade do Estado da Bahia (UNEB) e ao Prof^o Dr^o Mauro Korn por acompanhar o trabalho desde o início com valiosas contribuições.

Aos meus irmãos científicos Allana, Alê, Carol, Clarinha, Elys, Henrique, Leila, Léo e Pietra por todos os momentos de troca de conhecimento científico e descontrações diárias e necessárias, pelo companheirismo, horários de almoços, cafés e risadas compartilhadas. A Lídio (primo científico) pelas vezes que agregou com sua presença em vários desses momentos.

Aos meus amigos Filipe, Hilária, Leilane e Ícaro por estarem presente nessa caminhada dentro e fora da UFBA, trazendo leveza e alegria no percurso. Também aos meus amigos Cris, Danilo, Fábio e Pedro por serem minha rede de apoio fora da UFBA, pelos passeios e visitas que sempre me proporcionam paz e felicidade.

RESUMO

Os pontos quânticos (QD) são largamente utilizados como sonda luminescente devido ao elevado rendimento quântico, alta fotoestabilidade e bandas estreitas de emissão. Entretanto, a possível toxicidade desses materiais, associada à presença de espécies metálicas e a possível foto-geração de espécies radicalares, trazem questionamentos sobre a aplicação como sondas para análises *in situ* em ambientes naturais. Neste sentido, foram avaliadas diferentes estratégias de fixação de QD em gel de agarose, visando o desenvolvimento de dispositivos para análises *in situ* de metais em águas baseados no gradiente de difusão em filmes finos. Para tanto, foram sintetizados pontos quânticos de CdTe (recobertos por glutatona; GSH-CdTe e de carbono (CQD; N-CQD) por via hidrotérmica e termólise. Para viabilizar a fixação dos QD nos discos de agarose, foram avaliados como suportes para imobilização dos QD em sílica (SiO₂), esferas de vidro amino alquiladas (SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃) e sílica amino funcionalizadas (SiO₂-NH₂). Os QD já imobilizados foram testados nos discos finos de gel de agarose (h = 1,6 mm; Φ = 2,0 cm) e imersos em água purificada por períodos de até 24 h. A intensidade de emissão dos discos finos de agarose contendo os nanocristais e a migração desses para a água foi monitorada por fluorescência e análise de imagens. A adição direta de pontos quânticos à agarose permitiu a difusão das sondas com aumento visível da luminescência na água após 30 min de imersão. Também, foi observada a contaminação das amostras de água pelos N-CQD@SiO₂-NH₂ com taxa de decaimento de emissão de 70% em 24 h. Para os GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ não foi constatada a migração para a água e foi observada baixa variação da fluorescência (<20%); exceto para os compósitos de CQD@SiO₂ e GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃, cujos níveis de decaimento de fluorescência foram >90% após 24 h imersos em água. Adicionalmente, foi constatada a resposta de GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ fixado em discos finos agarose frente a Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ce³⁺, Bi³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ (100 µg L⁻¹) com decaimentos da luminescência >85%. Por fim, calculou-se quantidade adsorvida de 9,22 mg g⁻¹ de Hg²⁺ no compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂.

Palavras-chave: Pontos quânticos; DGT; análises de águas.

ABSTRACT

Quantum dots (QD) are widely used as luminescent probes due to the high quantum yield, high photostability and narrow emission bands. However, the potential toxicity associated to metallic species and radical species photo-generation, raise questions about their application as probes for *in situ* analysis of water. Therefore, different strategies were evaluated for QD immobilization into agarose films aiming to the development of devices for *in situ* analysis of metals in waters based on the diffusion gradient in thin films. Thus, CdTe capped with glutathione (GSH-CdTe) and carbon (CQD; N-CQD) quantum dots were synthesized by hydrothermal and thermolysis approaches. Solid supports such as aminoalkylated glass beads ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-CHCH}_3\text{CH}_3$), silica (SiO_2) and amino-functionalized silica ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) were studied for luminescent composite synthesis. The synthesized QD composites were tested on thin agarose gel discs ($h = 1.6 \text{ mm}$; $\Phi = 2.0 \text{ cm}$) and immersed in purified water for periods of up to 24 h. The fluorescent intensity of thin QD/agarose discs and their diffusion into water was monitored by molecular fluorescence spectroscopy and image analysis. The QD direct addition to agarose films led to probe diffusion with visible increase water luminescence after 30 min of immersion. In addition, contamination of water samples by $\text{N-CQD@SiO}_2\text{-NH}_2$ was observed with an emission decay of 70% in 24 h. For $\text{GSH-CdTe@SiO}_2\text{-NH}_2$ migration to water was not observed and a low variation in fluorescence was observed ($<20\%$), except for the CQD@SiO_2 and $\text{GSH-CdTe@SiO}_2\text{-NH}_2\text{-CHCH}_3\text{CH}_3$ composites, whose fluorescence decay levels were superior to 90%. Finally, the response of $\text{GSH-CdTe@SiO}_2\text{-NH}_2$ fixed in thin agarose discs against Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) were observed ($\Delta F \geq 85\%$). Finally, the adsorbed amount of 9.22 mg g^{-1} for Hg^{2+} was calculated for the composite $\text{GSH-CdTe@SiO}_2\text{-NH}_2$

Keywords: quantum dots, DGT, water analysis

FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de difusão em dispositivos DGT.....	14
Figura 2: Representação da composição do dispositivo DGT.....	15
Figura 3: Dispositivo DGT para fase ligante líquida.....	19
Figura 4: Espectros de emissão (A) e infravermelho (B) de GSH e GSH-CdTe. (Condições FTIR: GSH sólido e GSH-CdTe disperso em água autosuportados em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e correção automática da linha de base).....	33
Figura 5: Espectros de emissão (A) e infravermelho (B) do N-CQD. (Condições FTIR: N-CQD sólido autosuportado em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e correção automática da linha de base).....	33
Figura 6: Imagens, sob lâmpada UV, do GSH-CdTe@AG antes (A) e após (B) imersão em água.....	34
Figura 7: Espectros de emissão das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT (fase ligante = CQD@AG).....	35
Figura 8: Espectros de emissão do compósito luminescente CQD@SiO ₂ e amostra SiO ₂ controle.....	36
Figura 9: Espectros infravermelho do compósito CQD@SiO ₂ e da amostra controle SiO ₂ . (Condições: sólidos autosuportados em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e correção automática da linha de base).....	37
Figura 10: Estrutura química do CQD (A) e da sílica (B).....	37
Figura 11: Espectro de emissão do compósito luminescente GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ -CHCH ₃ CH ₃	38
Figura 12: Espectros infravermelho do compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ -CHCH ₃ CH ₃ e da amostra controle SiO ₂ -NH ₂ -CHCH ₃ CH ₃ . (Condições: sólidos autosuportados em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e correção automática da linha de base).....	39

Figura 13: Representação genérica da adição nucleofílica entre um grupo carboxila e uma amina primária (A) e da ligação entre QD recobertos por aminoácido e a superfície de vidro aminada (B).....	40
Figura 14: Fase ligante CQD@SiO ₂ -AG antes (A) e após (B) imersão em água.....	41
Figura 15: Espectros de emissão das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT (fase ligante = compósito CQD@SiO ₂).....	41
Figura 16: Fase ligante GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ -CHCH ₃ CH ₃ -AG antes (A) e após (B) imersão em água.....	42
Figura 17: Espectros de emissão das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT (fase ligante = compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ -CHCH ₃ CH ₃).....	43
Figura 18: Espectros de emissão do compósito luminescente N-CQD@SiO ₂ -NH ₂	44
Figura 19: Espectro infravermelho do compósito N-CQD@SiO ₂ -NH ₂ . (Condições: sólido autosuportado em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm ⁻¹ , 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm ⁻¹ e correção automática da linha de base).....	44
Figura 20: Encapsulamento de QD por microemulsão reversa.....	45
Figura 21: Espectros de emissão do compósito luminescente GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂	46
Figura 22: Espectro infravermelho do compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ . (Condições: sólido autosuportado em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm ⁻¹ , 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm ⁻¹ e correção automática da linha de base).....	46
Figura 23: Fases ligante CQD@SiO ₂ -NH ₂ e GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ antes (A1 e B1) e após (A2 e B2) imersão em água.....	47
Figura 24: Espectros de emissão dos compósitos N-CQD@SiO ₂ -NH ₂ (A) e GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ (B) e das respectivas fases ligantes após 24 horas de imersão em água e das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT.....	48

Figura 25: Fases ligantes GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ (A) e após imersão em H ₂ O (B), Hg ²⁺ (C), Cd ²⁺ (D), Pb ²⁺ (E), Ce ³⁺ (F), Bi ³⁺ (G), Cr ³⁺ (H), Co ²⁺ (I), Cu ²⁺ (J).....	49
Figura 26: Espectros de emissão da fase ligante (GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ -AG) antes e após exposição por 24 horas em H ₂ O (A), Hg ²⁺ (B), Cd ²⁺ (C), Pb ²⁺ (D), Cu ²⁺ (E), Ce ³⁺ (F), Cr ³⁺ (G), Co ²⁺ (H) e Bi ³⁺ (I).....	50
Figura 27: Espectros de emissão da fase ligante (GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ -AG) antes e após exposição em Hg ²⁺ em diferentes tempos.....	51
Figura 28: Percentual de remoção de Hg ²⁺ em amostras controle (-■-) 200 mg L ⁻¹ ; (-▲-) 300 mg L ⁻¹ para o compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂ em função do tempo (Condições: T = 25 °C; Agitação: 250 RPM).....	53
Figura 29: Quantidade adsorvida de Hg ²⁺ (mg g ⁻¹) no compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂	54

TABELAS

Tabela 1: Amostragem por DGT para determinação de espécies metálicas em amostras águas.....	17
Tabela 2: Parâmetros operacionais para as determinações por ICP OES.....	27

SIGLAS

AFS: Espectrometria de fluorescência atômica, do inglês *Atomic Fluorescence Spectrometry*

AG: Agarose

APTES: 3 - Aminopropiltriétoxisilano

APTMS: 3 – Aminopropiltrimetoxissilano

CQD: Pontos quânticos de carbono, do inglês *Carbon Quantum Dots*

CV-AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês *Cold Vapor - Atomic Absorption Spectrometry*

CV-AFS: Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio, do inglês *Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*

CYS: Cisteína, do inglês *Cysteine*

DGT: Gradientes de difusão em filmes finos, do inglês *Diffusive gradients in thin films*

DNA: Ácido desoxirribonucleico

EPTMS: 3-(2,3-Epoxipropoxi)propil) trimetoxissilano

FAAS: Espectrometria de absorção atômica de chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier-Transform Infrared*

FWHM: Largura à meia altura, do inglês *Full Width at Half maximum*

GSH: Glutathiona, do inglês *Glutathione*

HG-AFS: Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto, do inglês *Inductively Coupled Plasma - Atomic Fluorescence Spectrometry*

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS: Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês *Scanning Electron Microscope*

MIP: Polímero molecularmente impresso, do inglês *Molecularly Imprinted Polymer*

MPA: Ácido 3-mercaptopropiônico

NIP: Polímero não impresso, do inglês *Non Molecularly Imprinted Polymer*

QD: Pontos quânticos, do inglês *Quantum Dots*

TEOS: Tetraetoxisilano

TLC: Ácido tioláctico, do inglês *Thiolac Acid*

TGA: Ácido tioglicólico, do inglês *Thioglycolic Acid*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Difusão de filmes finos por gradiente de concentração.....	13
1.2. Pontos Quânticos.....	20
2. OBJETIVOS.....	24
2.1. Objetivo geral.....	24
2.2. Objetivos específicos.....	24
3. EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Reagentes e soluções.....	25
3.2. Instrumentação.....	26
3.3. Procedimentos.....	27
3.3.1. Síntese de pontos quânticos.....	27
3.3.2. Síntese de compósitos luminescentes.....	28
3.3.3. Montagem do DGT.....	29
3.3.4. Avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência dos pontos quânticos.....	30
3.3.5. Estudo de reatividade da fase ligante.....	30
3.3.6. Estudo de adsorção de Hg^{2+} no compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1. Síntese dos pontos quânticos.....	32
4.1.1. Avaliação do comportamento em água dos pontos quânticos fixados em agarose.....	34
4.2. Suporte de sílica.....	36
4.2.1. Caracterização por fluorescência e infravermelho.....	36
4.2.2. Avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência da fase ligante.....	40
4.3. Suporte de sílica amino funcionalizada.....	43
4.3.1. Caracterização por fluorescência e infravermelho.....	43
4.3.2. Avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência da fase ligante.....	47
4.4. Estudo de reatividade da fase ligante.....	49

4.5. Estudo de adsorção de Hg^{2+} no compósito GSH-CdTe@SiO ₂ -NH ₂	51
5. CONCLUSÕES.....	55
6. REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

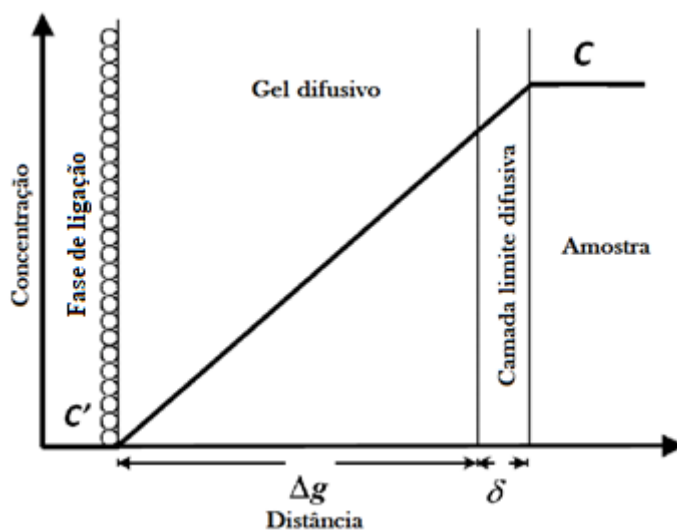
1.1. Difusão em filmes finos por gradiente de concentração

A quantificação de metais em águas naturais depende das etapas de amostragem, armazenamento, transporte e preparo da amostra. A amostragem pode ser realizada de forma ativa seguindo procedimentos e/ou protocolos pré-estabelecidos na literatura. Segundo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostra da Agência Nacional de Águas (2011), a coleta de águas para determinação de metais deve ser realizada com recipiente de aço inox ou policloreto de vinila (PVC), seguida da adição em frascos apropriados (e.g. polietileno, policarbonato, polipropileno e outros) juntamente com o conservante, geralmente ácido nítrico ($\text{pH} < 2$). No caso de determinação de metais dissolvidos sugere-se a filtração da amostra com membrana filtrante de $0,45 \mu\text{m}$. Por fim, os frascos devem ser posteriormente acondicionados em caixa térmica para refrigeração ($4 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e transporte. Destaca-se que, essas etapas foram recorrentes em trabalhos que visam à determinação de espécies inorgânicas em águas. Por exemplo, Alonso e colaboradores (2020), realizaram a coleta de 1 L de água de rio, armazenaram em frascos de polietileno, seguida da filtração com filtro de acetato $0,45 \mu\text{m}$ e acidificação com HNO_3 ($2\% \text{ v v}^{-1}$) resfriadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para posterior determinação de espécies de arsênio. Da mesma forma, Chen *et al.* (2019), visando a determinação de Cu, Cr, Zn, As, Cd, Pb, Hg e W em águas de rio, coletaram 500 mL de água em recipientes de polietileno, seguida das etapas de acidificação HNO_3 ($\text{pH} \leq 2$) e filtração com membrana de filtro ($0,45 \mu\text{m}$).

Por outro lado, estratégias de amostragem passiva apresentam vantagens em relação à amostragem ativa por diminuir as perdas do analito nas etapas de transporte e armazenamento da amostra, além de garantir a pré-concentração dos metais, conferindo uma maior sensibilidade ao método (Chen *et al.*, 2017). Na amostragem passiva de metais em águas, destaca-se a amostragem com membranas de inclusão de polímeros (PIM, do inglês *Polymer inclusion membranes*) (Elias, Díez e Fontàs 2019, González-Albarrán *et al.*, 2020), dispositivos *Chemcatcher* (Charriau *et al.*, 2016), e de difusão em filmes finos por gradiente de concentração, (DGT, do inglês *Diffusive Gradients in Thin films*) (Li *et al.*, 2019).

A amostragem em DGT, criada por Davison e Zhang (1994), se baseia na difusão dos analitos até a fase ligante, promovida pelo gradiente de concentração criado imediatamente após os dispositivos DGT serem imersos na amostra, uma vez que a concentração do analito presente na amostra (C) é diferente daquela na fase de ligação contida no DGT, na qual a concentração C' do analito idealmente é zero durante todo o processo de amostragem (Figura 1).

Figura 1: Esquema do processo de difusão em dispositivos DGT.



Adaptado de Davison e Zhang (1994).

Esse processo pode ser descrito pela primeira lei de difusão de Fick descrita na Equação 1, na qual M é a massa do analito, Δg a espessura da camada difusora, D o coeficiente de difusão, A a área de exposição e t o tempo de exposição (Davison e Zhang, 1994).

$$C = \frac{M \Delta g}{D A t} \quad (\text{Equação 1})$$

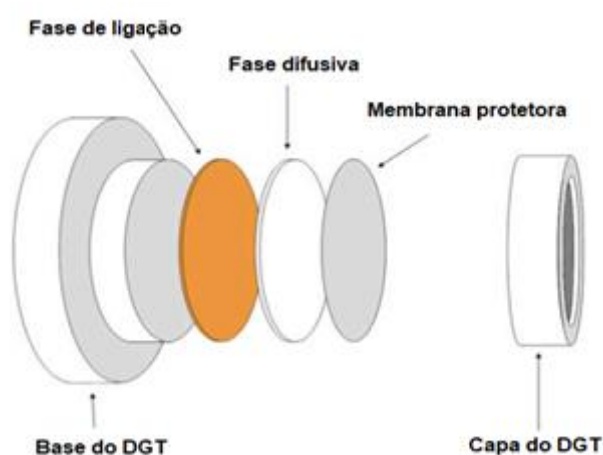
A concentração é calculada empregando a Equação 2, na qual C_e é a concentração do analito na solução extratora, V_e é o volume da solução extratora, V_g é o volume do gel de ligação e f_e é o fator de eluição (Xu *et al.*, 2018).

$$M = \frac{C_e(V_e + V_g)}{f_e} \quad (\text{Equação 2})$$

Para tanto, uma etapa de eluição do analito acumulado (M) no gel de ligação deve ser realizada.

Quanto à estrutura de amostradores DGT, emprega-se dispositivo polimérico com um pistão e uma tampa com janela amostral de 2 cm, os quais contêm filmes finos, consistindo em uma camada protetora, uma fase difusiva ou gel difusivo e uma fase ou gel de ligação (Figura 2) (Corbett et al. 2020).

Figura 2: Representação da composição do dispositivo DGT.



Adaptado de Corbett *et al.* (2020)

A membrana protetora, em geral composta por uma membrana filtrante, tais como membrana de nylon ou acetato de celulose, tem como função proteger o gel difusivo de abrasão causada por detritos (Nguyen *et al.*, 2020). O gel difusivo promove a difusão dos analitos, em geral composta por gel de poliácridamida e/ou gel de agarose, com espessura de 0,4 – 0,80 mm (Li *et al.*, 2019). O gel de ligação tem como objetivo a retenção do analito, sendo em geral composta por resinas de troca iônica e materiais que interagem quimicamente com o analito, com espessura 0,4 – 0,8 mm (Chen, Zhang e Jones, 2012).

Em seu trabalho pioneiro Devison e Zhang (1994), montaram dispositivo DGT com resina de troca catiônica (Chelex 100) como fase ligante. De modo geral, resinas de troca iônica são amplamente utilizadas (Tabela 1). Por exemplo, Luko *et al.* (2017) empregaram dispositivo DGT usando resina de troca iônica Amberlite IRA-410, imobilizadas em agarose 3,0% (m v⁻¹), como fase ligante para determinação de V(V) em água de rio, cuja capacidade de troca iônica foi de 40 µg V g_{resina}⁻¹ em

soluções de concentração de 100 ng mL^{-1} . Outro exemplo é a membrana de troca iônica de fosfato de celulose (Whatman P81) avaliada por Colaço *et al.* (2014) como fase ligante para determinação de Hg^{2+} em água de rio. Estudos mostraram que a massa do analito acumulado teve relação linear ($R^2 > 0,97$) com o tempo de implantação do DGT (24 horas).

Resinas funcionalizadas se tornam uma alternativa para aumentar capacidade de adsorção do analito na fase ligante, bem como melhorar a seletividade do método. Por exemplo, Pan *et al.* (2015) desenvolveram um método para especiação de Cr^{3+} e Cr^{6+} , em águas de lago e rio, utilizando amostragem por dispositivos DGT, propondo como fase ligante o uso de resina N-metil-glucamina, com capacidade de adsorção de $230 \mu\text{g cm}^{-2}$ para Cr^{6+} .

Foram relatados também o uso de materiais naturais como fase ligante. Yabuki *et al.* (2019) empregaram borra de café immobilizados em gel de agarose (0,60 mm) como gel de ligação, visando a determinação de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em águas. Nessa mesma perspectiva, Tafurt-Cardona *et al.* (2015) empregaram levedura de pão em gel de agarose como fase ligante do DGT para determinação de metilmercúrio em água de rio. Nesta gama de materiais também pode ser citada a montmorilonita, um composto mineral de argila natural empregado por Nguyen *et al.* (2020) como fase ligante do DGT para determinação de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Pb^{2+} .

Polímeros molecularmente impressos (MIP, do inglês *Molecularly Imprinted Polymers*), por sua vez, possuem maior capacidade adsorptiva em comparação aos polímeros não impressos (NIP, do inglês *Non Molecularly Imprinted Polymers*), apresentando em sua estrutura sítios com morfologia adequada para maior interação com a molécula de interesse. Assim, MIPs dispõem de propriedades interessantes como fase ligante de um DGT. Li *et al.* (2018) desenvolveram dispositivo DGT (fase ligante: MIP, fase difusiva: gel de poliacrilamida, membrana pretetora: acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$) para determinação de ciprofloxacina.

Tabela 1: Amostragem por DGT para determinação de espécies metálicas em amostras águas.

Composição DGT			Analito(s)	Amostra	Solução eluente e tempo de eluição	Método de determinação	Referência
Camada protetora	Fase difusiva	Fase ligante					
Membrana de nitrato de celulose	Poliacrilamida	Resina de troca catiônica (Chelex 100)	Zn ²⁺	Água de mar	1 mL de HNO ₃ (2,0 mol L ⁻¹), 24h	F AAS	Devison e Zhang (1994)
Membrana de acetato de celulose	Agarose (1,5 % m v ⁻¹) (1,25 mm)	Membrana de troca iônica de fosfato de celulose (Whatman P81)	Hg ²⁺	Água de rio	5 mL de HNO ₃ (2,0 mol L ⁻¹), 24h	CV-AFS	Colaço <i>et al.</i> (2014)
Membrana hidrofílica de polietersulfona (0,14 mm)	Poliacrilamida 15% (m v ⁻¹) + agarose 0,3% (m v ⁻¹) (0,80 mm)	Resina N-metil-glucamina (NMDG)	Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	Água de lago e rio	1 mL de HNO ₃ (1,0 mol L ⁻¹), 24h	ICP-MS	Pan <i>et al.</i> (2015)
Membrana filtrante (0,13 mm)	Poliacrilamida 15% (m v ⁻¹) + agarose 0,3% (m v ⁻¹) (0,80 mm)	ZrO + Chelex 100	Fe ³⁺ , P(PO ₄ ³⁻), As ³⁺ e As ⁵⁺	Água de lago	(1): 10 mL de HNO ₃ (1 mol L ⁻¹), 24h; (2): 1,8 mL de NaOH (1 mol L ⁻¹), 24h; (3): 1,8 mL de NaOH (1 mol L ⁻¹) + 1,8 mL de H ₂ O ₂ (1,0 mol L ⁻¹), 24h	Colorimetria / HG-AFS	(Sun <i>et al.</i> , 2015)
Membrana de acetato de celulose (0,115 – 0,145 mm)	Poliacrilamida 15% (m v ⁻¹) + agarose 0,3% (m v ⁻¹) (0,78 mm)	Levedura de pão immobilizada em gel de agarose	[CH ₃ Hg] ⁺	Água de rio	5 mL de HCl (1,0 mol L ⁻¹), 24h	CV-AFS	Tafurt-Cardona <i>et al.</i> (2015)
Membrana de diálise de acetato de celulose		Sílica impressa com íons immobilizada em gel de acrilamida e agarose (0,50 mm)	Pb ²⁺	Água	HNO ₃ (3,0 mol L ⁻¹), 90°C	AFS	Sui <i>et al.</i> (2016)

Tabela 1: Amostragem por DGT para determinação de espécies metálicas em amostras águas (continuação).

Composição DGT			Analito(s)	Amostra	Solução eluente e tempo de eluição	Método de determinação	Referência
Camada protetora	Fase difusiva	Fase ligante					
Membrana de acetato de celulose (0,115 – 0,145 mm)	Agarose (1,5 % m v ⁻¹) (0,80 mm)	Resina de troca iônica amberlite IRA-410 (0,40 mm)	V ⁵⁺	Água de rio	3 mL de HNO ₃ (1,0 mol L ⁻¹), 24h	ICP-MS	(Luko <i>et al.</i> , 2017)
Membrana de diálise de acetato de celulose		CQD funcionalizados com grupo tiol e imobilizada em membrana de diálise de acetato de celulose	Hg ²⁺	Água de rio	4 mL HNO ₃ PA, 25°C, 24h	ICP-MS	(Wu <i>et al.</i> , 2017)
Gel preparado a partir de persulfato de amônio e tetrametiletilenodiamina (TEMED) (0,90 mm)		ZnO imobilizado em gel (0,50 mm)	Cu ²⁺	Águas naturais	1 mL de HNO ₃ (1,0 mol L ⁻¹), 24h	ICP OES	(Wang <i>et al.</i> , 2018)
Membrana de diálise de acetato de celulose		CQD imobilizada em membrana de diálise de acetato de celulose	Cu ²⁺ e Pb ²⁺	Água naturais	–	FAAS e AFS	(You <i>et al.</i> , 2018)
Membrana de acetato de celulose (0,13 mm)	Poliacrilamida (0,80 mm)	Borra de café imobilizada em agarose (0,60 mm)	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , e Zn ²⁺	Água de rio	4 mL de HCl (2,0 mol L ⁻¹), 24h	ICP OES	(Yabuki <i>et al.</i> , 2019)
Membrana de nitrato de celulose	Agarose (2,0% m v ⁻¹) + acrilamida (40% m v ⁻¹)	Montmorilonita (mineral de argila)	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ e Zn ²⁺	Águas naturais	1 mL de HNO ₃ (1,0 mol L ⁻¹), 24h	ICP-MS	(Nguyen <i>et al.</i> , 2020)
Membrana de polietersulfona (0,15 mm)	Agarose (1,5 % m v ⁻¹) (0,90 mm)	Sílica funcionalizada por 3-mercaptopropil fixada em gel (0,75 mm)	Hg total	Água de lago e rio	5 mL de HCl (50% v v ⁻¹), 24h	CV-AFS	(Noh <i>et al.</i> , 2020)

Tendo em vista este mesmo princípio, Sui *et al.* (2016) prepararam uma fase ligante para determinação de Pb^{2+} com sílica impressa com íons, (*IIS*, do inglês *Ion imprinted silica*), imobilizada em gel de acrilamida (0,50 mm).

Materiais em escala micro e nanométrica foram usados como fase ligante, por exemplo, ZnO micro/nanoestruturado foram imobilizados em gel de acrilamida (0,50 mm) para avaliação da interação com Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , os autores demonstraram que as fases ligantes tiveram capacidade de adsorção de 0,11; 0,04 e 0,04 $mmol\ g^{-1}$, respectivamente. A adsorção foi associada à forças eletrostáticas entre cargas positivas do íons metálicos com cargas negativas de grupos hidroxilas ligadas a superfície do ZnO (Wang *et al.*, 2018).

Nesse contexto, pontos quânticos são materiais ainda pouco explorados, por exemplo, Wu e colaboradores (2017) aplicaram pontos quânticos de carbono (CQD, do inglês *Carbon Quantum Dots*) modificados com grupo tiol como fase ligante líquida, utilizando dispositivo DGT adaptado (Figura 3), para determinação de Hg^{2+} em águas de rios (Wu *et al.*, 2017). De modo similar, You e colaboradores (2018) empregaram os dispositivos DGT com fase ligante líquida de pontos quânticos de carbono, para determinação de Cu^{2+} e Pb^{2+} dissolvidos em águas ambientais (You *et al.*, 2018). Nestes casos, os CQD ficaram imobilizados por uma barreira física.

Figura 3: Dispositivo DGT para fase ligante líquida.



Adaptado de Wu *et al.* (2017)

A despeito das diferentes constituições e montagens aplicadas a dispositivos DGT, observa-se elevados tempos de eluição, que podem variar de poucos minutos (e.g. 30 min) a tempos superiores a 24h, por vezes demandando mais de uma etapa

para completa eluição dos analitos (Sun *et al.*, 2015). Adicionalmente, também foi recorrente a utilização de soluções concentradas, bem como volumes elevados dos eluentes (Noh *et al.*, 2020). Assim, em que pese às vantagens associadas ao emprego de dispositivos DGT como amostrador, a etapa de eluição ainda se apresenta como limitante da produtividade analítica, além de gerar quantidade elevada de efluentes (Tabela 1). Nesse sentido, avalia-se que o bom desempenho de pontos quânticos com fase ligantes acima descritos, associados as suas propriedades luminescentes propicia uma rota alternativa que potencialmente levaria a supressão das etapas de eluição, bem como se apresenta como técnica alternativa às análises espectrométricas comumente empregadas (Tabela 1).

1.2. Pontos quânticos

Os pontos quânticos (QD, do inglês *quantum dots*), são nanomateriais semicondutores com propriedades óticas de interesse analítico, tais como fotoluminescência, alta fotoestabilidade e bandas estreitas de emissão, sendo largamente utilizados como sondas luminescentes de espécies metálicas (Zou, Gu e Sun, 2015) (Peng *et al.*, 2018) (Chen, B. *et al.*, 2019). Por exemplo, Elmizadeh *et al.* (2018) desenvolveram sensor óptico para determinação de Cr^{3+} em água, empregando QD de CdTe recobertos com ligante heterocíclico. O sensor foi baseado interação dos íons metálicos com a superfície do QD, gerando diminuição da intensidade de emissão luminescente com o aumento da concentração do analito.

Adicionalmente, Wu *et al.* (2020) desenvolveram método para detecção de As^{3+} em água baseado na supressão, de pontos quânticos de CdTe/CdS recobertos por cisteína, devido a complexação entre o analito e a superfície do QD. Dada a capacidade adsortiva de espécies metálicas em QD, devido à complexação do metal com superfície do QD, ou ainda por atrações eletrostáticas e mecanismos de troca iônica, a utilização de pontos quânticos como material adsorvente de espécies metálicas tem sido estudada (Fu, Chun-Chieh *et al.* 2019) (Ibrahim, Lim e Huang, 2019). Pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (N-CQD) foram empregados para a adsorção de Cu^{2+} em amostras de águas, sendo a adsorção atribuída a atrações eletrostáticas entre Cu^{2+} e a superfície do QD (Issa *et al.* 2020).

Relatou-se também o uso simultâneo de QD como sensores luminométricos e adsorventes. Compósitos formados por pontos quânticos de carbono com nanofibrilas de celulose carboximetiladas foram empregados como sensor luminescente e adsorvente de Cr^{6+} em águas, com capacidade adsortiva de 435 mg g^{-1} (Yuan *et al.*, 2020). Bem como, Li, L. *et al.* (2018) sintetizaram nanocompósito, com estrutura núcleo/casca de alta porosidade, de partículas magnéticas de Fe_3O_4 , quitosana e CQD com dupla função de quimiosensor e adsorvente de Hg^{2+} em água. Nesse caso, a capacidade máxima de adsorção foi igual a $110,62 \text{ mg g}^{-1}$ atribuída a alta afinidade entre Hg^{2+} - Fe_3O_4 ou Hg^{2+} e a quitosana. Adicionalmente, Wang, Z. *et al.* (2017) desenvolveram estratégia de adsorção de U^{6+} , destacando a possibilidade de monitoramento *in situ* do processo de adsorção, com base na variação da intensidade luminescente de nanocompósito de pontos quânticos de carbono e sílica mesoporosa amino funcionalizada.

Apesar da grande aplicabilidade de QD como sondas luminescentes e de suas propriedades de superfície que permitem a adsorção de espécies metálicas, a potencial toxicidade, associada à liberação de metais tóxicos e a formação de espécies radicalares (Strtak *et al.*, 2017), torna-se um fator crítico no que se refere à análise *in situ* de amostras ambientais.

Estudos *in vitro* e *in vivo*, com diferentes tempos de duração mostram resultados antagônicos com relação à toxicidade de pontos quânticos. Acredita-se que a pesquisa *in vivo* seja mais fidedigna com relação aos efeitos deletérios de QD no organismo. Hauck e colaboradores (2010) conduziram uma investigação *in vivo* (ratos fêmeas *Sprague–Dawley*) da toxicidade de CdSe/ZnS modificando a estrutura química da superfície (polímero, polietilenoglicol e albumina de soro bovino) e o regime de dosagem (2,5 a 15 nmol) por 30 dias. Os ratos não apresentaram respostas incomuns, como letargia e perda de peso, e as concentrações de Cd^{2+} acumuladas foram menores que aquelas necessárias para causar danos renais significativos. Embora, tenha-se obtido resultados indicativos de baixa toxicidade, os autores recomendaram estudos com maior tempo de duração.

Em 2011, Bottrill e Green reuniram trabalhos anteriores a respeito da toxicidade de QD. Estudos *in vitro* constataram que a fotoativação de QD de CdSe geram radicais livres (e.g. espécies reativas de oxigênio) capazes de danificar o

DNA e a consequente oxidação da superfície libera íons Cd^{2+} . Pesquisas *in vivo* mostraram que a agregação das nanopartículas nos tecidos e a forma como são eliminadas depende da química da superfície e do tamanho das partículas, de tal forma que QD maiores e mais encapsulados apresentam menor toxicidade. Estudos ambientais demonstraram que a toxicidade variou de acordo com o revestimento da superfície e pelo tipo de luz exposta, sendo a toxicidade maior para luz solar, intermediária para radiação UV-B e menor no escuro.

Uma vez que a toxicidade depende do tamanho das partículas e da química da superfície, algumas estratégias foram adotadas para remediar este problema, tais como a utilização de uma camada inorgânica (e.g. ZnSe e ZnS) e/ou revestimento com estruturas orgânicas para proteger o núcleo (Eftekhari-Sis, Samadneshan e Vahdati-Khajeh, 2018) (Wang, Z. *et al.*, 2020). Por exemplo, He e colaboradores (2016) demonstraram a não toxicidade de CdSeTe/CdS/C em testes com células HeLa, associando a proteção do núcleo à foto-oxidação ao revestimento de carbono, tornando-o promissor a aplicações biomédicas. Assim, destaca-se importância da imobilização de QD para viabilizar o seu uso como sonda luminescente em amostras ambientais.

As estratégias de imobilização de pontos quânticos relatadas na literatura incluem fixação covalente em superfícies quimicamente modificadas, encapsulamento e deposição camada por camada, utilizando diferentes substratos, tais como materiais silicatos (e.g. sílica e vidro funcionalizado) (Frigerio *et al.*, 2013), nanoestruturas (Xu e Yan, 2016), biomoléculas (Tagit *et al.*, 2017) e polímeros (Chullasat *et al.*, 2018).

A imobilização de QD em papel para fabricação de dispositivos proporciona análise rápida, simples e com visualização a olho nu. Huang e colaboradores (2017) construíram um dispositivo para detecção visual de Ag^+ , impregnando pontos quânticos de CdTe recobertos por ácido tioláctico (TLC) em papel. Os QD foram imobilizados via adsorção física na superfície do papel. Guan e colaboradores (2015), por sua vez, imobilizaram COOH-CdSSe/ZnS em fibra de celulose modificada por APTMS e quitosana para construção de dispositivo de análise rápida para detecção de glicose. Neste caso, a presença do grupamento NH_2 aumenta a

interação de cargas da superfície do papel com as cargas dos QD em relação ao papel não tratado.

O uso de materiais silicatos para recobrir a superfície de QD proporciona uma blindagem química e física, melhora a estabilidade e conseqüentemente diminui a liberação de metais tóxicos do núcleo. Nessa perspectiva, Passos *et al.*, (2014) (2014) encapsularam QD de CdTe, recobertos por ácido mercaptopropiônico (MPA), em sílica a partir da reação de QD com polietilenoimina (PEI) e tetrametilortosilicato (TMOS) previamente hidrolisado, produzindo um nanocompósito com boa fotoestabilidade em água. Frigerio e colaboradores (2013) fixaram GSH-CdTe e CYS-CdTe em esferas de vidro aminoalquiladas (140 nm), a qual foram incubadas em solução de glutaraldeído, seguida da incubação em QD dispersos em água. O material foi caracterizado por FTIR e imagem de microscopia de fluorescência, os resultados comprovaram respectivamente ligação de superfície bem sucedida e boa cobertura de QD. Enquanto Ren e colaboradores (2018) sintetizaram compósito, para construção de dispositivos optoeletrônicos, com pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (N-CQD) em EPTMS através de ligação covalente

Por outro lado, destaca-se a possibilidade de fixação de QD em MIP, gerando o aumento da seletividade e sensibilidade dos sensores luminescentes (Long *et al.*, 2019) (Yang, Wu, *et al.*, 2018). Pontos quânticos de carbono e *nanoclusters* de ouro foram fixados em polímeros impressos com íons, para detecção simultânea de Ag^{2+} e Pb^{2+} (Lu, Yu e Xu, 2019). Adicionalmente, Zhang *et al.* (2019) sintetizaram sensor fluorescente de Cr^{6+} empregando QD de ZnS dopados com Mn e recobertos por SiO_2 para fixação em polímero impresso com íons (IIP, do inglês *Ion Imprinted Polymer*).

Sendo assim, tendo em vista a capacidade adsortiva e propriedades luminescentes dos pontos quânticos, foi proposta a avaliação da viabilidade de empregar uma fase ligante, com os referidos nanomateriais, para amostragem passiva com dispositivos DGT de metais em águas ambientais, bem como sua utilização como sensor luminométrico por meio de imobilização em suportes sólidos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de pontos quânticos como sonda de determinação e fase ligante, de dispositivos por difusão em filme fino, para análise de metais águas. Para tanto, pretende-se avaliar estratégias para fixação de pontos quânticos, bem como sua difusibilidade, durabilidade e reatividade em dispositivos do tipo DGT.

2.2. Objetivos específicos

- Imobilizar pontos quânticos de carbono e GSH-CdTe em substratos sólidos, nomeadamente, sílica, esferas de vidro amino alquiladas e sílica amino funcionalizada.
- Caracterização de compósitos sintetizados por análises de infravermelho e fluorescência;
- Avaliar a labilidade dos pontos quânticos nos diferentes compósitos em amostras de água;
- Investigar o processo de adsorção de analitos nos compósitos luminescentes;
- Avaliar a responsividade dos compósitos sintetizados em dispositivos DGT frente a espécies metálicas;

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

Reagentes de grau analítico e água ultrapura com resistividade específica de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, obtida em sistema purificador PURELAB Option Q (Elga, Reino Unido) foram empregados para as sínteses, testes adsortivos e ensaios de reatividade. As soluções de trabalho de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Bi^{3+} e Ce^{3+} foram preparadas a partir de soluções padrões de 1000 mg L^{-1} (SpecSol, Brasil) por meio de diluições apropriadas para avaliação das faixas de concentração de 50 a $300 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$.

Na síntese de pontos quânticos foram utilizados ácido cítrico anidro (Merk, Alemanha), ureia (Sigma-Aldrich, EUA), CdCl_2 (Sigma-Aldrich, EUA), NaBH_4 (Sigma-Aldrich, EUA), NaTeO_3 (Sigma-Aldrich, EUA), citrato de sódio di-hidratado (Merk, Alemanha), glutathiona (GSH) (Merk, Alemanha).

Como suportes de sílica foram utilizadas sílica gel ($0,063 - 0,200 \text{ mm}$, $70 - 230 \text{ mesh}$) (Macherey-Nagel, Alemanha) e esferas de vidro aminoalquiladas (140 nm , $200 - 400 \text{ mesh}$). Os suportes de sílica amino funcionalizados foram sintetizados a partir (3-aminopropil) trietoxissilano APTES (Sigma-Aldrich, EUA) e tetraetoxissilano (TEOS) (Sigma-Aldrich, EUA).

Para as sínteses foram utilizadas solução de glutaraldeído $1,5 \text{ } \%$ (m v^{-1}) (Merck, Alemanha), solução de NH_4OH $25 \text{ } \%$ (v v^{-1}) e solução tampão fosfato, preparado a partir de NaH_2PO_4 (Merck, Alemanha). HCl P.A (Vetec, EUA) e NaOH em pastilhas (Merk, Alemanha) foram empregados no preparado de soluções ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para correção da acidez de soluções de síntese e tampões. Os solventes empregados foram álcool etílico P.A (Êxodo científica, Brasil), acetona P.A (Êxodo científica, Brasil), ciclohexano P.A (Merck, Alemanha), butanol P.A (Merck, Alemanha), ácido nítrico P.A (Êxodo científica, Brasil), e triton X-100 (Synth, Brasil).

No preparo do gel difusivo e gel de ligação foi utilizado gel de agarose (Kasvi, Espanha) nas concentrações de $1,5$ e $2,0 \text{ } \%$ (m v^{-1}) respectivamente. Os dispositivos DGT utilizados foram obtidos de DGT Research (Lancaster, Reino Unido).

3.2. Instrumentação

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica AUX 220 (Shimadzu, Japão). Nos procedimentos envolvendo ajuste de pH e preparo de tampão foi utilizado o pHmetro Starter 3100 (Ohaus, Estados Unidos). Aqueles envolvendo aquecimento e agitação foi utilizada placa de aquecimento C-MAG HS 7 (IKA, Alemanha). E as centrifugações foram realizadas em centrífuga MA 1810 (Marconi, Brasil).

Na síntese de pontos quânticos de carbono funcionalizados com grupos nitrogenados (N-CDQ) foi utilizada a estufa microprocessada (SP Labor – Equipamentos para laboratórios, Brasil). Para caracterização dos QD e compósitos luminescentes foram registrados os espectros de absorção, emissão e infravermelho com UV-VIS Cary Eclipse (Varian, EUA), espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian, EUA) e FTIR (Shimadzu, Japão) respectivamente. As análises de FTIR foram realizadas com amostras em estado sólido, exceto para GSH-CdTe que foi disperso em água, autosuportadas ceta de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} e correção automática da linha de base.

Para análise de imagens dos compósitos luminescentes utilizou-se uma câmara escura equipada com lâmpada UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) para excitação dos QD. O registro da imagem foi realizado por aparelhos celular com foco e distância óptica fixa para assegurar a reprodutibilidade dos ensaios.

Os testes de adsorção foram realizados em incubadora TE 4200 (Tecnal, Brasil). As medidas das espécies metálicas nos diferentes meios (*i.e.* solução doadora e eluato) foram realizadas por ICP OES 700 series (Agilent Technologies, EUA), cujos parâmetros experimentais estão contidos na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros operacionais para as determinações por ICP OES.

Parâmetros	Condições de operação
Radiofrequência do gerador (MHz)	40
Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm)	2,3
Sistema óptico - Policromador	Grade de difração <i>Echele</i> e prisma de dispersão de CaF ₂
Câmara de nebulização	<i>Ciclônica Tracey</i>
Nebulizador	<i>One Neb</i>
Detector sólido com arranjo de dispositivo de carga acoplada (CCD)	(167- 785 nm)
Potência de medida (W)	1200
Tempo de integração do sinal (s)	3,0
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,70
Elemento determinado e linhas espectrais analisadas (nm)	Hg (184.887; 194.164; 253.652)

3.3. PROCEDIMENTOS

3.3.1. Síntese de pontos quânticos

Os nanocristais de GSH-CdTe foram preparados baseado em procedimento descrito por Zhu e colaboradores (2013). Sucintamente, glutationa (m= 460 mg), citrato de sódio di-hidratado (m= 310 mg), NaBH₄ (m= 200 mg) e NaTeO₃ (m= 55,4 mg) foram pesados separadamente em um béquer e dissolvidos com 120 mL de CdCl₂ (10,42 mmol L⁻¹) sob agitação, ajustando-se o pH da mistura para 10,20 com solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹). A mistura foi aquecida em um balão de fundo redondo em banho de areia (T= 100 °C) sob refluxo. Os tempos de síntese foram determinados pelo acompanhamento visual da cor de emissão da síntese sob irradiação de lâmpada UV (λ = 365 nm). Depois de finalizada a reação, a solução de síntese foi resfriada em geladeira, seguida pelas etapas de precipitação com etanol e secagem à vácuo em dessecador. A caracterização dos nanocristais foi realizada pela aquisição dos espectros de emissão ($\lambda_{excitação}$ = 400 nm; $\lambda_{emissão}$ = 450 a 700 nm,), absorção (200 a 800 nm) e infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹).

O tamanho médio das partículas foi estimado a partir do modelo matemático (Equação 3) proposto por Yu e colaboradores (2003).

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

Onde: D é o tamanho médio da nanopartícula e λ é o comprimento de onda da primeira banda de absorção excitônica.

A massa molar foi calculada a partir da Equação 4 (Yu *et al.*, 2003):

$$MM = \frac{C \times \varepsilon}{A} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: C é a concentração de QD (mol L^{-1}), A é a absorbância e ε o coeficiente de extinção, que é igual a $10043 \times D^{2,12}$

Os N-CQD foram sintetizados de acordo com procedimento proposto por Gao e colaboradores (2016). Resumidamente, foram pesados ácido cítrico anidro (m= 0,50 g) e ureia (m= 0,50 g), dissolvidos em 10 mL de água ultrapura em banho ultrassônico. A mistura foi acondicionada em uma bomba parr e aquecida por 4 horas a 160 °C na estufa. Os N-CQD foram obtidos após precipitação com acetona e secos a vácuo. Foram medidos os espectros de infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}), de absorção (200 a 800 nm) e emissão ($\lambda_{\text{excitação}}= 340 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emissão}}= 350 - 650 \text{ nm}$).

3.3.2. Síntese de compósitos luminescentes

Primeiramente, foi proposta uma síntese de um CQD a partir de ácido cítrico anidro concomitantemente com sua imobilização em substrato de sílica, tendo em vista a capacidade adsorptiva da sílica, bem como sua resistência térmica às temperaturas de síntese. Para tanto, foram pesadas 0,20 g de ácido cítrico anidro e 0,40 g de sílica gel (0,063 – 0,200 mm) em béqueres. As massas pesadas foram submetidas a aquecimento (260 °C) por 210 s. O referido compósito (CQD@SiO₂) foi resfriado, lavado com etanol e seco à temperatura ambiente. Como material de comparação 0,40 g de sílica gel foram submetidas aos mesmos processos supracitados.

A fixação de QD em esferas de vidro aminadas foi baseada em procedimento proposto por Frigerio e colaboradores (2013), no qual, primeiramente, 120 mg de

esferas de vidro aminoalquiladas (140 nm) foram incubadas em 2,50 mL de solução de glutaraldeído (1,5% (m v⁻¹) por 1 hora, purgando argônio a cada 10 minutos nos primeiros 30 minutos. As esferas de vidro foram lavadas três vezes com tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹, pH= 7,5) e água ultrapura, incubadas por 4 horas em 1 mL de dispersão de GSH-CdTe. Por fim, o compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃ foi lavado com tampão fosfato e água ultrapura e seco à vácuo.

A fixação de QD em sílica amino funcionalizada seguiu duas rotas sintéticas diferentes. O compósito N-CQD@SiO₂-NH₂ foi preparado a partir de rota sintética descrita por Yang e colaboradores (2018) com algumas modificações. Primeiramente, ciclohexano (7,5 mL), butanol (1,8 mL) e triton X-100 (1,8 mL) foram misturados sob agitação por 20 minutos, em seguida foram adicionados 2 mg de N-CQD disperso em 1 mL de água e a mistura foi agitada por mais 10 minutos. Ainda sob agitação, foram adicionados 134 µL de TEOS e 60 µL de NH₃ (25% v v⁻¹), após 2 horas foram adicionados 28 µL de APTES e agitados por 24 horas no escuro. A mistura foi tratada com 10 mL de acetona, obtendo-se o compósito N-CQD@SiO₂-NH₂ após centrifugação e secagem à vácuo.

Enquanto a síntese do compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂, foi baseada no procedimento descrito por Chullasat e colaboradores (2018). Para tal, 30 µL de APTES e 5 mL de água ultrapura foram agitados por 1 hora a temperatura ambiente, em seguida foram adicionados a mistura 15 mL de uma dispersão de GSH-CdTe, 135 µL de TEOS e 150 µL de solução de amônia (25% v v⁻¹). A solução final foi agitada por 6 horas. Por fim, o compósito foi separado por centrifugação (2.300 g) e seco à vácuo.

Todos compósitos foram caracterizados pela aquisição dos espectros de infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹) em fase sólida e de emissão ($\lambda_{\text{excitação}} = 340$ nm para N-CQD@SiO₂-NH₂ e 400 nm para os demais, $\lambda_{\text{emissão}} = 400 - 700$ nm), utilizando glicerol como estabilizador de suspensão.

3.3.3. Montagem do DGT

A montagem dos dispositivos de DGT seguiu os procedimentos típicos para análises de água (Menegário *et al.*, 2017). De maneira similar ao apresentado na Figura 2, foram utilizados suportes poliméricos com janela amostral de 2 cm de diâmetro, membrana de proteção composta por filtro de acetato de celulose (0,45

μm) recortadas em discos de 2 cm de diâmetro. A fase difusiva composta por gel de agarose 1,5 % (m v^{-1}) e fase ligante composta por gel de agarose 2,0 % (m v^{-1}) e compósito luminescente sintetizado sob investigação. Para o preparo das fases difusiva e ligante dissolveu-se massas adequadas de agarose e do compósito em água ultrapura quente ($T= 80\text{ }^\circ\text{C}$) e as misturas foram moldadas, ainda quentes, em placas de vidro (espaçamento 0,16 cm), após resfriamento foram recortados discos de 2,0 cm de diâmetro. Os dispositivos DGT foram imersos em água ultra-pura ou soluções metálicas aquosas (10 - 50 mL) como amostras modelo para os estudos de labilidade dos QD e reatividade.

3.3.4. Avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência da fase ligante

Primeiramente, foi realizado um estudo do comportamento de N-CQD e GSH-CdTe no gel de agarose sem imobilização prévia em qualquer dos substratos supracitados. Para tanto, os nanocristais de GSH-CdTe foram fixados em agarose e os discos de GSH-CdTe@AG foram imersos em 10 mL de água ultra-pura por 24 horas. Com o auxílio de uma lâmpada UV foi observada a intensidade de emissão dos discos ao longo do tempo, bem como a transferência para a amostra de água por análises de fluorescência molecular ($\lambda_{\text{excitação}}= 400\text{ nm}$; $\lambda_{\text{emissão}}= 500 - 700\text{ nm}$). Para tal, o gel de agarose foi previamente dissolvido em água ultrapura quente ($T= 80\text{ }^\circ\text{C}$) e transferidos na forma de suspensão para cubetas de plástico (caminho ótico de 1 cm). O mesmo procedimento foi realizado para N-CQD ($\lambda_{\text{excitação}}= 340\text{ nm}$; $\lambda_{\text{emissão}}= 400 - 650\text{ nm}$).

Em estudo similar, foi realizada a avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência dos pontos quânticos fixados nos suportes de sílica e poliméricos. Para tanto, a fim de simular amostragem DGT, os compósitos luminescentes foram empregados como fase ligante dos dispositivos DGT.

3.3.5. Estudo de reatividade da fase ligante

Os dispositivos DGT (gel de ligação: GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ em agarose 2,0% m v^{-1}) foram imersos em 50 mL de água ultrapura e solução ($100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) de Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ce²⁺, Bi³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ por 24 horas. Ao final do tempo, foram registradas imagens das fases ligantes e medidos os espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}$

= 400 nm; $\lambda_{\text{emissão}} = 550 - 700$ nm). O mesmo experimento foi repetido apenas com Hg^{2+} e foram realizadas medidas em diferentes tempos ao longo de 24 horas.

3.3.6. Estudo de adsorção de Hg^{2+} no compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂

Com base em experimento descrito por Chostak e colaboradores (2015), foram pesadas massas fixas (1,5 mg), em triplicata, do compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂, em béqueres e adicionou-se um volume fixo (10 mL) da solução de Hg^{2+} (200 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$). Imediatamente após a adição da solução de Hg^{2+} , os béqueres foram colocados em incubadora sob agitação de 250 rpm a temperatura de 25 °C nos tempos 0,5; 5; 10; 20; 30; 45; 60 min (n= 2). Ao final de cada tempo separou-se por centrifugação (2.300 g) o sobrenadante do sólido, do qual foi eluído o Hg^{2+} com 1,0 mL de HNO₃ concentrado por 30 minutos sob agitação de 250 rpm. A solução extraída foi diluída a uma concentração de 2 mol L⁻¹ e o sobrenadante foi acidificado na mesma condição. As concentrações de ambas as soluções foram medidas em ICP OES (linhas 184,887; 194,164 e 253,652 nm). A quantidade de Hg^{2+} adsorvida no compósito foi calculada pela equação 5:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: Q= quantidade adsorvida (mg g⁻¹), C₀= concentração inicial (mg L⁻¹), C_e= concentração equilíbrio (mg L⁻¹), M= massa do adsorvente (g), V= volume da solução (L).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

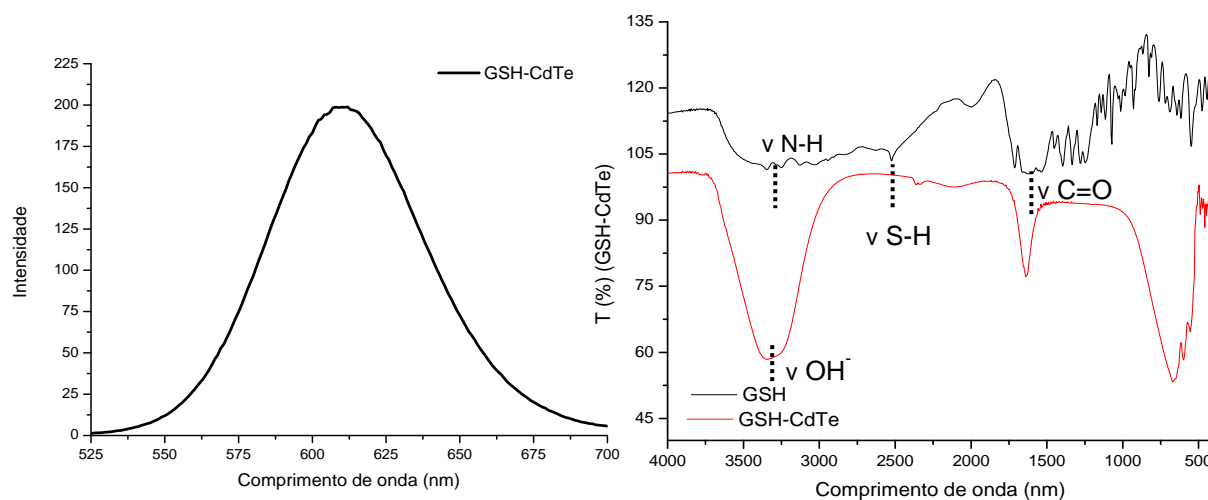
4.1. Síntese de pontos quânticos

A síntese de GSH-CdTe durou cerca de 3 horas e foi cessada quando a mistura reacional apresentou (sob lâmpada UV) emissão da cor vermelha o que levou a obtenção de nanocristais com comprimento de onda máximo de emissão de 610 nm (**Figura 4A**). A primeira banda de absorção excitônica foi registrada a 574 nm. Com base na caracterização ótica do nanocristal obtido se estimou o tamanho médio de 3,45 nm (Eq. 3) com massa molar de 67330,76 g mol⁻¹ (Eq. 4).

O valor da largura a meia altura, do inglês *Full Width at Half Maximum* (FWHM), foi igual a 62,80 nm, sendo esse valor superior (c.a. 15 nm) a outros relatados para nanocristais de GSH-CdTe sintetizados por via hidrotérmica (Zhu *et al.*, 2013). Essa pequena variação pode ser atribuída ao longo tempo de síntese que propiciou maior nucleação e crescimento de população com tamanhos variados de QD, o que acarreta em menor homogeneidade de síntese (Sousa *et al.*, 2014).

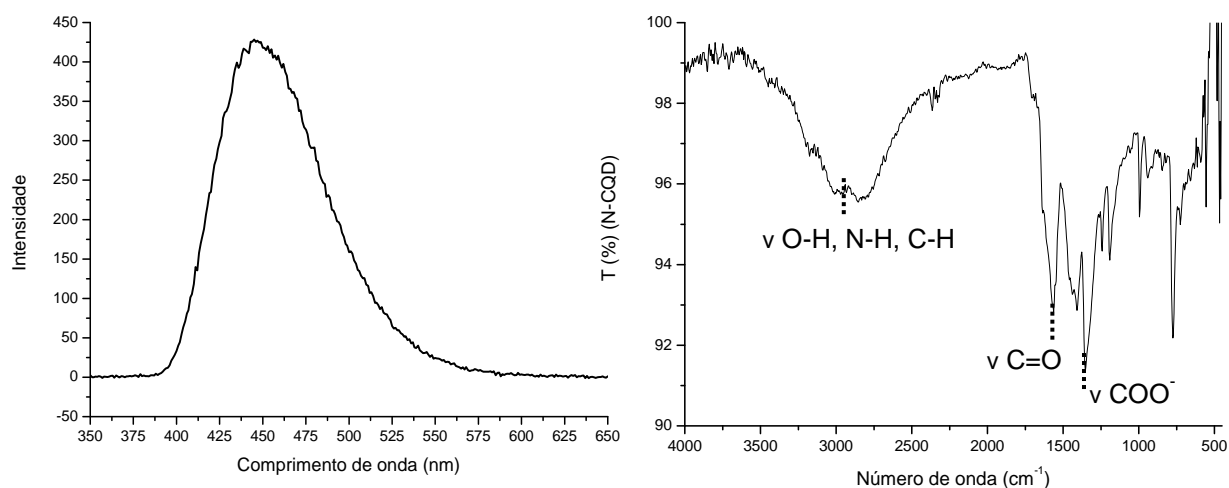
Os espectros de infravermelho (**Figura 4B**) apresentam banda larga em 3000 – 3700 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação N-H de amida, mais intensa para GSH-CdTe devido à contribuição do estiramento da ligação O-H (espectro medido em solução aquosa), bem como o pico em 1600 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico do GSH. Já no espectro do QD há o desaparecimento do pico 2550 cm⁻¹ correlato ao estiramento da ligação S-H, indicando a ligação de enxofre na superfície do QD (Ribeiro *et al.*, 2019).

Figura 4: Espectros de emissão (A) e infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) (B) de GSH e GSH-CdTe. (Condições FTIR: GSH sólido e GSH-CdTe disperso em água autosuportados em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} e correção automática da linha de base).



Na síntese de N-CQD's obteve-se um líquido verde escuro após 4 horas de síntese. Na etapa de precipitação com acetona foram obtidos cristais verde-escuros, que ao serem dispersos em água apresentaram emissão na região do azul, com comprimento máximo de absorção e emissão em 340 nm e 450 nm, respectivamente (**Figura 5A**). As análises de FTIR (**Figura 5B**) ratificaram a presença dos grupos funcionais esperados, com banda larga a 2500-3500 cm^{-1} correspondente ao estiramento das ligações O-H, N-H, C-H e C=C-H; os picos em 1600 e 1400 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações C=O e COO^- , respectivamente.

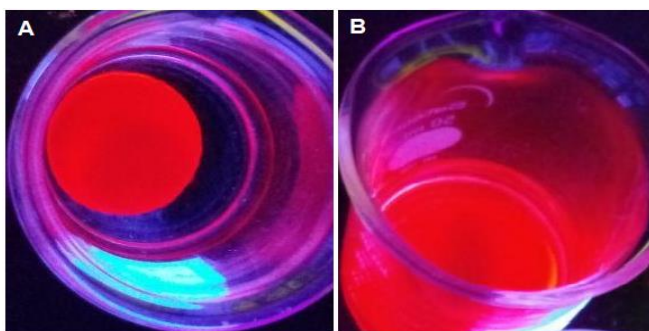
Figura 5: Espectros de emissão (A) e infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) (B) do N-CQD. (Condições FTIR: N-CQD sólido autosuportado em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} e correção automática da linha de base).



4.1.1. Avaliação do comportamento em água dos pontos quânticos fixados em agarose

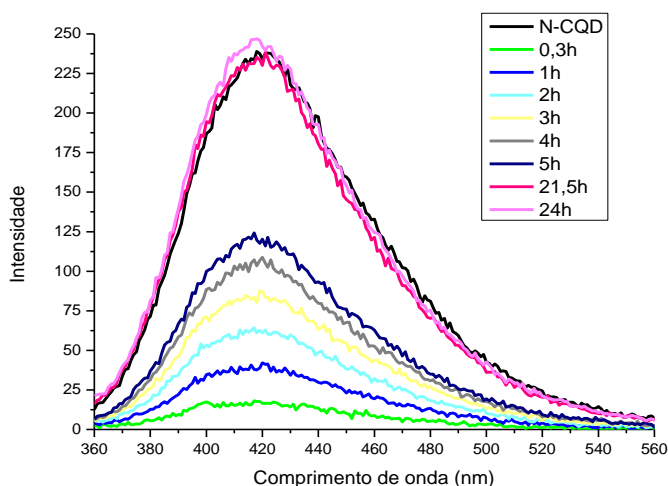
Para avaliar a viabilidade da utilização de pontos quânticos fixados em agarose como sonda luminescente foi necessário conhecer a labilidade e estabilidade da luminescência dos mesmos em água. Primeiramente, estudou-se o comportamento de GSH-CdTe e N-CQD dispersos em discos de agarose imersos em água por 24 horas. Em um tempo de 30 minutos foi observada visualmente emissão luminescente da solução, que se intensificou ao longo do tempo (**Figura 6**) e ao final de 24 horas os discos apresentaram perda parcial da luminescência. Conclui-se que houve a migração do GSH-CdTe dos discos de agarose para água.

Figura 6: Imagens, sob lâmpada UV, do GSH-CdTe@AG antes (A) e após (B) imersão em água.



Medindo-se os espectros das soluções as quais foram imersos discos de N-CQD em gel de agarose também foi observado um aumento gradual da intensidade luminescente da solução, sendo mensurável a partir dos primeiros 20 minutos de imersão. Ao final de 5 horas de imersão registrou-se 50% da transferência e com 24 horas transferência total do N-CQD para água, visto que a partir das 21,5 horas a solução de imersão apresentou mesma concentração da dispersão de referência de N-CQD e manteve-se constante até às 24 horas (**Figura 7**) e os discos não apresentaram luminescência.

Figura 7: Espectros de emissão das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT (fase ligante = CQD@AG)



Estes eventos podem ser associados à composição e ao tamanho do poro do gel de agarose. Uma vez que na estrutura química da agarose não há sítio que evidencie a possibilidade de uma interação química com os QD, sugere-se que os pontos quânticos estão dispersos em água dentro da estrutura do gel e difundem-se para a água por se tratar de um meio menos concentrado.

Quanto ao tamanho do poro, que é inversamente proporcional a concentração da agarose, estima-se que seja na faixa de 150 – 200 nm na concentração utilizada na fase ligante (2,0% (m v⁻¹)) (Narayanan, Xiong e Liu, 2006). A referida faixa de tamanho dos poros é muito maior do que o tamanho do GSH-CdTe e do N-CQD, materiais nanométricos com $d < 10$ nm, não servindo como barreira física adequada para a retenção dos mesmos.

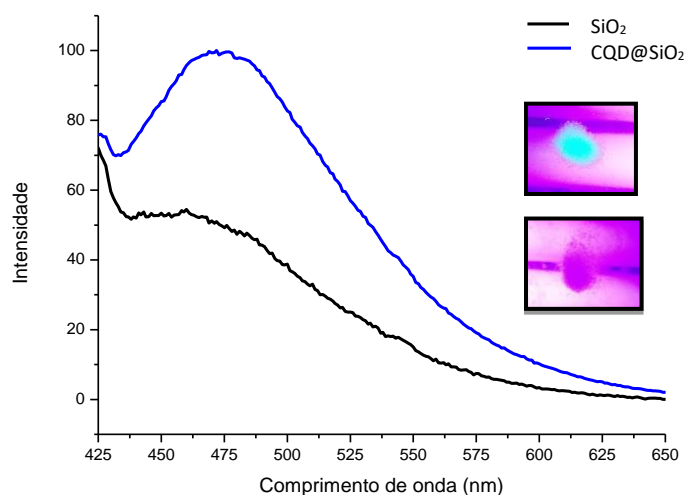
Assim, a difusão dos pontos quânticos para a água implica em dois obstáculos, o primeiro é a instabilidade da concentração de pontos quânticos dentro da sonda luminescente, que implica na necessidade de determinação da taxa de difusão para correção do sinal da sonda. O segundo é a contaminação dos corpos hídricos com pontos quânticos potencialmente tóxicos considerando-se a aplicação *in situ*. Dessa forma este resultado indicou a inviabilidade da utilização direta desses QD em agarose como sonda luminescente no DGT, tornando-se imprescindível a imobilização dos mesmos.

4.2. Suportes de sílica

4.2.1. Caracterização por fluorescência e infravermelho

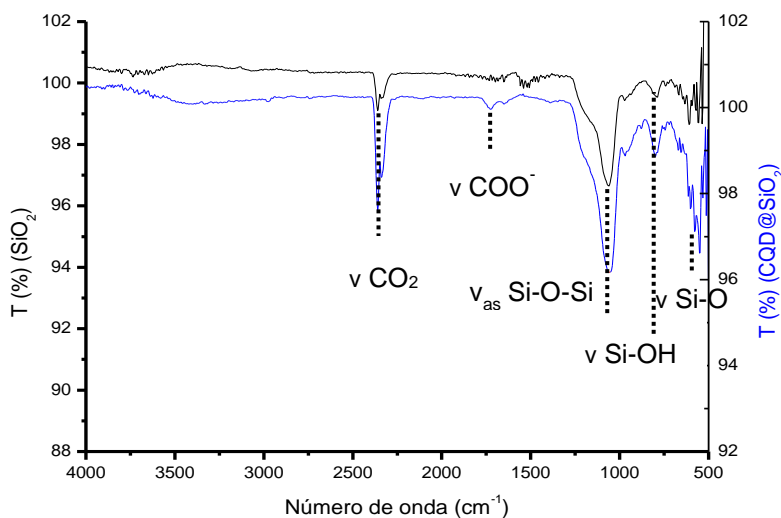
Na síntese do compósito CQD@SiO₂ obteve-se um sólido castanho, que quando excitado apresentava emissão em coloração azul (*inset* Figura 8). A dispersão do compósito em glicerol (50% v v⁻¹) apresentou máximo de emissão em 478 nm (λ_{Exc} = 400 nm). A intensidade de emissão registrada foi de 100 U.A, que foi cerca de duas vezes maior que da amostra controle (55 U.A), ratificando a presença de CQD na sílica após síntese (**Figura 8**).

Figura 8: Espectros de emissão do compósito luminescente CQD@SiO₂ e amostra SiO₂ controle.



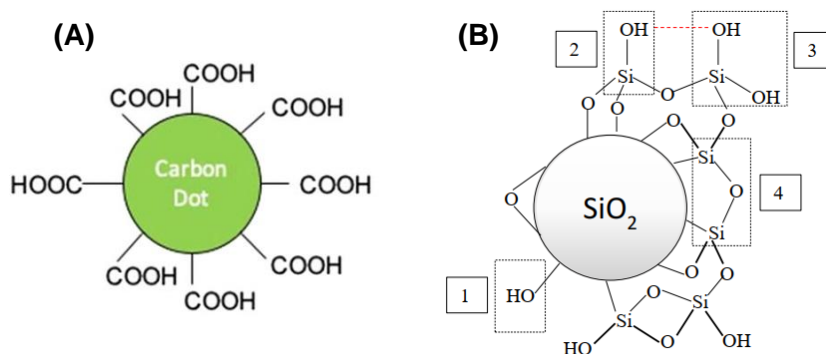
Os espectros de infravermelho correspondentes ao compósito CQD@SiO₂ e respectiva amostra controle (**Figuras 9**), possuem perfil similar uma vez que ambos são de matriz de SiO₂, no qual o pico em 1060 cm⁻¹ corresponde a vibração assimétrica Si-O-Si e os picos os 800 e 900 cm⁻¹ correspondem ao estiramento da ligação Si-O e Si-OH respectivamente. No espectro CQD@SiO₂, o pico em 1600 pode ser atribuído ao estiramento da ligação COO⁻ do ácido carboxílico que deu origem ao CQD. Bandas de CO₂ em 2400 cm⁻¹ podem estar associadas a erros de abatimento da linha de base.

Figura 9: Espectros infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) do compósito CQD@SiO₂ e da amostra controle SiO₂. (Condições: sólidos autosuportados em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} e correção automática da linha de base).



Contudo, os demais picos permanecem inalterados, o que sugere a não ocorrência de ligação química entre o CQD e o substrato. Dessa forma, os nanocristais podem estar adsorvidos fisicamente na superfície da sílica devido a atrações eletrostáticas entre cargas parciais dos grupos carboxila ligados ao CQD e cargas parciais dos grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si - O - Si) da sílica (**Figura 10**). Análise semelhante foi trazida por Passos e colaboradores (2014), que concluíram que QD de MPA-CdTe foram imobilizados em sílica por interações físicas, uma vez que não foram observadas diferenças espectrais entre infravermelho do compósito e dos substratos.

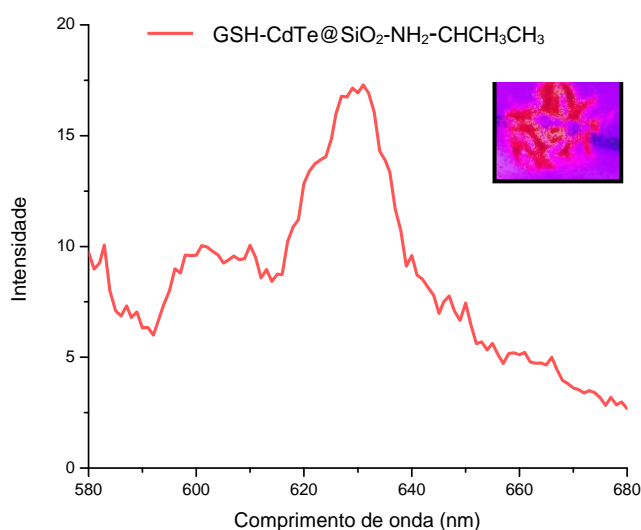
Figura 10: Estrutura química do CQD (A) e da sílica (B).



Adaptado de Song e Zhang (2019) (A) e Carvalho (2017) (B)

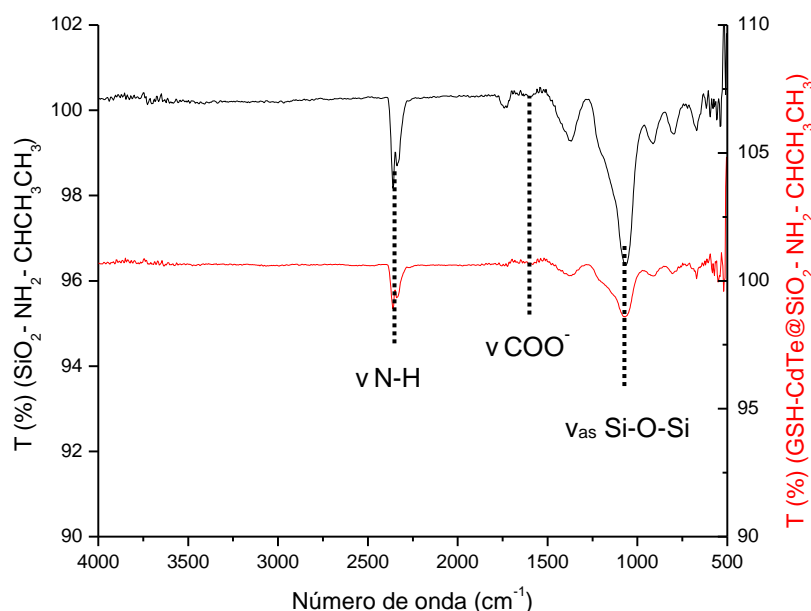
O compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃ apresentou-se como um sólido vermelho e a dispersão dos mesmos em água apresentou emissão máxima em 630 nm (**Figura 11**). A baixa estabilidade da suspensão das partículas em água, associada a fenômenos de espalhamento da radiação, levaram ao registro de espectro fluorescente com ruídos.

Figura 11: Espectro de emissão do compósito luminescente GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃.



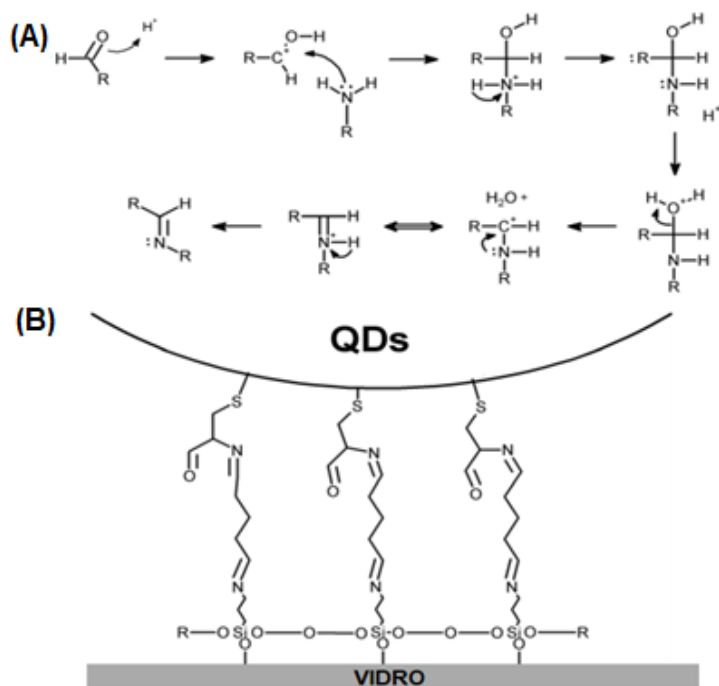
O espectro de GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃ (**Figura 12**), similarmente ao espectro de CQD@SiO₂, apresenta pico em 1060 cm⁻¹ (estiramento assimétrico Si-O-Si) e picos em 800 (estiramento da ligação Si-O) e 900 cm⁻¹ (estiramento da ligação) Si-OH. Há uma pequena contribuição da camada orgânica dada pelo pico em 1600 cm⁻¹, correspondente ao estiramento da ligação COO⁻ das moléculas GSH que recobrem o QD, o que sustenta o proposto no trabalho original de Frigerio (2013).

Figura 12: Espectros infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) do composto GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃ e da amostra controle SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃. (Condições: sólidos autosuportados em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} e correção automática da linha de base)



Segundo Frigerio e colaboradores (2013), na imobilização de CYS-CdTe e GSH-CdTe em vidro amino alquilado (SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃) ocorreu uma adição nucleofílica (**Figura 13A**) entre um dos grupos carbonila do glutaraldeído e amina primária do vidro modificado, posteriormente ocorreu a adição nucleofílica entre o outro grupo carbonila do glutaraldeído e α -amina da molécula do aminoácido ligada ao ponto quântico (**Figura 13B**). O espectro de IR dos autores corroboraram a ligação covalente de QD na superfície do vidro, utilizando o glutaraldeído como agente reticulante, no qual a segunda derivada do pico em 1634 cm^{-1} forneceu uma banda característica de imina substituída ($\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{R}$).

Figura 13: Representação genérica da adição nucleofílica entre um grupo carboxila e uma amina primária (A) e da ligação entre QD recobertos por aminoácido e a superfície de vidro aminada (B).

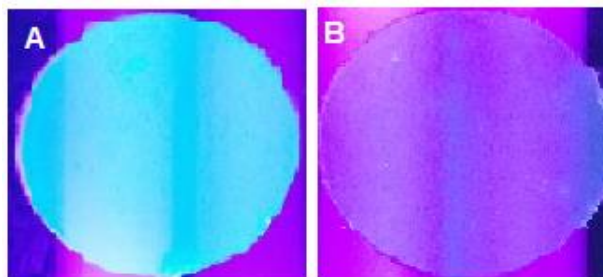


Adaptado de Frigerio (2013)

4.2.2. Avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência da fase ligante

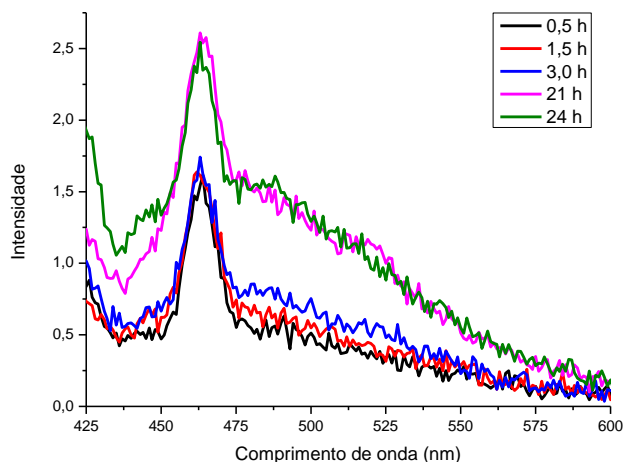
Uma vez constatada a necessidade de imobilização dos QD em substratos sólidos para aplicação como fase ligante do DGT, sugeriu-se a fixação de pontos quânticos de carbono em sílica, em síntese simultânea anteriormente relatada, dando origem ao compósito CQD@SiO₂, que foi posteriormente fixado em filmes finos de agarose. Os dispositivos DGT, contendo a fase ligante preparada (CQD@SiO₂-AG), foram imersos em água por 24 horas. Ao longo desse tempo foi observada a intensidade de emissão por câmara escura (luz UV) e registradas as imagens, além disso, foram registrados os espectros de emissão da água a qual foram imersos os dispositivos DGT. Na análise visual, verificou-se que a fase ligante não apresentou luminescência após 24 horas de imersão em água (**Figura 14**).

Figura 14: Fase ligante CQD@SiO₂-AG antes (A) e após (B) imersão em água



Analisando os espectros de emissão (**Figura 15**), medidos ao longo do tempo de exposição da fase ligante CQD@SiO₂-AG em água, constatou-se que houve aumento da intensidade de emissão luminescente das soluções as quais estavam inseridas as fases ligantes. Ressalta-se ainda, que interações adsorção física são mais fracas, como indicado pelas análises de FTIR, o que permitiria maior labilidade do CQD nesse substrato justificando a transferência do CQD para a solução. Assim, a aplicação desse compósito como fase ligante-sensora em DGT torna-se inviável.

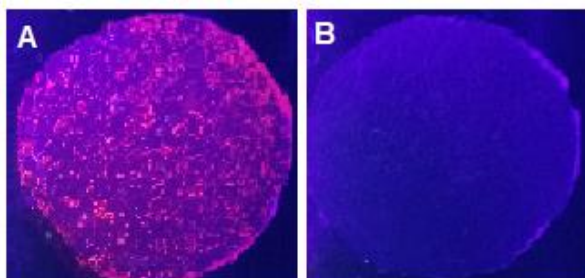
Figura 15: Espectros de emissão das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT (fase ligante = compósito CQD@SiO₂).



Considerando que a possível migração dos CQD para água estava associada à fraca interação entre os nanocristais e o substrato, sugeriu-se a fixação por ligação covalente de QD de GSH-CdTe em esferas de vidro aminoalquiladas (Frigerio *et al.*, 2013). Assim, em estudo similar ao anterior foram registradas as imagens da fase ligante antes e após imersão em água, bem como registrados espectros de emissão

da solução ao longo de 24 horas. Visualmente também foi notada a supressão da luminescência da fase ligante GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃-AG (Figura 16).

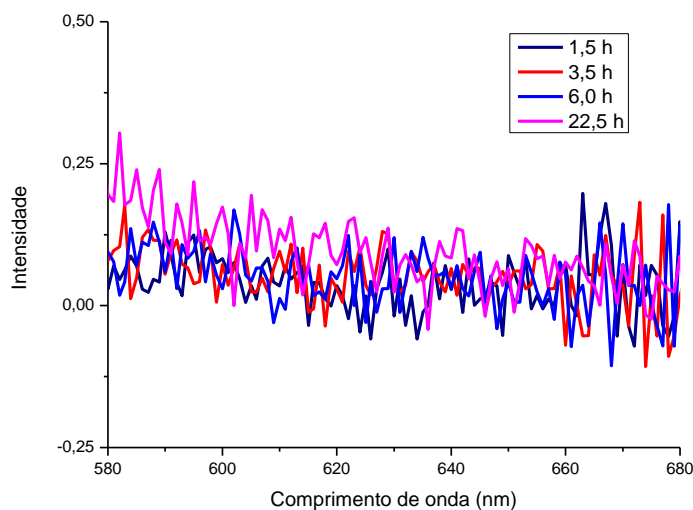
Figura 16: Fase ligante GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃-AG antes (A) e após (B) imersão em água.



Por meio dos espectros de emissão, pôde-se observar que não houve aumento da intensidade de emissão luminescente na região de emissão do QD (630 nm) das soluções aquosas dentro do tempo de observação (**Figura 17**). A não detecção do fluoróforo em solução pode estar relacionada à baixa razão massa QD/volume solvente, haja visto o emprego de volumes de água maiores para imersão completa do dispositivo DGT.

Por outro lado, a redução da eficiência quântica de QD devido à exposição à luz e oxigênio por longos períodos de tempo foram reportados (Kalnaitytė, Bagdonas e Rotomskis, 2018) (Viana *et al.*, 2015). Entretanto, devido ao equilíbrio de solubilidade de oxigênio em água pouco favorecido, bem como a baixa exposição à luz da fase ligante montada no dispositivo DGT, a primeira hipótese se apresenta como mais factível. Ressalta-se também que, esse resultado contrasta com o observado para o referido composto, que ao ser acondicionado em água em recipiente de polipropileno, apresentou emissão luminescente por cerca de 6 meses, mesma estabilidade foi noticiada por Frigerio (2013) em relação a suas sínteses. Estudos complementares serão necessários para melhor elucidação do efeito de empacotamento em agarose sobre esse composto, pois o aprisionamento nesse gel foi a única variável modificada em relação às condições de armazenamento.

Figura 17: Espectros de emissão das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT (fase ligante = composto GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃).



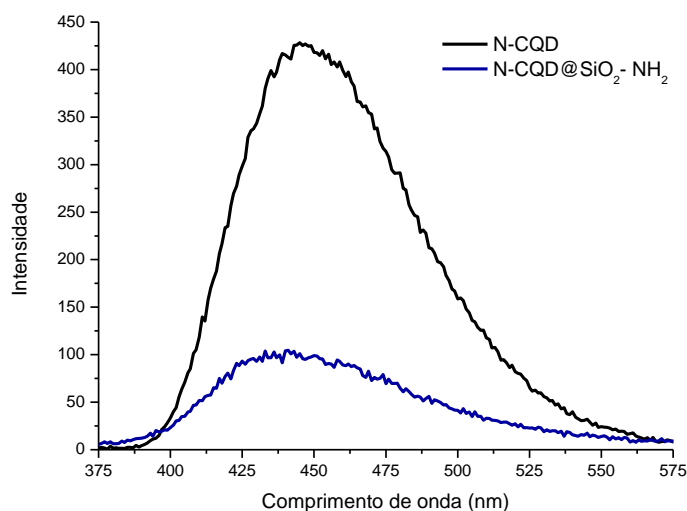
Sendo assim, o uso da fase ligante GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃-AG também se torna inviável. Nesse contexto, buscando uma melhor fixação dos QD, foram propostos substratos poliméricos.

4.3. Suportes de sílica amino funcionalizada

4.3.1. Caracterização por fluorescência e infravermelho

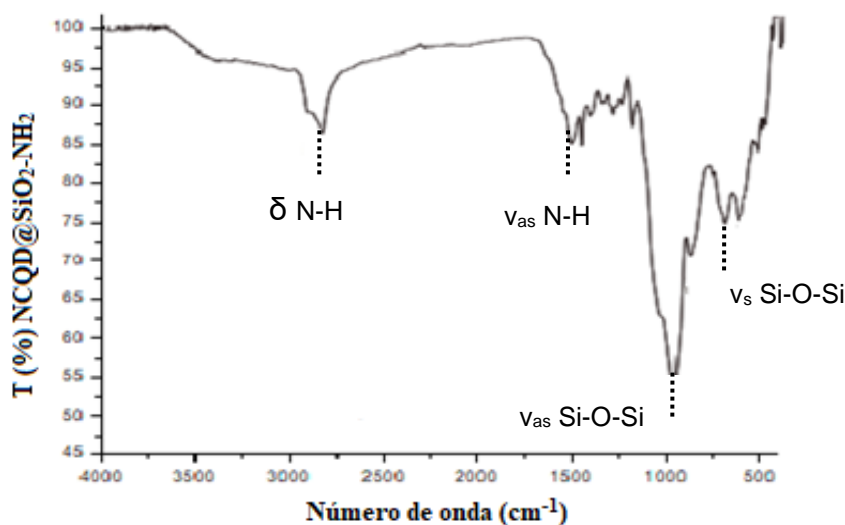
O N-CQD@SiO₂-NH₂ apresentou-se como um sólido verde, que ao ser disperso em glicerol (50% v v⁻¹) e excitado teve λ máximo de emissão de 450 nm, correspondente ao λ máximo de emissão do N-CQD (**Figura 18**). Wang *et al.* (2020) imobilizaram CQD em MIP e constataram que tanto o nanocristal quanto o composto apresentaram emissão fluorescente na mesma região.

Figura 18: Espectros de emissão do compósito luminescente N-CQD@SiO₂-NH₂



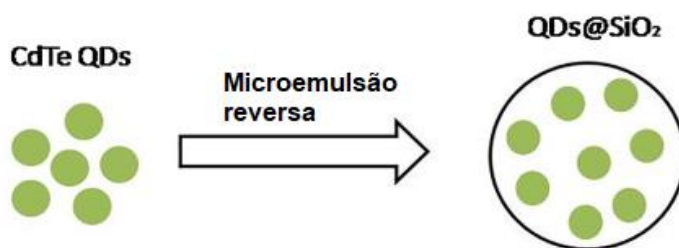
No espectro de infravermelho do N-CQD@SiO₂-NH₂ (**Figura 19**) o pico em 2950 cm⁻¹ (deformação da ligação N-H), os picos 1562 e 1512 cm⁻¹ (vibração da ligação N-H), o pico em 1030 cm⁻¹ (estiramento assimétrico Si-O-Si) e 780 cm⁻¹ (vibração simétrica de estiramento Si-O-Si) confirmam a formação de sílica amino funcionalizada, tal qual evidenciado por Yang e colaboradores (2018). Entretanto, tais dados não são suficientes para inferir o tipo de interação entre o N-CQD e o substrato.

Figura 19: Espectro infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹) do compósito N-CQD@SiO₂-NH₂. (Condições FTIR: sólido autosuportado em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm⁻¹, 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e correção automática da linha de base)



A estratégia de síntese por microemulsão reversa foi adotada em diferentes oportunidades para síntese de compósitos SiO₂-QD (Gui *et al.*, 2018) (Zhang e Chen, 2018). A caracterização desses materiais a base de sílica APTES/TEOS apresentaram de maneira recorrente estrutura de cápsulas com os nanocristais ocluídos (**Figura 20**) a despeito da composição dos nanocristais. Por exemplo, Shariati e colaboradores (2019) desenvolveram um sensor de fenobarbital com pontos quânticos de carbono recobertos com polímeros impressos (d= 47 nm), a qual ocorreu a partir da formação de um filme fino de sílica na superfície dos CQD e em seguida o crescimento da rede polimérica pela copolimerização de APTES e TEOS na superfície da sílica. De maneira análoga, sugere-se o encapsulamento dos N-CQD sintetizados no substrato polimérico.

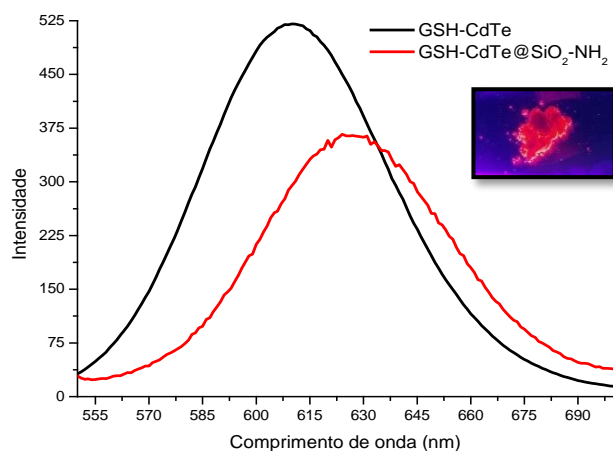
Figura 20: Encapsulamento de QD por microemulsão reversa.



Adaptado de Gui *et al.* (2018)

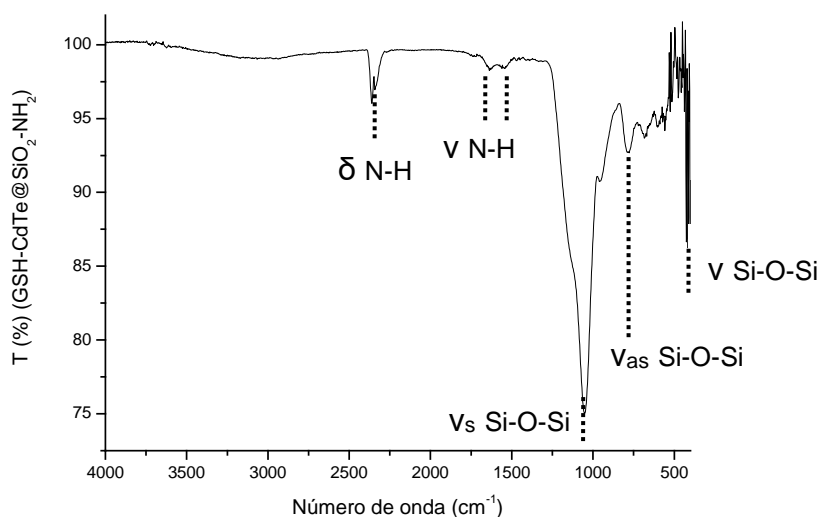
O GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ apresentou-se como um sólido vermelho, com λ máximo de emissão de 630 nm exibindo deslocamento de 20 nm para a região do vermelho (**Figura 21**). Esse deslocamento pode ser explicado devido ao ligeiro crescimento dos QD em função da agregação dos nanocristais durante a etapa de formação do revestimento polimérico.

Figura 21: Espectros de emissão do compósito luminescente GSH-CdTe@SiO₂-NH₂.



O compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ (**Figura 22**) apresentou o pico em 2400 cm⁻¹ (deformação da ligação N-H), os picos em 1600 e 1550 cm⁻¹ (deformação da ligação N-H), o pico em 1050 cm⁻¹ (estiramento assimétrico Si-O-Si), o pico 750 cm⁻¹ (vibração simétrica do estiramento Si-O-Si) e pico em 480 cm⁻¹ (vibração da ligação Si-O-Si) que confirmam a formação da sílica amino funcionalizada. As referidas bandas são características de compósitos formados por esses percussores poliméricos em associação com QD de CdTe revestidos por compostos tiólicos (Chullasat *et al.*, 2018).

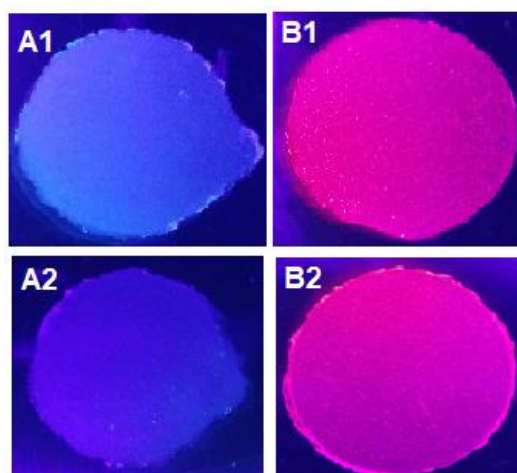
Figura 22: Espectro infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹) do compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂. (Condições: sólido autosuportado em cela de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm⁻¹, 32 varreduras, intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e correção automática da linha de base)



4.3.2. Avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência da fase ligante

Em estudo similar ao da avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência da fase ligante, composta por QD fixados em substratos de sílica, os compósitos poliméricos foram inseridos na fase ligante de dispositivos DGT e imersos em água por 24 horas. Na análise visual (**Figura 23**), pode-se constatar que ambas fases ligantes apresentaram perda parcial da luminescência, mais acentuada para fase ligante N-CQD@SiO₂-NH₂-AG.

Figura 23: Fases ligante CQD@SiO₂-NH₂ e GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ antes (A1 e B1) e após (A2 e B2) imersão em água.

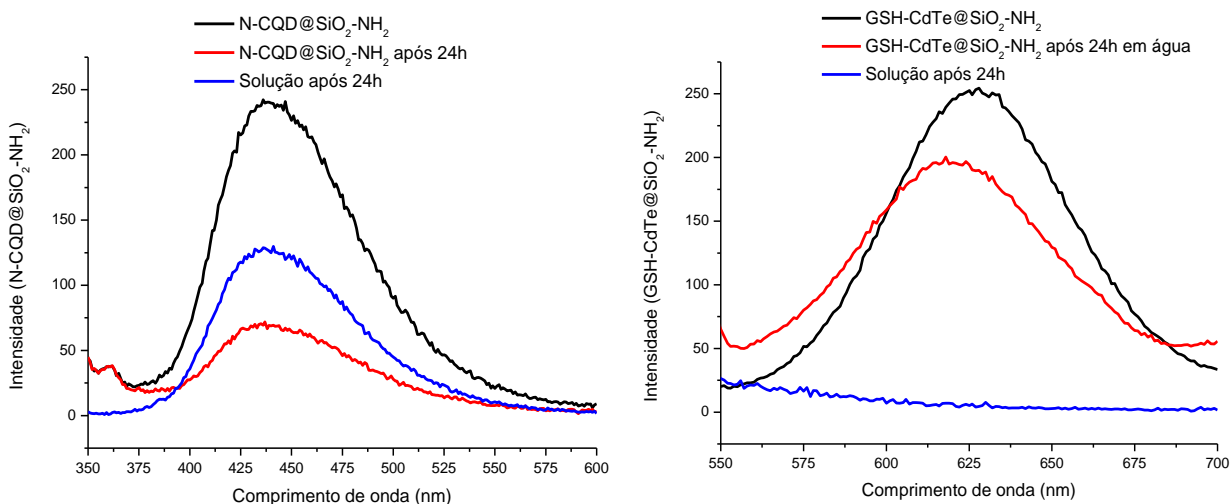


A fase ligante N-CQD@SiO₂-NH₂-AG apresentou diminuição de cerca de 70% da luminescência após 24 horas de imersão dos dispositivos DGT em água e as soluções as quais foram imersos os dispositivos DGT apresentaram aumento da luminescência (**Figura 24A**), sugerindo que houve difusão do N-CQD para solução. Enquanto, a fase ligante GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-AG apresentou diminuição de cerca de 20% da luminescência, as soluções as quais foram imersos os dispositivos DGT não apresentaram aumento da luminescência (**Figura 24B**), sugerindo que houve retenção do GSH-CdTe na estrutura polimérica.

Destaca-se que o deslocamento da banda de emissão do GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ para comprimentos de ondas menores pode estar associado a dissolução dos agregados supracitados em função da etapa de aquecimento para a dissolução do

gel de agarose. Da mesma forma, evidencia-se o efeito de temperatura sobre o estado vibracional das partículas, que propicia a ocorrência de fenômeno de conversão interna e, portanto, a redução da intensidade fluorescente (Douglas A, Skoog; Stanley R, Crouch; James, 2009). Tal fenômeno justifica a redução de emissão mesmo não tendo sido registrada a perda de estabilidade do compósito ou transferência dos QD para solução aquosa. Além disso, sinaliza necessária atenção aos procedimentos de homogeneização da temperatura durante a etapa de medida das diferentes soluções.

Figura 24: Espectros de emissão dos compósitos N-CQD@SiO₂-NH₂ (A) e GSH-CdTe@ SiO₂-NH₂ (B) e das respectivas fases ligantes após 24 horas de imersão em água e das soluções aquosas a quais foram imersos os dispositivos DGT.



Embora, os N-CQD tenham sido difundidos para solução, ambos nanocompósitos apresentaram boa estabilidade de luminescência nas condições estudadas, visto que após 24 horas de imersão do DGT em água pôde-se observar luminescência nas fases ligantes e nas soluções as quais foram difundidos os N-CQD. Este resultado pode ser explicado pelo fato que nesses compósitos os pontos quânticos apresentam cobertura polimérica que protege os mesmos da fotodegradação (Yoon, *et al.* 2018). Assim, o uso de GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ apresentou-se como uma saída para a migração dos QD para solução, sendo empregado como fase ligante nos estudos seguintes.

4.4. Estudo de reatividade da fase ligante

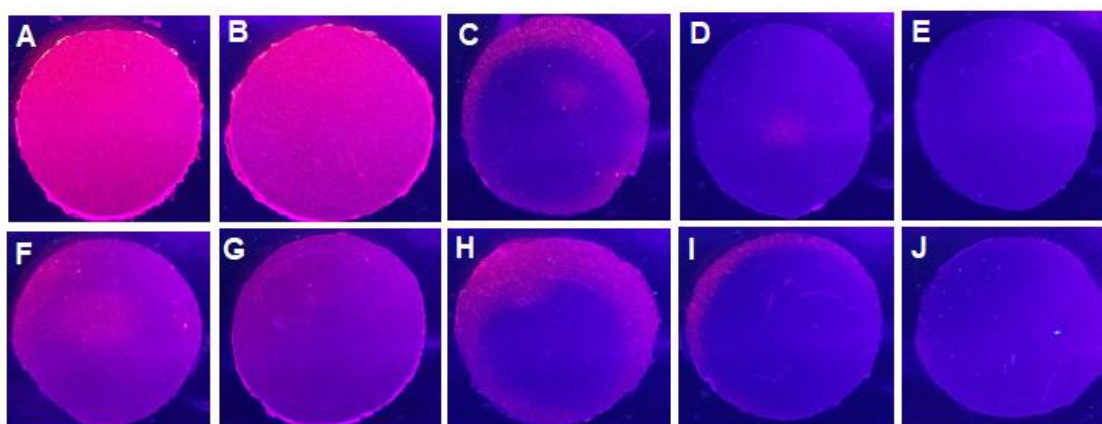
Considerando as propriedades necessárias de fase ligante em dispositivos DGT, bem como o desenvolvimento de sensor luminométrico, foram realizados ensaios para avaliar a reatividade e capacidade adsortiva desse material.

Para os ensaios de reatividade foram tomados como espécies alvos íons metálicos comumente analisados em diferentes tipos de água com emprego de amostradores passivos tipo DGT (Sierra *et al.*, 2017), nomeadamente Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} .

Para tanto, os dispositivos DGT, com fase ligante composta por GSH-Cd@SiO₂-NH₂, foram imersos em amostras controle contendo concentrações conhecidas ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) das referidas espécies metálicas. As respostas analíticas foram obtidas pelo registro de imagens das fases ligantes e espectros de emissão luminescente.

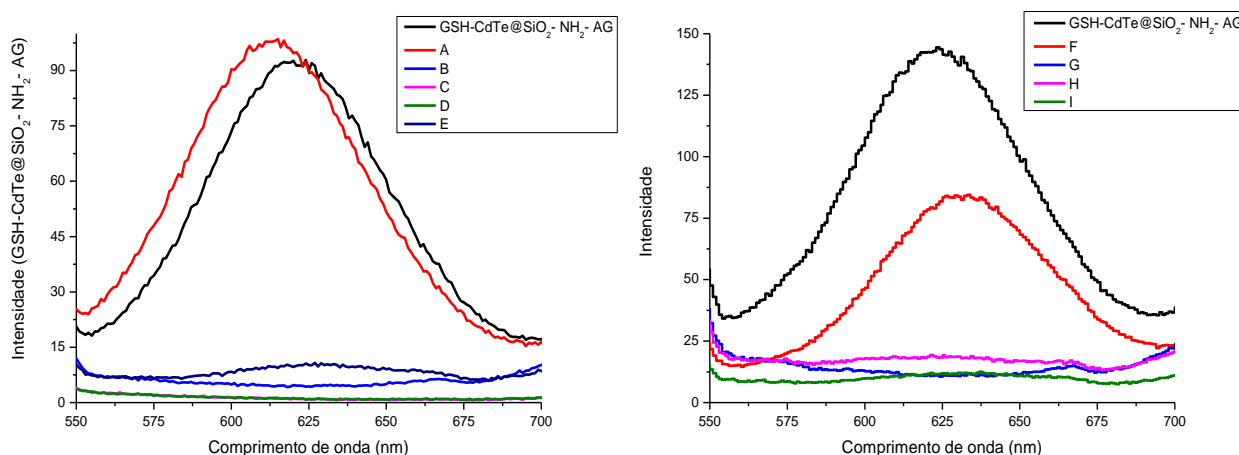
Em uma análise visual, após imersão dos dispositivos nas soluções supracitadas, observou-se que o ponto quântico foi sensível a todos os metais testados (**Figura 25**), o que foi atribuído a baixa seletividade dos pontos quânticos quando em meios sem estabelecimento de parâmetros físicos e químicos (e.g. pH, força iônica etc.) ótimos (Ribeiro *et al.*, 2019).

Figura 25: Fases ligantes GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ (A) e após imersão em H₂O (B), Hg^{2+} (C), Cd^{2+} (D), Pb^{2+} (E), Ce^{3+} (F), Bi^{3+} (G), Cr^{3+} (H), Co^{2+} (I), Cu^{2+} (J).



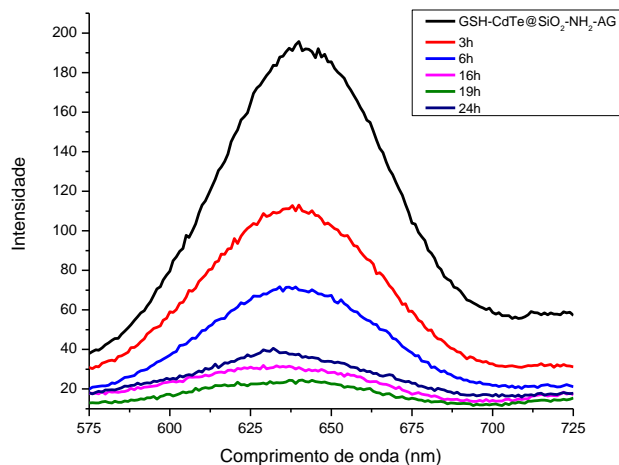
Na análise dos espectros (**Figura 26**) estimou-se supressão menor para Ce^{3+} (45%) e maior para os demais (>85%). A baixa homogeneidade no tamanho dos pontos quânticos de GSH-CdTe é intrínseca a rota sintética dos mesmos, o que acarreta em baixa seletividade, dessa forma podem responder a várias espécies metálicas, tais como Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ (Zhu *et al.*, 2013). Assim, a fim de melhorar a seletividade dos dispositivos, como perspectiva futura, pode ser proposto o emprego do uso de filtragem em gel por exclusão de tamanho, o uso de dois ou mais pontos quânticos e/ou a fixação dos mesmos em polímeros impressos com íons. E como discutido no estudo anterior, a fluorescência do compósito manteve-se com intensidade praticamente inalterada ($\Delta F < 5\%$) após imersão em água por 24 horas.

Figura 26: Espectros de emissão da fase ligante (GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-AG) antes e após exposição por 24 horas em H₂O (A), Hg²⁺ (B), Cd²⁺ (C), Pb²⁺ (D), Cu²⁺ (E), Ce³⁺ (F), Cr³⁺ (G), Co²⁺ (H) e Bi³⁺ (I).



Dentre as espécies optou-se fazer os testes unicamente com o Hg^{2+} , uma vez que sua determinação é de grande interesse analítico por ser potencialmente tóxico. O estudo do tempo de interação da fase ligante (GSH-CdTe@polimero-AG) com Hg^{2+} mostrou que há um decaimento da emissão ao longo do tempo, com maior supressão para um tempo 16 a 24 horas (**Figura 27**). Esse resultado indica que essa fase ligante pode ser utilizada para determinar Hg^{2+} em uma amostra controle, porém mais experimentos são necessários para relacionar quantitativamente o decaimento luminescente do GSH-CdTe com a concentração de Hg^{2+} .

Figura 27: Espectros de emissão da fase ligante (GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-AG) antes e após exposição em Hg²⁺ em diferentes tempos.



4.5. Estudo de adsorção de Hg²⁺ no composto GSH-CdTe@SiO₂-NH₂

Após a avaliação da capacidade de resposta do composto GSH-CdTe@SiO₂-NH₂, estudos sobre a sua atuação como fase ligante foram iniciados. Primeiramente, foi averiguada a cinética de adsorção do referido material e os íons Hg²⁺. Para tanto, foram adicionados 1,50 mg de GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ em 10 mL de solução de Hg²⁺ (C_{inicial}= 200 e 300 µg L⁻¹) e mantidas sob agitação em diferentes tempos. As concentrações das soluções de eluição e das soluções sobrenadantes foram determinadas por medidas em ICP OES (linha mais sensível 253,65 nm).

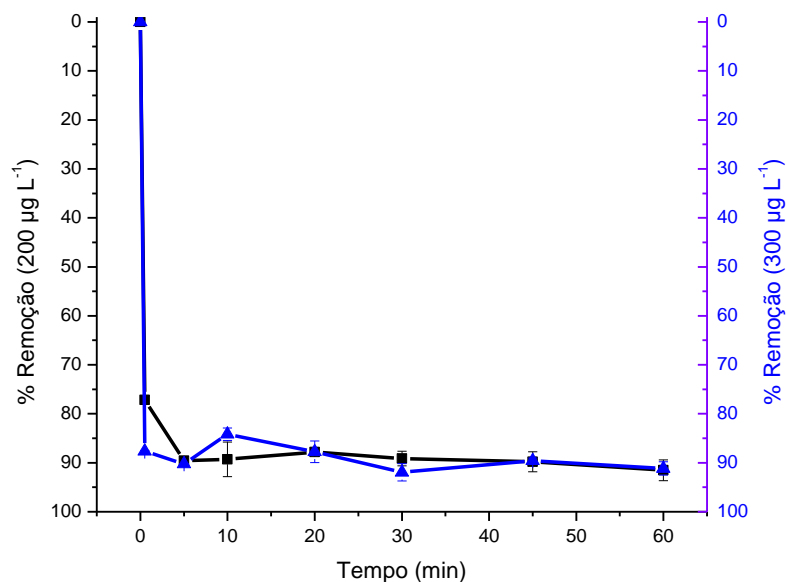
Para todos os cálculos de percentual de remoção, bem como da quantidade adsorvida foram adotadas a concentração média de Hg medida em soluções controle que foram submetidas a todas as etapas do procedimento sem adição do adsorvente. Os valores determinados foram 119,77± 23,04 e 157,17± 7,83 µg L⁻¹ para as soluções de trabalho 200 e 300 µg L⁻¹, respectivamente. O balanço de massa foi realizado utilizando as medidas das concentrações do eluato e da solução doadora, corrigindo o valor com o fator de eluição calculado (64,48 e 65,83% para as concentrações 200 e 300 µg L⁻¹), sendo encontrada recuperação de 109,42 ± 19,28% (200 µg L⁻¹) e 108,16 ± 11,98 % (300 µg L⁻¹).

Independente da concentração avaliada foi observada uma rápida remoção do adsorvato e estabelecimento de platô com cerca de 90% de redução a partir dos primeiros 5 min (**Figura 28**). Por outro lado, observou-se, para a concentração

maior, um percentual de remoção 10% maior nos instantes iniciais (*e.i.* 0,5 min) de contato entre o adsorvente e solução teste. A transferência de espécies em fase aquosa para o adsorvente pode ser avaliada cineticamente em 3 diferentes etapas (Nascimento, Do *et al.*, 2015). Nos instantes iniciais, o processo é regido pela transferência de massa externa, que consiste no deslocamento do adsorvato da solução para superfície do adsorvente através da camada de solvente que o envolve, podendo a mesma ser afetada pela concentração e agitação do meio. Modelo este que justifica o efeito de concentração observado para o compósito sintetizado.

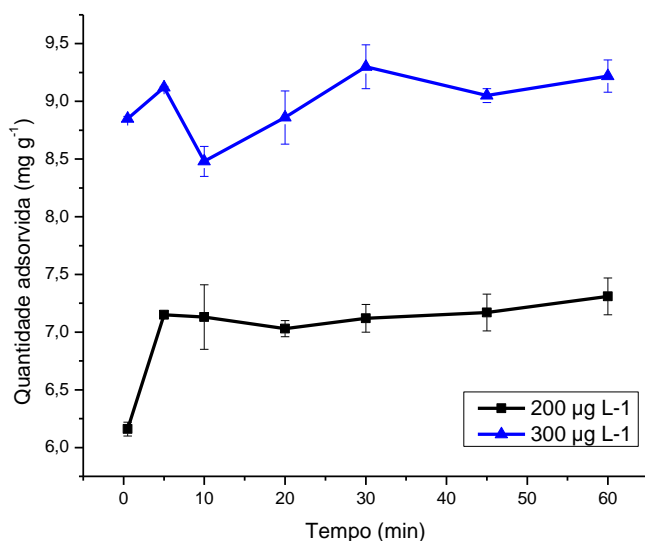
Por outro lado, a adsorção de Hg^{2+} constante a partir dos 5 min, sugeriu que os sítios ativos foram completamente ocupados. Issa e colaboradores (2020) encontraram uma tendência de adsorção similar empregando compósito de N-CDQ e álcool polivinílico na adsorção de Cd^{2+} , sendo a adsorção associada a interações eletrostáticas entre o íon metálico e OH^- da superfície presentes no compósito. No presente trabalho, acredita-se que a eficiente adsorção esteja associada à formação de complexo, anteriormente reportada, entre Hg^{2+} e GSH, ligante do QD (Zhu *et al.*, 2013). Adicionalmente, considerando o modelo de encapsulamento dos QD, há na fração polimérica do compósito sintetizado grupamentos $R-NH_2$ que também podem atuar como sítios de ligações para íons Hg^{2+} (Zeng *et al.*, 2019). Ressalta-se que estudos complementares com outras concentrações devem ser realizados para avaliação de modelos de isothermas, bem como determinação de parâmetros termodinâmicos que permitam a confirmação do modelo de interação proposto.

Figura 28: Percentual de remoção de Hg^{2+} em amostras controle (-■-) 200 mg L^{-1} ; (-▲-) 300 mg L^{-1} para o compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ em função do tempo (Condições: T = 25 °C; Agitação: 250 RPM).



As quantidades adsorvidas estavam na faixa 6,16 – 7,31 e 8,85 – 9,22 (mg g^{-1}) para soluções padrão de 200 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (**Figura 29**). Esses valores são similares a determinados em estudos prévios que empregaram polímeros não impressos como adsorventes para Hg^{2+} , 5,25 mg g^{-1} (F. Esmali, *et al.*, 2020) e 11,72 mg g^{-1} (Hande, Samui e Kulkarni, 2015). Por outro lado, a aplicação de polímeros como fase ligante na determinação de espécies iônicas é pouco investigada, sendo mais explorada para espécies orgânicas (*e.g.* medicamentos (Cui *et al.*, 2020) (Li, Y. *et al.*, 2018), compostos fenólicos (Dong *et al.*, 2014)). Ressalta-se ainda que, não há trabalhos prévios que empreguem compósito QD@SiO₂-NH₂ para análises de espécies metálicas de Hg.

Figura 29: Quantidade adsorvida em (mg g^{-1}) do compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂.



Por fim, vale ressaltar que, a seletividade dos QD enquanto sonda luminescente em química analítica está atrelada, entre outros fatores, ao controle das condições do meio (e.g. pH, força iônica). Contudo, no tocante a amostradores passivos e em respeito da proposta apresentada, que visa o monitoramento *in situ*, não é possível fazer ajustes das condições do meio. Assim, a empregabilidade desses sensores ligantes perpassará pela adoção e desenvolvimento de estratégias que permitam alcançar maior seletividade, por exemplo, a síntese de polímeros impressos e/ou emprego de membranas seletoras que permitam menor exposição da sonda aos componentes da matriz amostral.

5. CONCLUSÕES

A avaliação do comportamento dos pontos quânticos fixados em agarose em água permitiu concluir que tanto os nanocristais de GSH-CdTe quanto os de N-CQD difundem para solução, uma vez que ambos são de tamanho menor (< 10 nm) que os poros (150 – 200 nm) da agarose (2% m v⁻¹). Este resultado demonstrou a necessidade de imobilização prévia dos QD em substratos para aplicação como fase ligante em dispositivos DGT.

Para tanto, foram sintetizados compósitos luminescentes com QD de carbono e GSH-CdTe com os substratos de sílica e poliméricos. As propriedades óticas dos mesmos foram estudadas com os espectros de emissão luminescente e caracterizados por espectros de FTIR, nos quais pode-se concluir que apresentaram luminescência referente aos QD de origem com λ máximo de emissão de 478 nm para CQD@SiO₂, 450 nm N-CQD@SiO₂-NH₂ e 630 nm para GSH-CdTe@SiO₂-NH₂-CHCH₃CH₃ e GSH-CdTe@SiO₂-NH₂, bem como picos e bandas de estiramento e vibração característicos das ligações presentes nos substratos empregados.

A avaliação da labilidade e estabilidade de luminescência dos compósitos mostrou que aqueles com substrato de sílica apresentaram supressão total da luminescência ao longo de 24 horas dos dispositivos DGT imersos em água, enquanto os compósitos nos substratos poliméricos apresentaram maior estabilidade de luminescência atribuída ao maior recobrimento da superfície dos pontos quânticos.

Assim, o GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ apresentou boa estabilidade de luminescência, bem como maior retenção na fase ligante, dados que indicaram esse nanocompósito como o mais adequado dentre os estudados para aplicação como fase ligante no DGT.

O estudo da reatividade evidenciou que o compósito GSH-CdTe@SiO₂-NH₂ impregnado em gel agarose como fase ligante do dispositivo DGT apresentou supressão da fluorescência para todas as espécies analisadas, com decaimento da luminescência $>85\%$, fenômeno este que pode estar relacionado a menor homogeneidade da síntese dos GSH-CdTe e consequente baixa seletividade.

A despeito da baixa seletividade, apresentou elevada cinética de adsorção quando em agitação mecânica, bem como quantidade adsorvida próxima de polímeros empregados em trabalhos prévios e sensibilidade a Hg²⁺, sendo um

material promissor como fase ligante-sensora. Sendo assim, pode-se concluir que pontos quânticos fixados em substratos poliméricos apresentam potencial para serem empregados como fase ligante e sonda de determinação de um dispositivo de difusão por filme fino.

Como perspectiva futura pretende-se realizar análises complementares para caracterização do nanocompósito, tais como potencial zeta, MEV e análise termogravimétrica. Bem como realizar testes adicionais referentes às análises com DGT, tais como definir massa do nanocompósito, espessura das fases difusiva e ligante, estudar adsorção do analito na fase ligante variando a concentração de Hg^{2+} . E com o intuito de melhorar a seletividade dos dispositivos propõe-se utilizar QD immobilizados em polímeros impressos, empregar dois ou mais QD e/ou filtros de exclusão de tamanho. Por fim, destaca-se que a correção e ajustes desses obstáculos aqui apresentados para potencial fase ligante/sensor abrem caminhos alternativos interessantes para sistemas automatizados que permitam o monitoramento em tempo real e *in situ* de amostras ambientais de interesse.

6. REFERÊNCIAS

ALONSO, D. L.; PÉREZ, R.; OKIO, C. K. Y. A.; CASTILLO, E. Assessment of mining activity on arsenic contamination in surface water and sediments in southwestern area of Santurbán paramo, Colombia. **Journal of Environmental Management**, v. 264, 2020.

BOTTRILL, M.; GREEN, M. Some aspects of quantum dot toxicity. **Chemical Communications**, v. 47, p. 7039–7050, 2011.

CARVALHO, C. L. C. Nanopartículas De Azul Da Prússia Recobertas Com Sílica Amino-Funcionalizada : Síntese , Caracterização E Propriedades Supramoleculares Nanopartículas De Azul Da Prússia Recobertas Com Sílica Amino-Funcionalizada : Síntese , Caracterização. Dissertação de mestrado, **Universidade Federal do Piauí**, 2017.

CHARRIAU, ADELIN; LISSALDE, SHOPHIE; POULIER, GAELLE; MAZELLA, NICOLAS; BUZIER, R. Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. **Talanta**, v. 148, p. 556–571, 2016.

CHEN, B.; LIU, J.; YANG, T.; CHEN, L.; HOU, J.; FENG, C.; HUANG, C. Z. Development of a portable device for Ag⁺ sensing using CdTe QDs as fluorescence probe via an electron transfer process. **Talanta**, v. 191, p 357 - 363, 2019.

CHEN, C. E.; ZHANG, H.; JONES, K. C. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, p. 1523–1530, 2012.

CHEN, M.; LI, F.; TAO, M.; HU, L.; SHI, Y.; LIU, Y. Distribution and ecological risks of heavy metals in river sediments and overlying water in typical mining areas of China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 893–899, 2019.

CHEN, W.; LI, Y.; CHEN, C. E.; SWEETMAN, A. J.; ZHANG, H.; JONES, K. C. DGT Passive Sampling for Quantitative in Situ Measurements of Compounds from Household and Personal Care Products in Waters. **Environmental Science and Technology**, v. 51, p. 13274–13281, 2017.

CHOSTAK, C. L.; CAMPOS, M. S. DE; SILVA, S. B. DA; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, p. 356–363, 2015.

CHULLASAT, K.; NURERK, P.; KANATHARANA, P.; DAVIS, F.; BUNKOED, O. A facile optosensing protocol based on molecularly imprinted polymer coated on CdTe quantum dots for highly sensitive and selective amoxicillin detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 254, p. 255–263, 2018.

CORBETT, THOMAS D.W.; DOUGHERTY, HANNAH; MAXWELL, BRYAN; HARTLAND, ADAM; HENDERSON, GERALD J. RYS; SCHIPPER, L. A. Utility of ‘Diffusive Gradients in Thin-Films’ for the measurement of nitrate removal performance of denitrifying bioreactors. **Science of the Total Environment**, v. 718, p. 135267, 2020.

CUI, Y.; TAN, F.; WANG, Y.; REN, S.; CHEN, J. Diffusive gradients in thin films using molecularly imprinted polymer binding gels for in situ measurements of antibiotics in urban wastewaters. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 14, 2020.

DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature publishing group**, v. 367, p. 546–548, 1994.

DESTRO COLAÇO, C.; NOZOMI MARQUES YABUKI, L.; MARTA ROLISOLA, A.; ANTONIO MENEGÁRIO, A.; ALMEIDA, E. DE; ALFREDO SUÁREZ, C.; GAO, Y.; CORNS, W. T.; NASCIMENTO FILHO, V. F. DO. Determination of mercury in river water by diffusive gradients in thin films using P81 membrane as binding layer. **Talanta**, v. 129, p. 417–421, 2014.

DONG, JIA; FAN, HONGTAO; SUI, DIANPENG; LI, LIANGCHEN; SUN, T. Sampling 4-chlorophenol in water by DGT technique with molecularly imprinted polymer as binding agent and nylon membrane as diffusive layer. **Analytica Chimica Acta**, v. 822, p. 69–77, 2014.

DOUGLAS A, SKOOG; STANLEY R, CROUCH; JAMES, H. **Pricípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2009 .

EFTEKHARI-SIS, B.; SAMADNESHAN, K.; VAHDATI-KHAJEH, S. Design and Synthesis of Nanosensor Based on CdSe Quantum Dots Functionalized with 8-Hydroxyquinoline: a Fluorescent Sensor for Detection of Al³⁺ in Aqueous Solution. **Journal of Fluorescence**, v. 28, p. 767–774, 2018.

ELIAS, G.; DÍEZ, S.; FONTÀS, C. System for mercury preconcentration in natural waters based on a polymer inclusion membrane incorporating an ionic liquid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 316–322, 2019.

ELMIZADEH, H.; SOLEIMANI, M.; FARIDBOD, F.; BARDAJEE, G. R. A sensitive nano-sensor based on synthetic ligand-coated CdTe quantum dots for rapid detection of Cr(III) ions in water and wastewater samples. **Colloid and Polymer Science**, v. 296, p. 1581–1590, 2018.

F. ESMALI; Y. MANSOURPANAH; FARHADI, K; AMANI, S; RASOULIFARD; ULBRICHT, M. Fabrication of a novel and highly selective ion-imprinted PES-based porous adsorber membrane for removal of mercury(II) from water. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117183, 2020.

FRIGERIO, C.; SANTOS, J. L. M.; BARBOSA, J. A. C.; EATON, P.; SARAIVA, M. L. M. F. S.; PASSOS, M. L. C. A soft strategy for covalent immobilization of glutathione and cysteine capped quantum dots onto amino functionalized surfaces. **Chemical Communications**, v. 49, p. 2518–2520, 2013.

FU, CHUN-CHIEH; HSIEH, CHIEN-TE; JUANG, RUEY-SHIN; YANG, JOU-WEN; GU, SIYOUNG; GANDOMI, Y. A. Highly efficient carbon quantum dot suspensions and membranes for.pdf. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 100, p. 127–136, 2019.

GAO, Z. H.; LIN, Z. Z.; CHEN, X. M.; ZHONG, H. P.; HUANG, Z. Y. A fluorescent probe based on N-doped carbon dots for highly sensitive detection of Hg²⁺ in aqueous solutions. **Analytical Methods**, v. 8, p. 2297–2304, 2016.

GONZÁLEZ-ALBARRÁN, R.; GYVES, J. DE; RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL, E. Influence of some physicochemical parameters on the passive sampling of copper (II) from aqueous medium using a polymer inclusion membrane device. **Environmental Pollution**, v. 258, 2020.

GUAN, L.; TIAN, J.; CAO, R.; LI, M.; WU, Z.; NILGHAZ, A.; SHEN, W. Surface modification of cellulose paper for quantum dot-based sensing applications. **BioResources**, v. 10, p. 1587–1598, 2015.

GUI, W.; WANG, H.; LIU, Y.; MA, Q. Ratiometric fluorescent sensor with molecularly imprinted mesoporous microspheres for malachite green detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 266, p. 685–691, 2018.

HANDE, P. E.; SAMUI, A. B.; KULKARNI, P. S. Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 7375–7404, 2015.

HAUCK, T. S.; ANDERSON, R. E.; FISCHER, H. C.; NEWBIGGING, S.; CHAN, W. C. W. In vivo quantum-dot toxicity assessment. **Small**, v. 6, p. 138–144, 2010.

HUANG, K.; DAI, R.; DENG, W.; LIN, L.; ZHANG, A.; YUAN, X. Aqueous synthesis of CdTe quantum dots by hydride generation for visual detection of silver on quantum dot immobilized paper. **Analytical Methods**, v. 9, n. 36, p. 5339–5347, 2017.

IBRAHIM, I.; LIM, H. N.; HUANG, N. M. Cellulose acetate beads modified with cadmium sulfide and Methylene blue for adsorbent-assisted photoelectrochemical detection of copper(II) ions. **Microchimica Acta**, v. 186, 2019.

ISSA, M. A.; ABIDIN, Z. Z. Sustainable development of enhanced luminescence polymer-carbon dots composite film for rapid Cd²⁺ removal from wastewater. **Molecules**, v. 25, p. 4–6, 2020.

ISSA, M. A.; ABIDIN, Z. Z.; PUDZA, M. Y.; ZENTOU, H. Efficient removal of Cu(II) from aqueous systems using enhanced quantum yield nitrogen-doped carbon nanodots. **RSC Advances**, v. 10, p. 14979–14990, 2020.

KALNAITYTĖ, A.; BAGDONAS, S.; ROTOMSKIS, R. The dose-dependent photobleaching of CdTe quantum dots in aqueous media. **Journal of Luminescence**, v. 201, p. 434 - 441, 2018.

LI, C.; DING, S.; YANG, L.; WANG, Y.; REN, M.; CHEN, M.; FAN, X.; LICHTFOUSE, E. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. **Springer International Publishing**, v. 17, 2019.

LI, L.; JIA, C.; WANG, F.; FAN, H.; JIAO, W.; SHAO, Z. Facile synthesis of magnetic fluorescent nanoparticles: Adsorption and selective detection of Hg(II) in water. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, p. 2360–2369, 2018.

LI, Y.; CHEN, H.; ZHU, Y.; ZHANG, T.; GU, J.; XU, Y.; LI, J. Molecularly imprinted polymer based diffusive gradients in thin-films for in situ selective sampling and determination of ciprofloxacin. **Journal of Separation Science**, v. 41, p. 3946–3952, 2018.

LONG, R.; LI, T.; TONG, C.; WU, L.; SHI, S. Molecularly imprinted polymers coated CdTe quantum dots with controllable particle size for fluorescent determination of p-coumaric acid. **Talanta**, v. 196, p. 579–584, 2019.

LU, H.; YU, C.; XU, S. A dual reference ion-imprinted ratiometric fluorescence probe for simultaneous detection of silver (I) and lead (II). **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 288, p. 691–698, 2019.

LUKO, K. S.; MENEGÁRIO, A. A.; SUÁREZ, C. A.; TAFURT-CARDONA, M.; PEDROBOM, J. H.; ROLISOLA, A. M. C. M.; SULATO, E. T.; KIANG, C. H. In situ determination of V(V) by diffusive gradients in thin films and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques using amberlite IRA-410 resin as a binding layer. **Analytica Chimica Acta**, v. 950, p. 32–40, 2017.

MENEGÁRIO, A. A.; YABUKI, L. N. M.; LUKO, K. S.; WILLIAMS, P. N.; BLACKBURN, D. M. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 54–66, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Agência nacional de águas. **Guia Nacional De Coleta E Preservação De Amostras**, 2011.

NARAYANAN, J.; XIONG, J. Y.; LIU, X. Y. Determination of agarose gel pore size: Absorbance measurements vis a vis other techniques. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 28, p. 83–86, 2006.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção - Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Editora UFC, Ceará, 2015.

NGUYEN, HONG LIEN; PHUNG, A. T.; CHU, T. H. N.; NGUYEN, A. V.; NGUYEN, HAN LONG; LA, B. H. Applicability of Montmorillonite Immobilized in Hydrogel for the Determination of Labile Cd, Pb, Mn, and Zn in Water Using Diffusive Gradient in Thin Films (DGT). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, 2020.

NOH, S.; KIM, Y. HEE; KIM, H.; SEOK, K. SEOL; PARK, M.; BAILON, M. X.; HONG, Y. The performance of diffusive gradient in thin film probes for the long-term monitoring of trace level total mercury in water. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, 2020.

PAN, Y.; GUAN, D. X.; ZHAO, D.; LUO, J.; ZHANG, H.; DAVISON, W.; MA, L. Q. Novel Speciation Method Based on Diffusive Gradients in Thin-Films for in Situ Measurement of Cr(VI) in Aquatic Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 14267–14273, 2015.

PASSOS, M. L. C.; PEREIRA, M.; SARAIVA, M. L. M. F. S.; RANGEL, M.; MONIZ, T.; SANTOS, J. L. M.; FRIGERIO, C. Silica nanostructures synthesis and CdTe quantum dots immobilization for photocatalytical applications. **RSC Advances**, v. 4, p. 59697–59705, 2014.

PENG, C. F.; ZHANG, Y. Y.; QIAN, Z. J.; XIE, Z. J. Fluorescence sensor based on glutathione capped CdTe QDs for detection of Cr³⁺ ions in vitamins. **Food Science and Human Wellness**, v. 7, p. 71–76, 2018.

REN, J.; SUN, X.; WANG, Y.; SONG, R.; XIE, Z.; ZHOU, S.; CHEN, P. Controllable Photoluminescent and Nonlinear Optical Properties of Polymerizable Carbon Dots and Their Arbitrary Copolymerized Gel Glasses. **Advanced Functional Materials**, v. 6, p. 1701273–1701280, 2018.

RIBEIRO, D. S. M.; CASTRO, R. C.; PÁSCOA, R. N. M. J.; SOARES, J. X.; RODRIGUES, S. S. M.; SANTOS, J. L. M. Tuning CdTe quantum dots reactivity for multipoint detection of mercury(II), silver(I) and copper(II). **Journal of Luminescence**, v. 207, p. 386–396, 2019.

SHARIATI, R.; REZAEI, B.; JAMEI, H. R.; ENSAFI, A. A. Application of coated green source carbon dots with silica molecularly imprinted polymers as a fluorescence probe for selective and sensitive determination of phenobarbital. **Talanta**, v. 194, p. 143–149, 2019.

SIERRA, J.; ROIG, N.; GIMÉNEZ PAPIOL, G.; PÉREZ-GALLEGO, E.; SCHUHMACHER, M. Prediction of the bioavailability of potentially toxic elements in freshwaters. Comparison between speciation models and passive samplers. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 211–218, 2017.

SONG, J.; ZHANG, J. Self-illumination of Carbon Dots by Bioluminescence Resonance Energy Transfer. **Scientific Reports**, v. 9, p. 1–7, 2019.

SOUSA, J. C. L.; VIVAS, M. G.; FERRARI, J. L.; MENDONCA, C. R.; SCHIAVON, M. A. Determination of particle size distribution of water-soluble CdTe quantum dots by optical spectroscopy. **RSC Advances**, v. 4, p. 36024–36030, 2014.

STRYK, A.; SATHIAMOORTHY, S.; TANG, P. S.; TSOI, K. M.; SONG, F.; ANDERSON, J. B.; CHAN, W. C. W.; SHIN, J. A. Yeast Populations Evolve to Resist CdSe Quantum Dot Toxicity. **Bioconjugate Chemistry**, v. 28, p. 1205–1213, 2017.

SUI, DIAN-PENG; CHEN, HUA-XIA; LIU, LIN; LIU, MING-XUAN; HUANG, C.-C. Ion-imprinted silica adsorbent modified diffusive gradients in thin films technique: Tool for speciation analysis of free lead species. **Talanta**, v. 148, p. 285–291, 2016.

SUN, Q.; ZHANG, L.; DING, S.; LI, C.; YANG, J.; CHEN, J.; WANG, P. Evaluation of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed binding gel for measuring iron, phosphorus and arsenic in the environment. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 17, p. 570–577, 2015.

TAFURT-CARDONA, M.; EISMANN, C. E.; SUÁREZ, C. A.; MENEGÁRIO, A. A.; SILVA LUKO, K.; SARGENTINI JUNIOR, É. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase. **Analytica Chimica Acta**, v. 887, p. 38–44, 2015

TAGIT, O.; RUITER, M. V. DE; BRASCH, M.; MA, Y.; CORNELISSEN, J. J. L. M. Quantum dot encapsulation in virus-like particles with tuneable structural properties and low toxicity. **RSC Advances**, v. 7, p. 38110–38118, 2017.

VIANA, O. S.; RIBEIRO, M. S.; RODAS, A. C. D.; REBOUÇAS, J. S.; FONTES, A.; SANTOS, B. S. Comparative study on the efficiency of the photodynamic inactivation of candida albicans Using CdTe Quantum Dots, Zn(II) Porphyrin and Their Conjugates as Photosensitizers. **Molecules**, v. 20, p. 8893–8912, 2015.

WANG, M.; GAO, M.; DENG, L.; KANG, X.; YANG, L.; QUAN, T.; XIA, Z.; GAO, D. Composite Material Based on Carbon Dots and Molecularly Imprinted Polymers: A Facile Probe for Fluorescent Detection of 4-Nitrophenol. **Nano**, v. 15, p. 1–18, 2020.

WANG, X.; CAI, W.; PANTHER, J. G.; LIU, S.; XIE, F.; WANG, G.; ZHAO, H. Micro/nanostructured porous ZnO as a new DGT binding phase for selective measurement of Cu(II) in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 109–115, 2018.

WANG, Z.; XU, C.; LU, Y.; WU, F.; YE, G.; WEI, G.; SUN, T.; CHEN, J. Visualization of Adsorption: Luminescent Mesoporous Silica-Carbon Dots Composite for Rapid and Selective Removal of U(VI) and in Situ Monitoring the Adsorption Behavior. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, p. 7392–7398, 2017.

WANG, Z.; YANG, Y.; ZOU, T.; XING, X.; ZHAO, R.; WANG, Y. Novel method for the qualitative identification of chromium ions (III) using L-aspartic acid stabilized CdS quantum dots. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 136, 2019, p. 109160, 2020.

WU, T.; WANG, G.; ZHANG, Y.; KONG, M.; ZHAO, H. Determination of mercury in aquatic systems by DGT device using thiol-modified carbon nanoparticle suspension as the liquid binding phase. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 10305–10311, 2017.

WU, Y.; LIU, Y.; LIU, H.; LIU, B.; CHEN, W.; XU, L.; LIU, J. Ion-mediated self-assembly of Cys-capped quantum dots for fluorescence detection of As(III) in water. **Analytical Methods**, v. 12, p. 4229–4234, 2020.

XU, L.; SUN, Q.; DING, S.; GONG, M.; ZHANG, C. Simultaneous measurements of arsenic and sulfide using diffusive gradients in thin films technique (DGT). **Environmental Geochemistry and Health**, v. 40, p. 1919–1929, 2018.

XU, X. Y.; YAN, B. Fabrication and application of a ratiometric and colorimetric fluorescent probe for Hg²⁺ based on dual-emissive metal-organic framework hybrids with carbon dots and Eu³⁺. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 1543–1549, 2016.

YABUKI, L. N. M.; MENEGÁRIO, A. A.; GEMEINER, H.; ROLISOLA, A. M. C. M.; GASTMANS, D.; WILLIAMS, P. N. Residual biomass of coffee as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measurement in waters. **Talanta**, v. 205, p. 120148, 2019.

YANG, J.; LIN, Z. Z.; NUR, A. Z.; LU, Y.; WU, M. H.; ZENG, J.; CHEN, X. M.; HUANG, Z. Y. Detection of trace tetracycline in fish via synchronous fluorescence quenching with carbon quantum dots coated with molecularly imprinted silica. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 190, p. 450–456, 2018.

YANG, J.; WU, H.; WU, M. H.; ZENG, J.; LIN, Z. Z.; CHEN, X. M.; HUANG, Z. Y. Simultaneous detection of malachite & leucomalachite green based on dual template CdTe@MIP via normal and synchronous fluorescence quenching. **Dyes and Pigments**, v. 155, p. 171–178, 2018.

YOON, HEE CHANG; LEE, SOYOUNG; SONG, KYU JAE; YANG, HEESUN; DO, Y. R. Efficient and stable CsPbBr₃ Quantum-dot powders passivated and encapsulated with a mixed silicon nitride and silicon oxide inorganic polymer matrix.pdf. **Applied Materials and Interfaces**, v. 10, p. 11756–11767, 2018.

YOU, N.; FENG, Z. M.; WANG, Y.; FAN, H. T.; SUN, T. Carbon nanodot aqueous binding phase-based diffusive gradients in thin films device for measurement of dissolved copper and lead species in the aquatic environment. **Analyst**, v. 143, p. 5568–5577, 2018.

YUAN, H.; YANG, G.; LUO, Q.; XIAO, T.; ZUO, Y.; GUO, X.; XU, D.; WU, Y. A 3D net-like structured fluorescent aerogel based on carboxy-methylated cellulose nanofibrils and carbon dots as a highly effective adsorbent and sensitive optical sensor of Cr(vi). **Environmental Science: Nano**, v. 7, p. 773–781, 2020.

YU WILLIAM; QU LIANHUA; GUO WENZHUO; PENG XIAOGANG. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2854–2860, 2003.

ZENG, H.; WANG, L.; ZHANG, D.; YAN, P.; NIE, J.; SHARMA, V. K.; WANG, C. Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 253–263, 2019.

ZHANG, L.; CHEN, L. Visual detection of melamine by using a ratiometric fluorescent probe consisting of a red emitting CdTe core and a green emitting CdTe shell coated with a molecularly imprinted polymer. **Microchimica Acta**, v. 185, 2018.

ZHANG, M. Y.; HUANG, R. F.; MA, X. G.; GUO, L. H.; WANG, Y.; FAN, Y. M. Selective fluorescence sensor based on ion-imprinted polymer-modified quantum dots for trace detection of Cr(VI) in aqueous solution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, p. 7165–7175, 2019.

ZHU, X.; ZHAO, Z.; CHI, X.; GAO, J. Facile, sensitive, and ratiometric detection of mercuric ions using GSH-capped semiconductor quantum dots. **Analyst**, v. 138, p. 3230–3237, 2013.

ZOU, L.; GU, Z.; SUN, M. Review of the application of quantum dots in the heavy-metal detection. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 97, p. 477–490, 2015.