

RESSALVA

Atendendo a solicitação do(a) autor(a), Caroline de Marcelo Prata Nascimento, o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 27/12/2026.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Caroline de Marcelo Prata Nascimento

**SÍNTESE DE NANOMATERIAIS PARA DETECÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS PERSISTENTES ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE
ESPALHAMENTO RAMAN AMPLIFICADO EM SUPERFÍCIE**

Bauru

2026

Caroline de Marcelo Prata Nascimento

**SÍNTESE DE NANOMATERIAIS PARA DETECÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS PERSISTENTES ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE
ESPALHAMENTO RAMAN AMPLIFICADO EM SUPERFÍCIE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências de Bauru, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Wallance Moreira Pazin.

Área de Concentração: 3.13.02.01-7

Bauru

2026

N244s

Nascimento, Caroline de Marcelo Prata

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS PARA DETECÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS PERSISTENTES ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE
ESPALHAMENTO RAMAN AMPLIFICADO EM SUPERFÍCIE / Caroline de
Marcelo Prata Nascimento. -- Bauru, 2026

57 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de
Ciências, Bauru

Orientador: Wallance Moreira Pazin

1. Espectroscopia Raman Amplificada em Superfície. 2. Nanopartículas de Ouro. 3.
Poluentes Orgênicos Persistentes. 4. Detecção de Poluentes. 5. Alfa-endosulfan e
Sulfato endosulfan. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CAROLINE DE MARCELO PRATA NASCIMENTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 de junho de 2026, às 14h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CAROLINE DE MARCELO PRATA NASCIMENTO, intitulada "SÍNTESE DE NANOMATERIAIS PARA DETECÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN AMPLIFICADO EM SUPERFÍCIE". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. WALLANCE MOREIRA PAZIN (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / UNESP / Câmpus de Bauru - FC, Profa. Dra. NATALIA BUENO LEITE SLADE (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Dra. SABRINA ALESSIO CAMACHO AOKI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Biotecnologia / UNESP / Câmpus de Assis - FCLAs, Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: _____ aprovada _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 WALLANCE MOREIRA PAZIN
Data: 29/06/2026 07:48:46-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. WALLANCE MOREIRA PAZIN

AGRADECIMENTOS

Gostaria de aproveitar a oportunidade para expressar minha profunda gratidão a cada um de vocês, que fizeram parte, direta ou indiretamente, dessa etapa da minha vida.

Primeiramente, agradeço à minha família. Vocês são o meu alicerce e a minha motivação. Obrigada, mãe, por me ensinar que o estudo é sempre o melhor caminho, e obrigada, pai, por me ensinar que nada na vida vem fácil. Vocês me mostraram que, se persistirmos, podemos chegar lá. Levo comigo todos os ensinamentos e a garra que aprendi, tendo-os como exemplo. Agradeço também às minhas manas, pela admiração e por serem as melhores quando preciso desabafar. E ao meu amor, por ser o meu maior fã e meu suporte de todas as formas possíveis no decorrer de toda essa trajetória. Sou e sempre serei infinitamente grata pelo incentivo que me dão em todas as minhas escolhas, e principalmente por acreditarem em mim, mesmo quando acredito não ser capaz. Só vocês sabem todos os obstáculos que foram necessários passar, e cada gesto de carinho, cada sacrifício, acolhimento e encorajamento que me deram me trouxe até aqui. Jamais conseguirei expressar em palavras a minha gratidão e amor por vocês.

Agradeço também ao meu orientador, Wallance Moreira Pazin, pela oportunidade, paciência e direcionamento para que chegasse até aqui. Obrigada por acreditar no meu potencial e por me guiar nesse processo tão desafiador. Seu exemplo e sabedoria me inspiram e reforçam, dia após dia, quem quero ser. Aproveito para estender os meus agradecimentos ao Marcelo, de Presidente Prudente, que me auxiliou diretamente no desenvolvimento de todas as etapas desse trabalho, sendo suporte e, em muitos momentos, mentor. A troca e o alto astral de todo o pessoal de Presidente Prudente sempre me contagiaram e me deram motivação para continuar firme.

Agradeço também aos meus amigos do grupo GFAMN, pelo carinho, acolhimento e risadas. Vocês fizeram dessa etapa da minha vida um processo muito mais gostoso, divertido e leve, com os cafezinhos, trocas científicas, lições de vida e motivação. Deixo aqui, em especial, um abraço para as minhas divas inspiradoras, Prof.^a Marina, Bruna, Éllen, Paola, Nayrim, Erika e Gabi, pela potência que vocês representam, pela sororidade e resiliência que possuem. Vocês não fazem ideia do quanto me inspiram e me motivam. Afinal, ser uma mulher na ciência não é fácil, mas pode ser melhor se tiver com quem compartilhar.

Infelizmente, não há espaço para citar a todos, mas esse momento tem um peso muito grande para mim e vem cheio de significados; por isso, meu muito obrigada a todos que contribuíram e acreditaram em mim para tornar isso possível. Serei eternamente grata! ❤️

RESUMO

Em 2004, entrou em vigor no Brasil a Convenção de Estocolmo, uma iniciativa do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, visando proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos nocivos dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), bastante presentes em pesticidas e químicos industriais, com objetivo final de extingui-los. Porém, existem obstáculos, como limitações técnicas e financeiras, para monitorar e eliminar corretamente essas substâncias, agravado pelo fato de que o Brasil, é o país que mais consome agrotóxicos no mundo, apresentando em 25% dos alimentos vegetais níveis elevados de pesticidas ou compostos proibidos. Dentre eles está o endosulfan com seus isômeros e metabólitos, que são persistentes, semivoláteis e altamente tóxicos. Nesse sentido, detectá-los mesmo nas menores concentrações faz-se necessário, e a espectroscopia Raman amplificada em superfície (SERS) pode ser uma alternativa para viabilizar a detecção e monitoramento dessas substâncias. Por ser uma técnica rápida e versátil, que possibilita identificar moléculas por seus modos vibracionais, espécies químicas e como interação entre si e com o meio, e que contorna o obstáculo de detecção devido à baixa seção de choque do espalhamento Raman convencional, utilizam-se nanopartículas metálicas e o fenômeno da ressonância plasmônica de superfície, para amplificar o sinal Raman. O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento e a aplicação de nanopartículas de ouro (AuNPs) funcionalizadas com dodecanotiol, para a detecção dos pesticidas α -endosulfan e seu metabólito sulfato de endosulfan, utilizando a técnica de SERS. A síntese das AuNPs foi realizada pelo método de Turkevich, produzindo partículas esféricas com diâmetro médio de 17 nm e ressonância plasmônica de superfície em 520 nm, e estabilidade eletrostática de até 30 dias. Foram realizadas análises para identificar se a presença de AuNPs puras seria o suficiente para amplificar o sinal dos pesticidas; porém, considerando a natureza hidrofóbica dos POPs, foi necessário funcionalizar as AuNPs com 1-dodecanotiol para criar uma superfície lipofílica, favorecendo a adsorção seletiva dos analitos. A funcionalização foi confirmada pelo aumento do raio das nanopartículas, com distribuição uniforme na dispersão coloidal, pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, pela mudança do potencial Zeta e por testes de estabilidade coloidal na presença de sal, obtendo ao final um sinal Raman amplificado, cumprindo o objetivo central do estudo.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro, Espectroscopia Raman Amplificada em Superfície, Poluentes Orgânicos Persistentes.

ABSTRACT

In 2004, the Stockholm Convention, an initiative of the United Nations Environment Programme, came into force in Brazil. Its aim is to protect human health and the environment from the harmful effects of Persistent Organic Pollutants (POPs), which are highly prevalent in pesticides and industrial chemicals, with the ultimate goal of eliminating them. However, obstacles such as technical and financial limitations hinder the proper monitoring and elimination of these substances. This is exacerbated in Brazil by the fact that it is the world's largest consumer of pesticides, with 25% of plant-based foods showing high levels of pesticides or prohibited compounds, such as endosulfan and its isomeric metabolites, which are persistent, semi-volatile, and highly toxic. Therefore, detecting them even at the lowest concentrations is necessary, and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) could be an alternative to enable the detection and monitoring of these substances. Because it is a fast and versatile technique that allows the identification of molecules by their vibrational modes, chemical species, and how they interact with each other and with the medium and which overcomes the detection obstacle due to the low cross-section of conventional Raman scattering, metallic nanoparticles and the surface plasmon resonance phenomenon are used to amplify the Raman signal. The objective of this study was the development and application of functionalized gold nanoparticles (AuNPs) for the detection of the pesticides α -endosulfan and its metabolite endosulfan sulfate, using the SERS technique. The synthesis of the AuNPs was carried out by the Turkevich method, producing spherical particles with an average diameter of 17 nm, surface plasmon resonance at 520 nm, and electrostatic stability of up to 30 days. Analyses were performed to identify whether the presence of pure AuNPs would be sufficient to amplify the pesticide signal; however, considering the hydrophobic nature of POPs, it was necessary to functionalize the AuNPs with 1-dodecanethiol to create a lipophilic surface, favoring the selective adsorption of the analytes. The functionalization was confirmed by the increase in the radius of the nanoparticles, with uniform distribution in the colloidal dispersion; by transmission electron microscopy images; by the change in zeta potential; and by colloidal stability tests in the presence of salt, ultimately obtaining an amplified Raman signal, fulfilling the central objective of the study.

Keywords: Gold Nanoparticles, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Persistent Organic Pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Taça de Licurgo - século IV d.C.	2
Figura 1.2: Nanopartículas de ouro e prata, seus tamanhos e efeitos de cores no vitral.	3
Figura 1.3: Representação do processo de ressonância plasmônica de superfície, em que a) e b) representam dois instantes da oscilação.	7
Figura 1.4: Estrutura química dos isômeros do endosulfan: α e β endosulfan e seus metabólitos sulfato de endosulfan e diol-endosulfan.	11
Figura 3.1: Processo de síntese de nanopartículas de ouro, pelo método Turkevich.	13
Figura 5.1: Espectros de extinção no UV-VIS dos coloides de ouro, sintetizados em diferentes datas.	19
Figura 5.2: Distribuição de tamanho por intensidade das AuNPs do dia 09-09-24 quando sintetizadas (vermelho) e 40 dias depois (verde).	20
Figura 5.3: Imagens obtidas pela análise de TEM para nanopartículas de ouro.	22
Figura 5.4: Histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas, produzido por meio das imagens de TEM.	23
Figura 5.5: Espectros Raman dos POPs α -Endosulfan (AE) e Sulfato de Endosulfan (SE) onde b) é a ampliação de a) .	25
Figura 5.6: Tipos de modos vibracionais: a) ν_s ; b) ν_a ; c) δ ; d) τ ; e) ρ .	26
Figura 5.7: Espectros Raman de análise das soluções estoque do a) α -endosulfan e b) sulfato de endosulfan em metanol e água, nas concentrações de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7} M.	28
Figura 5.8: Espectros Raman do teste de detecção dos poluentes a) AE e b) SE por meio das AuNPs puras nas concentrações de $3 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$ e $9 \cdot 10^{-4}$ M.	28
Figura 5.9: Espectros de absorção dos coloides com e sem NaCl (0,5 M). Onde FL- significa funcionalizada lavada e FSL- funcionalizada sem lavar.	30

Figura 5.10: Dispersão de tamanho das a) AuNP (vermelho) e AuNP + NaCl (verde) e b) AuNP F (vermelho), AuNP FSL + NaCl (vermelho).	31
Figura 5.11: Imagens obtidas pela análise de TEM para nanopartículas de ouro funcionalizadas e organizadas em “clusters”.	33
Figura 5.12 : Histograma de distribuição de tamanho, para estimativa do diâmetro médio dos grupos formados após a funcionalização (AuNP FL).	34
Figura 5.13: FTIR do dodecanotiol (DDT) e das AuNPs FL em água.	35
Figura 5.14: Teste de detecção dos poluentes orgânicos persistentes a) AE e b) SE, na concentração de 10^{-3} M, na presença das AuNPs FL em água.	36
Figura 5.15: Imagem de alíquotas de a) AuNP puras em metanol (vermelho), AuNP F em água (rosa) e AuNP F em metanol (roxo) ao adicionar o funcionalizante e b) 2 minutos após a adição.	37
Figura 5.16: Espectros de extinção comparativa das AuNPs com as nanopartículas: ressuspensas em metanol (AuNP M), funcionalizadas em água (AuNP FL) e em metanol (AuNP FM)	38
Figura 5.17: Imagens obtidas pela técnica de TEM das AuNPs funcionalizadas em metanol por mudança de meio.	39
Figura 5.18: Histograma de distribuição de tamanho das amostras de nanopartículas funcionalizadas e transferidas para metanol.	40
Figura 5.19: Espectros de extinção UV-VIS da a) AuNP FL e b) AuNP FM na presença dos POPs, α -endosulfan (AE) e sulfato endosulfan (SE).	41
Figura 5.20: Imagens de TEM para as amostras de a) AuNP FM+AE e b) AuNP FM+SE.	42
Figura 5.21: Teste de detecção SERS do a) α -endosulfan e b) sulfato de endosulfan com ampliação entre $0-16650\text{ cm}^{-1}$; e c) AE e d) SE de $2700-2800\text{ cm}^{-1}$ amplificada em superfície.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Síntese dos resultados das análises de DLS e potencial zeta, das AuNPs. 21

Tabela 5.2: Atribuição dos modos vibracionais aos picos Raman do α -endosulfan e sulfato de endosulfan. 26

.

LISTA DE ABREVIACÕES

Au - Ouro

AuNPs - Nanopartículas de Ouro

TEM - Microscópio Eletrônico de Transmissão

SERS - Espectroscopia Raman Amplificada em Superfície

POPs - Poluentes Orgânicos Persistentes

AE - α -Endosulfan

SE - Sulfato de Endosulfan

UV-VIS - Espectroscopia Ultravioleta-Visível

FWHM - Largura total à meia altura

DLS - Espalhamento de Luz Dinâmico

PDI - Índice de polidispersividade

FTIR ATR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com módulo de Reflectância Total Atenuada.

AuNP FL - Nanopartículas de Ouro Funcionalizadas e Lavadas

AuNP FSL - Nanopartículas de Ouro Funcionalizadas Sem Lavar

AuNP FM - Nanopartículas de Ouro Funcionalizadas em Metanol

MM - Massa Molar

DDT - Dodecanotiol

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

UNEP - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

CCD- Dispositivo de carga acoplada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS NA HISTÓRIA	1
1.1. MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS	4
1.2. NANOPARTÍCULAS DE OURO E RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE	6
1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	7
1.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EM SUPERFÍCIE	8
1.5. POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES	9
1.5.1. ENDOSULFAN	11
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVOS GERAIS	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	13
3.1. MATERIAIS	13
3.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO	13
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	14
3.3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	14
3.3.2. ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ E POTENCIAL ZETA	15
3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	15
3.3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	16
3.4. TESTE DE DETECÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	16
3.4.1. PERFIL DOS POPs E LIMITE DE DETECÇÃO	16
3.4.2. TESTE 1: NANOPARTÍCULAS PURAS COM POP	17
3.4.3. TESTE 2: NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS EM ÁGUA	17
3.4.4. TESTE 3: NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS COM TROCA DE MEIO	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO	19
4.2. PERFIL DOS POLUENTES E LIMITE DE DETECÇÃO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	24
4.3. TESTE DE DETECÇÃO POR ESPECTROSCOPIA SERS	29
4.3.1. NANOPARTÍCULAS PURAS	29
4.3.2. NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS EM ÁGUA	30
4.3.3. NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS COM TROCA DE MEIO	37
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
6. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

1.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS NA HISTÓRIA

Normalmente, o ponto de partida da nanociência e nanotecnologia é atribuído ao físico e ganhador do Prêmio Nobel de Física de 1965, Richard Feynman, em razão da palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (“Há muito espaço lá embaixo”) que realizara em 1959 durante a reunião anual da *American Physical Society* (Sociedade Americana de Física). Naquela ocasião, levantou questões como: “*Why can’t we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?*” (Por que não podemos escrever todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?). Ele sugeriu que, num futuro próximo, poderíamos manipular e organizar os átomos para as mais diversas finalidades. Devido a essa perspectiva visionária, ficou conhecido como o pai da nanotecnologia, embora o termo tenha sido utilizado e definido somente em 1974 por Norio Taniguchi, como o processamento de um material com precisão em nanoescala, pela primeira vez durante um congresso. O termo foi se popularizando devido à publicação do livro “*Engines of Creation: the Coming Era of Nanotechnology*”, do autor Kim Eric Drexler, em 1986, onde começou a desenvolver o conceito de nanotecnologia molecular e, desde então, as investigações sobre como sintetizar e manipular os materiais em nanoescala vêm aumentando dentro das mais diversas áreas do conhecimento (BAYDA, S. et al., 2019; LOOS, 2014).

Todos os estudos desenvolvidos visando manipular e compreender as propriedades de diferentes materiais em nanoescala (1 a 100 nm) fazem parte da nanociência, pois, ao compararmos um material em escala macroscópica com as suas nanopartículas, as propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, catalíticas, químicas, reológicas, espectroscópicas, físicas em geral e biológicas mudam drasticamente, diferindo também de acordo com tamanho, formato e composição. Devido a essas mudanças, fez-se necessária uma nova área do conhecimento, focada em compreender essas novas propriedades, seus efeitos e consequências, para só então direcioná-las em prol de alguma aplicação, originando uma nanotecnologia. (BAYDA, S. et al. 2019; MARTINS, M.A. et al. 2012; YOU, H. 2016).

Embora a nanociência e nanotecnologia sejam áreas relativamente novas, há evidências que comprovam a existência de nanopartículas antes da era medieval, produzidas sem nenhum conhecimento de sua existência pelos romanos, ao unir vidro fundido e metais nobres para fabricação de utensílios, como a famosa taça de Licurgo, datada do século IV d. C apresenta um dicroísmo conforme o ângulo de iluminação, aparecendo verde quando

iluminado por fora e vermelho-púrpura quando iluminado por dentro, como mostram as imagens da Figura 1 abaixo.

Figura 1: Taça de Licurgo - século IV d.C.

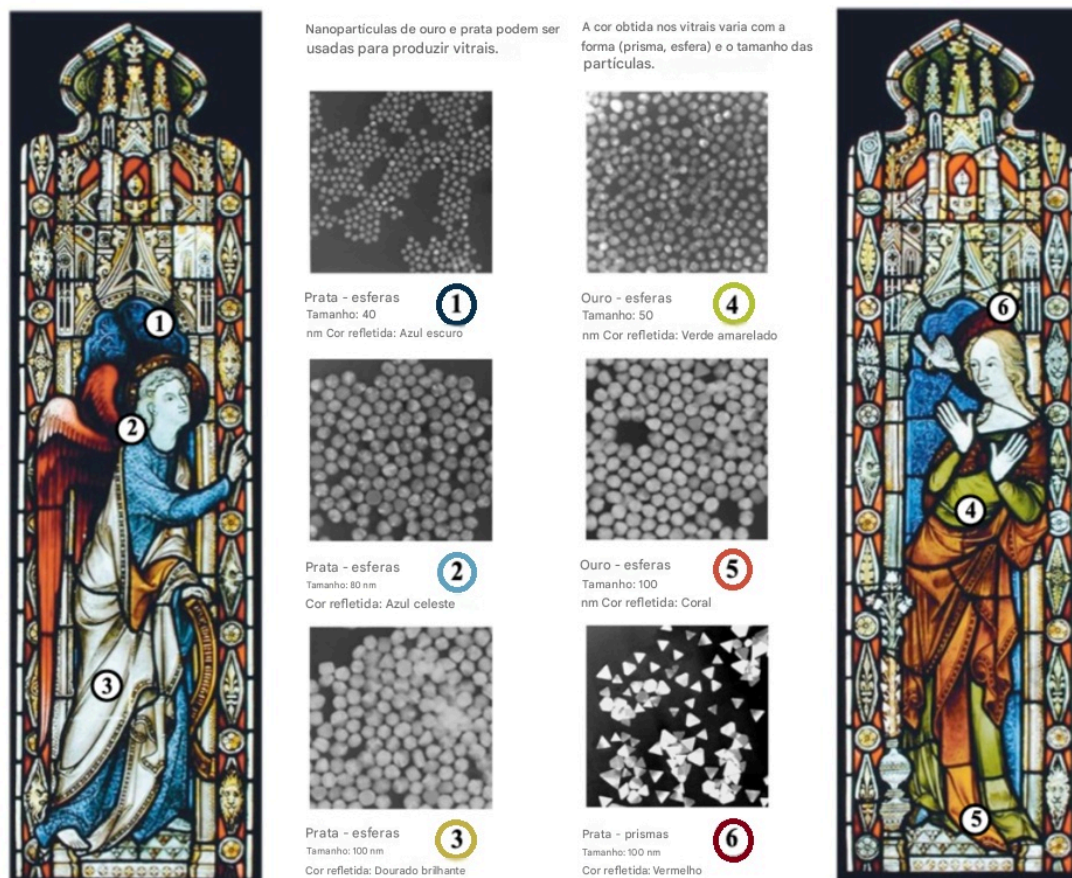


Fonte: The British Museum, The Lycurgus Cup.

O entendimento de que a presença de nanopartículas com 50–100 nm, eram as responsáveis pelo fenômeno do dicroísmo observado veio somente em 1990, após a investigação da taça utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (BARBER et al., 1990). Os cientistas identificaram que 66,2% das nanopartículas eram de prata (responsáveis pela coloração verde); 31,2% de ouro (responsável pela coloração vermelha e roxa para partículas maiores) e 2,6% de cobre, sendo assim um dos nanocompósitos mais antigos que se tem conhecimento (BINNIG et al. 1982; ENTWISTLE et al. 2013; FREESTONE et al., 2007; WAGNER et al., 2000).

Os artesãos medievais e chineses também exploraram bem a união de vidro fundido e porcelana a metais nobres, buscando obter diferentes colorações para produção de vitrais e cerâmicas, gerando, sem saber, nanopartículas dos mais variados tamanhos. Tendo como exemplo as análises apresentadas por LOOS (2014) nos vitrais observados nas fotos da Figura 2 abaixo, referentes ao final da era medieval, foi possível confirmar a presença de nanopartículas de ouro e prata de diversos tamanhos e formatos fundidas no vidro, sendo as responsáveis pelas diferentes colorações.

Figura 1.2: Nanopartículas de ouro e prata, seus tamanhos e efeitos de cores no vitral.



Fonte: adaptado de LOOS, Márcio (2014, p. 16–17).

Além da produção desconhecida de nanopartículas para artesanatos, os alquimistas, em meados do século XV, também sem conhecimento, preparavam coloides de nanopartículas de ouro para consumo, chamado mais tarde de Aurum Potable (ouro potável), pois acreditava-se que tal bebida se tratava do elixir da juventude. Com o passar do tempo, essas crenças e produções foram sendo apropriadas pela medicina (início do século XVI), devido ao potencial curativo para várias doenças que os médicos da época viam nas nanopartículas. Isso se dava ainda sem um padrão de produção e rigor científico bem definidos, com análises químicas mais gerais, sem deixar de lado o olhar místico, resultando em trabalhos como o de Nicholas Culpeper, botânico inglês. Onde, na sua produção *Treatise of aurum potable* (Tratado do ouro potável), publicado postumamente em 1656, o autor estabelece relação entre os mundos intelectual, elemental e celestial.

Contudo, Michael Faraday foi o primeiro a estudar de forma rigorosa e científica a preparação de coloides de ouro e as suas propriedades, como apresentado em seu trabalho

Experimental relations of gold (and other metals) to light, publicado em 1857 no The Royal Society. Nele, Faraday descreve a síntese que realizou por meio da redução do sal de ouro Au^{+3} , utilizando como agente redutor o fósforo e como estabilizador o dissulfeto de carbono CS_2 , e sugeriu que as interações das partículas de ouro dispersas no solvente, como a luz visível, seriam as responsáveis pela diferença observada nas colorações dos colóides (FARADAY, 1857).

Após aproximadamente 100 anos, Turkevich realizou diversos procedimentos de preparação de colóide semelhantes ao de Faraday e, como consta em seu trabalho “*A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*” de 1951, pode constatar que no colóide havia nanopartículas de diâmetro entre 7 e 3 nm, corroborando com os comentários de Faraday em sua primeira síntese publicada. E para além dessa observação, desenvolveu um trabalho detalhado, reproduzindo e analisando processos de síntese já propostos, apresentando também sua própria técnica (FARADAY, 1857; TURKEVICH, 1951; TURKEVICH, 1951).

Desde então, muitos outros processos de síntese foram propostos e caracterizados, dado o surgimento de novas técnicas e novos equipamentos; visando compreender como os formatos, tamanhos, composições e organização afetam as propriedades destes materiais, para o desenvolvimento de novas tecnologias.

1.1. MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS

A síntese de materiais nanométricos pode ser realizada mediante metodologias e técnicas que englobam abordagens físicas, químicas e biológicas, em que, a depender de parâmetros como temperatura, dispersão das espécies químicas e pH, podem-se obter diferentes tamanhos e morfologias que influenciam diretamente nas propriedades apresentadas por esse material (GULERIA et al., 2022). A depender da finalidade que se almeja dar aos nanomateriais, é necessário o controle dos tamanhos e morfologias, e as principais metodologias existentes para a síntese destes estão divididas entre duas grandes abordagens: *top-down* e *bottom-up*.

Nas técnicas *top-down* (de cima para baixo), os materiais em escala macroscópica são reduzidos a nanopartículas, principalmente por meio de: moagem mecânica, litografia, ablação ou trituração, electrospinning, erosão por laser ou plasma, ataque químico e deposição física de vapor. Essas metodologias podem ser aplicadas a uma ampla variedade de materiais,

e são mais utilizadas na indústria por serem mais fáceis e mais rápidas; porém conferem menor controle dos tamanhos e morfologia (FU et al., 2018; CHIUTÃ et al., 2017).

Já nas rotas da abordagem *bottom-up* (de baixo para cima), as nanopartículas são constituídas a partir de átomos, moléculas ou íons, que se organizam para formar estruturas nanométricas, envolvendo principalmente processos como: precipitação e redução química, síntese sol-gel, microemulsão, hidrotermal, auto-organização molecular, pirólise a laser, etc. Essas técnicas apresentam maior controle sobre o tamanho, forma e composição das nanopartículas, possibilitando criar estruturas complexas e bem definidas, porém com processos que geralmente exigem reagentes específicos e condições controladas que são mais complexas e lentas do que os da abordagem *top-down* (SINGH et al., 2020; MODAN et al., 2020).

Nesse contexto, a técnica de redução química se apresenta como uma boa opção para síntese das nanopartículas metálicas, visto a variedade e simplicidade das diferentes metodologias já empregadas para obtenção de nanomateriais com tamanho e morfologia controlados, além de permitir abordagens que minimizem impactos ambientais e biológicos (SZCZYGLEWSKA et al., 2023).

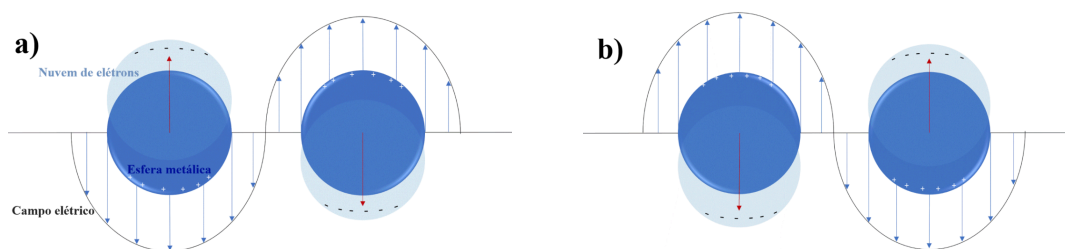
Sendo o método de Turkevich uma das técnicas mais clássicas de síntese de nanopartículas de ouro e amplamente utilizada na nanociência, baseado na redução de ácido cloroáurico (HAuCl_4) por citrato de sódio em meio aquoso, geralmente sob aquecimento. Esse processo não somente reduz os íons de ouro (Au^{3+}) a ouro metálico (Au^0), mas também atua como agente estabilizante, evitando a aglomeração das partículas formadas (TURKEVICH; 1951). O processo ocorre tipicamente em três etapas principais: nucleação, crescimento e estabilização. Inicialmente, o citrato reduz Au^{3+} a Au^0 , formando núcleos metálicos; em seguida, esses núcleos crescem por deposição de mais átomos de ouro, gerando nanopartículas esféricas de tamanhos controlados. A estabilização é assegurada pela adsorção de íons citrato na superfície das partículas, conferindo carga negativa e impedindo a agregação por meio da repulsão eletrostática (WUITHSCHICK et al., 2015; SIVARAMAN et al., 2011; GRASSESCHI et al., 2015; SCHULZ et al., 2014).

1.2. NANOPARTÍCULAS DE OURO E RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE

As nanopartículas de ouro, como já se sabe, estão presentes em criações humanas desde a antiguidade, muito antes de se cunhar o prefixo nano (n) ou o termo nanotecnologia. Atualmente, para além de alterações nos efeitos visuais devido à mudança de cores, elas vêm sendo amplamente estudadas em diversas áreas do conhecimento devido às mudanças em suas propriedades em comparação ao ouro metálico macroscópico, proporcionando uma alta versatilidade para as mais diversas aplicações. Por exemplo, o ouro, na forma volumétrica (bulk), é um metal quimicamente inerte, diamagnético, ótimo condutor, de cor amarela. Em contrapartida, suas nanopartículas são quimicamente ativas e, de acordo com o número de átomos, morfologia e tamanho, podem apresentar comportamento catalítico (muito utilizado para oxidação de metanol), semicondutividade ou magnetismo, além de sofrer alterações nas propriedades ópticas, devido ao fenômeno óptico da ressonância plasmônica de superfície do inglês *localized surface plasmon resonance* (LSPR), que, dentre um dos efeitos, altera a coloração das nanopartículas (SCHMID et al., 2003; ABDEL-FATTAH et al., 2014; DONNIO et al., 2016; GUO et al., 2023).

No presente trabalho, a propriedade apresentada pelas nanopartículas que se tem interesse de explorar é a propriedade óptica, a qual está associada ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície localizada, que se trata de uma oscilação coletiva e coerente da nuvem eletrônica do material. Ao incidir luz sobre as nanopartículas, a componente elétrica da onda interage com os elétrons da banda de valência do metal que, pelo tamanho, ficam bem distribuídos em sua superfície da nanopartícula. Este processo gera uma oscilação coerente na nuvem eletrônica do material, chamada de plásmons. Essa oscilação do campo elétrico gera um campo magnético intenso, localizado próximo da superfície do metal, que, por sua vez, causa uma diferença de potencial nas partículas metálicas, induzindo um momento de dipolo na superfície do metal e promovendo o aparecimento de um campo elétrico que tem a função de restaurar o equilíbrio das distorções das cargas (Figura 1.3). Em suma, ao incidir uma onda eletromagnética com frequência compatível com a frequência de oscilação dos elétrons da nanopartícula, amplifica-se o campo eletromagnético na superfície do metal, e esse se mostra promissor em aplicações na área de espectroscopia, sendo de interesse desse estudo a espectroscopia Raman, para o efeito de amplificação do sinal, resultando na espectroscopia Raman amplificada em superfície (EUSTIS et al., 2006; DING et al., 2014; SANTOS et al., 2016; KRAVETS et al., 2018; SOARES, 2018; HAN et al., 2021).

Figura 1.3: Representação do processo de ressonância plasmônica de superfície, em que a) e b) representam dois instantes da oscilação.



1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização, baseada na análise da interação inelástica de um feixe de luz incidente com a matéria. O princípio básico da técnica é a identificação dos deslocamentos de frequência do fóton espalhado quando comparado ao fóton incidente, pois, no momento em que a luz interage de forma inelástica com a matéria, um fônon, que se trata de um quantum de energia de vibração de uma rede cristalina, é criado ou aniquilado, resultando em uma diminuição (Stokes) ou aumento (anti-Stokes) da frequência do fóton espalhado. Essa diferença corresponde à frequência com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e pode variar de acordo com a geometria molecular, espécies químicas presentes e de como estas interagem entre si e com o ambiente (LARRUDÉ et al., 2011).

Essa técnica serve para caracterização e detecção tanto de compostos orgânicos como inorgânicos e, por sua versatilidade, acaba sendo utilizada em diversas áreas, como a da biotecnologia, clínica médica, sensores e biossensores, detecção de poluentes emergentes, e também em áreas da eletrônica. Porém, um fator que limita a eficiência do espalhamento Raman é a baixa concentração molecular, pois a reduzida seção de choques resulta em sinais Raman igualmente baixos, que se confundem com o ruído do equipamento, dificultando sua distinção e, conseqüentemente, a caracterização do material de interesse (SONG et al., 1996; FURINI et al., 2015; CAMACHO et al., 2018; KRAVETS et al., 2018; ALLAKHVERDIEV et al., 2022; BOLDT, 2022).

Para contornar essa limitação, uma alternativa é a utilização do princípio da ressonância plasmônica de superfície, para amplificar o sinal Raman que se deseja detectar. Essa técnica já é estudada e aplicada em diferentes áreas, sendo conhecida como SERS (do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) ou espectroscopia Raman amplificada em superfícies (DING et al., 2014; HAN, et al., 2021).

1.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EM SUPERFÍCIE

O espalhamento Raman amplificado em superfície foi reportado pela primeira vez por Fleischman e colaboradores em 1974. Na ocasião, após sucessivos ciclos de oxidação e redução de um eletrodo de prata rugoso, o aumento no sinal foi atribuído ao aumento da área superficial do eletrodo. Mais tarde, em 1977, de forma independente, Jeanmarie e Van Duyne, bem como Albrecht e Creighton, propuseram que o aumento na intensidade do sinal observado não era somente devido à área superficial, mas também um reflexo da ressonância plasmônica de superfície observada em nanoestruturas metálicas. O plasmon de superfície induzido pela interação com a luz gera uma intensificação no campo eletromagnético na superfície do material que, por sua vez, amplifica o sinal espalhado pela amostra adsorvida na nanopartícula. Esse fenômeno abriu espaço para consolidar o SERS como uma nova ferramenta para aplicações em química, biologia, sensoriamento e diagnóstico, devido à alta sensibilidade e seletividade, possibilitando até detectar moléculas isoladas, contornando as limitações do espalhamento Raman convencional. (SUR, 2013; DING et al., 2020; LANGARO et al., 2014; ROSTRON et al., 2016; HAN et al., 2021).

Atualmente, existem duas teorias bem aceitas que descrevem o mecanismo de amplificação do SERS: o mecanismo de aprimoramento eletromagnético e o de aprimoramento químico. O aprimoramento eletromagnético é responsável por um aumento de 10^4 a 10^8 no espalhamento Raman, que ocorre devido ao plasmon de superfície, sendo maior em regiões onde as partículas se agrupam, gerando um intenso campo eletromagnético local. Essas regiões são chamadas de *hot spots*. O mecanismo de aprimoramento químico, por sua vez, fornece aumento até a ordem 10^2 no espalhamento Raman, e acontece quando a molécula adsorve fortemente na superfície do metal, levando a mudanças em sua polarizabilidade. Além disso, a presença das nanoestruturas metálicas proporciona um aumento da seção de choque de até 15 ordens de magnitude, dependendo das configurações do sistema, o que, combinado com ambos os mecanismos, é possível se obter por SERS amplificações da ordem de até 10^{14} (NIE, et al., 1997; KNEIPP et al., 1997; SUR, 2013; DING et al., 2020; HAN, et al., 2021).

Os aspectos supracitados descrevem o processo de amplificação do espalhamento Raman por meio da técnica SERS, porém a frequência da oscilação ressonante plasmônica, na qual os elétrons de condução absorvem e espalham a radiação com maior eficiência, depende de alguns fatores: I) a natureza do metal, que envolve a constante dielétrica do metal, que facilita ou não a formação do campo elétrico na superfície conforme o feixe de luz incidente;

II) as dimensões do metal, como o tamanho, formato e distribuição espacial das nanopartículas; III) natureza do adsorvato, características da substância aderida na superfície metálica para estudo, afinidade química, quão polarizável é a molécula e quantidade de moléculas; IV) os parâmetros instrumentais: equipamento e medidas experimentais (FARIA et al., 1999; SOARES, 2018; BELL et al., 2020).

Diante do exposto e dos avanços na aplicação de nanopartículas metálicas em técnicas analíticas sensíveis como a SERS, o presente trabalho tem por objetivo produzir nanopartículas de ouro, para aplicação em sensoriamento visando detecção de moléculas que fazem parte do grupo dos poluentes orgânicos persistentes (POPs), por meio da espectroscopia Raman amplificada em superfícies.

1.5. POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Segundo a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), os POPs são substâncias químicas sintéticas usualmente presentes em pesticidas e químicos industriais, que apresentam particularidades devido às suas características físico-químicas: semivolatilidade, persistência, bioacumulação e toxicidade.

A persistência diz respeito ao tempo de meia-vida (tempo que uma matéria leva para se degradar pela metade), que nos dá a tendência de uma substância em permanecer no ambiente, resistindo à degradação biológica, química e fotolítica. Segundo a Convenção de Estocolmo, um contaminante é dito persistente se a sua meia-vida for superior a dois meses em água, seis meses em sedimento e solo e dois dias no ar. Por exemplo, endossulfan e seu metabólito, sulfato de endossulfan apresentam meia-vida que varia de 9 meses a 6 anos no solo, contribuindo para que esses pesticidas permaneçam por décadas no ambiente (MATSUMOTO et al., 2009; BUSSIAN, et al., 2015; HALSE, et al., 2015).

Ligada a isso, temos a semivolatilidade, que confere a essas moléculas orgânicas uma evaporação lenta, permanecendo suspensas tempo suficiente para serem levadas pelos ventos a longas distâncias, e condensam-se em baixas temperaturas, diretamente nas superfícies das águas ou do solo. Como consequência, estes pesticidas são encontrados em locais remotos, como indicado em muitos estudos a presença dos POP em ilhas oceânicas, principalmente nas regiões polares, como o caso do Ártico, em que se detectou em tecidos humanos e leite materno, regiões onde esse tipo de pesticida nunca foi utilizado (DAMSTRA, 2002; CIPRO et al., 2011; DIAS, 2010, 2015; COLABUONO et al., 2014).

Temos também a bioacumulação, que se trata de um fenômeno no qual uma substância química atinge uma concentração mais elevada nos tecidos de um organismo do que no meio ambiente ao redor, reflexo das características hidrofóbicas (insolubilidade da espécie química em água) e lipofílicas (afinidade química com gorduras) dessas moléculas, interferindo na eliminação corporal por meio de excreção ou biotransformação, acumulando-se em regiões do corpo que apresentam maior presença de lipídeos. A principal via de exposição para os humanos é pela dieta, seguida de absorção cutânea e por vias respiratórias, sendo passadas de um nível trófico para outro, fazendo com que o topo da cadeia alimentar esteja mais suscetível à acumulação, que nesse contexto é chamada de biomagnificação (KELLY, et al., 2001; CZUB, et al., 2004; BONDIOLI et al., 2015; SUN, et al., 2015).

Contudo, a característica que torna os poluentes dessa categoria tão preocupantes é a toxicidade. Os POPs são agentes tóxicos e podem acarretar sérios problemas ambientais e à saúde, diminuição do sistema imunológico e reprodutivo, teratogenia (má formação fetal), estando associados a diversos tipos de câncer: mama, próstata, hepático (fígado), pâncreas e tantos outros, além do aumento na suscetibilidade de adquirir doenças que diminuem a capacidade neurológica quando ocorre exposição em fases sensíveis do desenvolvimento, como na gestação e infância (MINEIRO et al., 2015; BONDIOLI et al., 2015; ARREBOLA, et al., 2016; LIM, et al., 2015 e 2017; ENNOUR-IDRISSI, et al., 2019; HANSEN, et al., 2019; BANSAL et al., 2020 e 2021; PARK, et al., 2021; PORTA, et al. 2022).

Essas características formam os critérios necessários para um poluente ser classificado como persistente, conforme as definições da Convenção de Estocolmo, sendo um tratado internacional que visa proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos nocivos dos POPs, dividindo-os em três grupos (os proibidos, que precisam ser eliminados; os de usos restritos; e os que são produzidos não intencionalmente), visando controlar produções, estoques, resíduos e, áreas contaminadas, além de definir as medidas a serem tomadas acerca de cada grupo, tendo como objetivo final a eliminação de todos os POPs (UNEP, 2025). A Convenção foi adotada em 2001, e entrou em vigor no país em 2004, porém ainda existem muitos obstáculos a serem transpostos para tornar isso realidade, como as limitações técnicas e financeiras para monitorar e eliminar essas substâncias, principalmente nos países em desenvolvimento, pois a substituição dos compostos por novos que não sejam nocivos exige laboratórios, investimentos e mudanças industriais, além da cooperação internacional, para o fim do comércio ilegal, o qual também atrasa os avanços (WEBER, et al., 2011 e 2008; NNOROM et al., 2008).

O Brasil lidera o consumo mundial de agrotóxicos e, diante do crescimento populacional e da crescente demanda da indústria de alimentos, o uso de pesticidas tem avançado no país. Um estudo publicado pela EMBRAPA em 2021 analisou a evolução da área agrícola e do uso de agrotóxicos pelo período de 40 anos, e os resultados mostraram que a área agrícola cresceu cerca de 78%, enquanto o consumo anual de agrotóxicos aumentou 700%. Esse aumento desproporcional gera grande preocupação, visto que grandes áreas territoriais do país estão destinadas ao cultivo de milho, soja e cana-de-açúcar, aumentando o potencial de contaminação ambiental e alimentar por pesticidas devido à presença dos POPs (EMBRAPA, 2021).

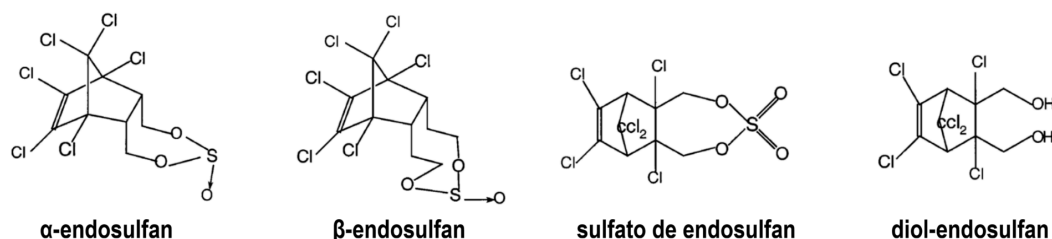
Consoante a isso, o relatório dos ciclos 2018-2019 e 2022 do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) indicou que 1 em cada 4 alimentos de origem vegetal apresentou níveis de substâncias liberadas acima do nível máximo permitido e/ou compostos proibidos, como o endosulfan, que foi detectado em três culturas, as quais não possuem autorização de uso: batata, tomate e cenoura (ANVISA, 2023).

A partir dessas considerações, o endosulfan e seu metabólito, sulfato de endosulfan, que foram incluídos na lista de compostos proibidos da Convenção em 2011, e tiveram sua comercialização proibida no Brasil a partir de 2013, principalmente devido à alta persistência no solo e toxicidade, foram escolhidos como analitos no presente trabalho, pois ainda há evidências de seu uso recente (CHEN, et al., 2020; GIRONES, et al., 2020; CARVALHO, et al., 2009).

1.5.1. ENDOSULFAN

O endosulfan é um pesticida organoclorado altamente hidrofóbico ($\log P > 4$) que possui dois isômeros, α e β que formam, pela oxidação e hidrólise no ambiente e/ou organismos, o sulfato de endosulfan e o endosulfan diol, cujas estruturas químicas estão representadas na figura 1.4. (HALSE et al., 2015; PubChem, 2026)

Figura 1.4: Estrutura química dos isômeros do endosulfan: α e β endosulfan e seus metabólitos sulfato de endosulfan e diol-endossulfan.



Fonte: Adaptado de RAMESH, et al., 2002.

A persistência dos isômeros do endosulfan no solo pode chegar a três anos, e em água pode ir até oito meses, sendo o α -endosulfan o isômero mais predominante no ambiente por sua estabilidade. Dos metabólitos, o diol endosulfan apresenta uma persistência três vezes menor do que os pesticidas de origem, enquanto o sulfato endosulfan persiste no solo de nove meses a seis anos, sendo mais persistente do que seus precursores e igualmente tóxico. (ABRASCO, 2017; SHARMA et al., 2014; SUTHERLAND et al., 2002 e 2024; NAQVI et al., 1993; GUPTA et al., 1979).

Considerando essa combinação de persistência e toxicidade, que justifica o banimento desses pesticidas pela Convenção de Estocolmo, faz-se então necessário detectá-los até níveis de baixas concentrações. Sendo a espectroscopia Raman uma técnica rápida, versátil e com boa seletividade, o objetivo do presente estudo é desenvolver, por meio da nanotecnologia, meios para a detecção do α -endosulfan (AE) e sulfato de endosulfan (SE) através da espectroscopia Raman.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O propósito central deste projeto de pesquisa de mestrado foi desenvolver nanopartículas metálicas funcionalizadas com composto anfifílico, com ênfase na detecção do poluente orgânico persistente α -Endosulfan e seu metabólito Sulfato de Endosulfan, que apresentam comportamento lipofílico. A abordagem baseou-se na aplicação da Espectroscopia de Raman Amplificado em Superfícies (SERS), proporcionando uma ferramenta para a identificação precisa de POPs, contribuindo assim para a compreensão mais aprofundada e eficiente do impacto desses poluentes no meio ambiente.

reforçam a interação entre os POPs com as nanopartículas de ouro funcionalizadas, consistente com as regras de seleção.

Na regra de seleção, a amplificação pode ocorrer por mudança na orientação dos modos vibracionais da molécula, que, ao ser adsorvida ou aproximada da superfície das nanopartículas, pode sofrer alterações na simetria, resultando em vibrações que agora se distinguem, como se observa para o alfa-endossulfan, ou intensificando o sinal por meio de mais vibrações correspondentes, orientação favorável em relação à superfície da nanopartícula, estando relacionada também ao acoplamento em regiões com *hotspots*. Concomitantemente a isso, para nenhum dos analitos, observaram-se bandas ou picos adicionais além do sinal dos solventes, nem deslocamentos substanciais, sugerindo que o DDT facilita a proximidade molécula-nanopartícula e a amplificação do sinal por meio da interação física, ou seja, o mecanismo de amplificação é o eletromagnético (HAN, et al., 2021; DING et al., 2020; KUBACKOVA et al., 2015; NIE, et al., 1997; KNEIPP et al., 1997).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia de síntese de nanopartículas proposta por Turkevich demonstrou uma eficiência notável na obtenção de nanopartículas de ouro com diâmetro médio de 17 nm, morfologia esférica e carga superficial negativa. Esta carga é atribuída ao citrato de sódio adsorvido na superfície do material, o qual atua como um redutor e garante a estabilidade das nanopartículas por um período de até 30 dias. Os testes de detecção na presença das AuNPs demonstraram a necessidade de modificar a superfície, em virtude da ausência de interação físico-química com os analitos.

A funcionalização com dodecanotiol promoveu a formação de conjuntos homogêneos de nanopartículas em *clusters* de aproximadamente 80 nm, que são favoráveis ao aprimoramento do sinal SERS por meio do acoplamento eletromagnético interpartículas. Embora o protocolo tenha se destacado por sua facilidade e forte estabilização dos clusters por impedimento estérico, a presença da água como solvente ainda não foi favorável à detecção.

Ao dispersar o coloide em metanol, os clusters formados reduziram seu diâmetro para aproximadamente 58 nm, aumentando a homogeneidade e mantendo a formação de interesse. Caracterizações de DLS na presença dos pesticidas indicaram interação entre analito e nanopartículas pelo aumento expressivo no diâmetro, confirmada pela detecção SERS clara tanto do α -endossulfan (AE) quanto do sulfato de endossulfan (ES).

Os espectros resultantes de ambos os POPs exibiram alterações seletivas na intensidade relativa dos analitos ao compará-los com o Raman correspondente, sendo a mais significativa em 374 cm^{-1} , em que se observou a divisão da banda em dois para o AE e, um aumento considerável na intensidade para SE. Também foi possível identificar as bandas de estiramento S=O observadas em $989\text{--}1001$ e 1200 cm^{-1} , que diferenciam o metabólito de seu composto precursor. Esses resultados fornecem novas referências espectroscópicas Raman e SERS para o sulfato de endosulfan e demonstram o potencial de sistemas plasmônicos funcionalizados para futuras aplicações na detecção e monitoramento ambiental de poluentes orgânicos persistentes, atingindo o principal objetivo desse estudo, destacando o papel crítico da engenharia interfacial para a análise SERS de compostos organoclorados hidrofóbicos.

6. REFERÊNCIAS

- ABDEL-FATTAH, Tarek M.; WIXTROM, Alex. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 3, n. 4, p. M18, 2014
- ABRASCO. DOSSIÊ ABRASCO. Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Parte 2 - Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade. Saúde, ambiente e sustentabilidade. 2017
- ALZOUBI, F. Y. et al. Synthesis and characterization of colloidal gold nanoparticles controlled by the pH and ionic strength. *Chinese Journal of Physics*, v. 53, n. 5, p. 100801-1-100801-9, 2015.
- ANVISA (Brasil). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA: Relatório dos resultados das análises de amostras monitoradas nos ciclos 2018-2019 e 2022. Brasília: Anvisa, 2023.
- ALLAKHVERDIEV, E.S; KHABATOVA, V; KOSSALBAYEV, B.D; et al. Raman Spectroscopy and Its Modifications Applied to Biological and Medical Research. *Cells*. 2022;11(3):386. doi:10.3390/cells11030386
- ANDREW, Jennifer S.; RINALDI, Carlos; MEFFORD, O. Thompson. Synthesis and surface functionalization of ferrite nanoparticles. In: *Nanomagnetic Actuation in Biomedicine*. CRC Press, 2018. p. 9-40.
- ARREBOLA, J. P. et al. Associations of persistent organic pollutants in serum and adipose tissue with breast cancer prognostic markers. *Science of the Total Environment*, v. 566, p. 41-49, 2016.
- ASHRAF, Muhammad Aqeel. Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 5, p. 4223-4227, 2017.
- BANSAL, O. P. Accumulation of potentially toxic metals and pesticides in fish other seafood

and their impact on human. *International Journal of Recent Scientific Research*, v. 12, n. 8, p. 42848-42868, 2021.

BARBER, David J.; FREESTONE, Ian C. An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*, v. 32, n. 1, p. 33-45, 1990.

BAYDA, Samer et al. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, v. 25, n. 1, p. 112, 2019.

BEG, Maidul et al. Elucidating the interaction of *Spathodea campanulata* leaf extracts mediated potential bactericidal gold nanoparticles with human serum albumin: Spectroscopic analysis. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 2019.

BELL, S.E.J; et al. Towards reliable and quantitative surface-enhanced Raman scattering (SERS): From key parameters to good analytical practice. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 59, n. 14, p. 5454-5462, 2020.

BOLDT, K. Raman spectroscopy of colloidal semiconductor nanocrystals. *Nano Futures*. 2022;6(1):012003. doi:10.1088/2399-1984/ac4e77

BONDIOLI, C.H.S; et al. XXVIII. POPs e Isótopos. Instituto oceanografico, USP 2015.

BONDY, Amy L. et al. Isoprene-derived organosulfates: Vibrational mode analysis by Raman spectroscopy, acidity-dependent spectral modes, and observation in individual atmospheric particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 122, n. 1, p. 303-315, 2018.

BREZESTEAN, I. A. et al. Silver nanoparticle films obtained by convective self-assembly for surface-enhanced Raman spectroscopy analyses of the pesticides thiabendazole and endosulfan. *Frontiers in Chemistry*, v. 10, p. 915337, 2022.

BRINSON, B.E. et al. Nanoshells made easy: improving Au layer growth on nanoparticle surfaces. *Langmuir*, v. 24, n. 24, p. 14166-14171, 2008.

BUSSIAN, Bernd M. et al. Persistent endosulfan sulfate is found with highest abundance among endosulfan I, II, and sulfate in German forest soils. *Environmental pollution*, v. 206, p. 661-666, 2015.

BUZGAR, Nicolae; BUZATU, Andrei; SANISLAV, Ioan Vasile. The Raman study on certain sulfates. *An. Stiint. U. Al. I-Mat*, v. 55, n. 1, p. 5-23, 2009.

CABASSI, Franco; CASU, Benito; PERLIN, Arthur S. Infrared absorption and Raman scattering of sulfate groups of heparin and related glycosaminoglycans in aqueous solution. *Carbohydrate Research*, v. 63, p. 1-11, 1978.

CAMACHO, S. A; SOBRAL, R.G, AOKI, P.H.B; CONSTANTINO, C.J.L; BROLO, A.G. Zika Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Scattering Nanoprobes. *ACS Sensors*. 2018;3(3):587-594. doi:10.1021/acssensors.7b00639

CARVALHO, L. M. R. Exposição a agrotóxicos e o câncer de mama no município de Petrópolis. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro 2021.

CARVALHO, P. N. et al. Organochlorine pesticides levels in Portuguese coastal areas.

Chemosphere, v. 75, n. 5, p. 595-600, 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).

CHEN, Kai et al. Organochlorine pesticides in sediment of Zhang River estuary mangrove national natural reserve: The implication of its source change in China's mangroves. Sustainability, v. 12, n. 7, p. 3016, 2020.

CHEN, Yen Yu; CHANG, Ying Ju. Application of ATR-FTIR spectroscopy for the identification of chemical functional groups in kerogens and fossil resins. In: EGU General Assembly Conference Abstracts. p. 9981. 2020.

CHOWDHURY, Mustafa H. et al. Detection of differences in oligonucleotide-influenced aggregation of colloidal gold nanoparticles using absorption spectroscopy. Journal of Biomedical Optics, v. 9, n. 6, p. 1347-1357, 2004.

CIPRO, C. V. Z. Poluentes orgânicos e isótopos estáveis no ecossistema da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida. Tese de doutorado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, p.225, 2011.

COLABUONO, F. I.; BARQUETE, V.; TANIGUSHI, S.; Ryan, P. G.; MONTONE, R. C. Stable isotopes of carbon and nitrogen in the study of organochlorine contaminants in albatrosses and petrels. Marine Pollution Bulletin, v.83, n.1, p.241-247, 2014.

CZUB, Gertje; MCLACHLAN, Michael S. A food chain model to predict the levels of lipophilic organic contaminants in humans. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 23, n. 10, p. 2356-2366, 2004.

DAMSTRA, Terri. Potential effects of certain persistent organic pollutants and endocrine disrupting chemicals on the health of children. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, v. 40, n. 4, p. 457-465, 2002.

DIAS, P. S. Poluentes orgânicos persistentes na biota marinha do Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, p. 79, 2010.

DILESEIGRES, Angeline S.; PRADO, Yoann; PLUCHERY, Olivier. How to use localized surface plasmon for monitoring the adsorption of thiol molecules on gold nanoparticles?. Nanomaterials, v. 12, n. 2, p. 292, 2022.

DING, S-Y; et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: General Introduction, In Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation, 2020

DONNIO, B.; GALLANI, J. L.; RASTEI, M. V. Characterization of Magnetism in Gold Nanoparticles. In: Magnetic Characterization Techniques for Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. p. 191-207.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Agrotóxicos no Brasil. 2021.

ENNOUR-IDRISSI, Kaoutar; AYOTTE, Pierre; DIORIO, Caroline. Persistent organic pollutants and breast cancer: a systematic review and critical appraisal of the literature.

Cancers, v. 11, n. 8, p. 1063, 2019.

ENTWISTLE, Chris; JAMES, Liz. New Light on Old Glass: Recent Research on Byzantine Mosaics and Glass. [""], 2013.

ERSHOV, Boris G. et al. Adsorption of ozone and plasmonic properties of gold hydrosol: the effect of the nanoparticle size. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 28, p. 18431-18436, 2015.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M.A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical society reviews*, v. 35, n. 3, p. 209-217, 2006.

FARADAY, Michael. X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, n. 147, p. 145-181, 1857.

FARIA, D.L.A; TEMPERINI, M.L.A; SALA, O. Revisão: Vinte anos de efeito SERS. *Química Nova*, v. 22, p. 541-552, 1999.

FREESTONE, Ian et al. The Lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold bulletin*, v. 40, p. 270-277, 2007.

FURINI, L. N; CONSTANTINO, C.J.L; SANCHEZ, C.S, OTERO, J.C; LÓPEZ, T. I. Adsorption of carbendazim pesticide on plasmonic nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016;465:183-189. doi:10.1016/j.jcis.2015.11.045

FU, Xinxin et al. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, v. 132, p. 169-187, 2018.

GATHANIA, Arvind K. et al. Synthesis and characterization of dodecanethiol-stabilized gold nanoparticles. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, v. 52, n. 2, p. 93-100, 2015.

GIRONES, Lautaro et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of residual organochlorine pesticides (OCPs) in South American marine environments. *Current environmental health reports*, v. 7, n. 2, p. 147-160, 2020.

GHOSH, S. K. PAL, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 11, p. 4797-4862, 2007.

GHIUTA, I.; CRISTEA, D.; MUNTEANU, D. Synthesis methods of metallic nanoparticles-an overview. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series I-Engineering Sciences*, p. 133-140, 2017.

GORJI, Tahereh B.; RANJBAR, A. A. A review on optical properties and application of nanofluids in direct absorption solar collectors (DASCs). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 10-32, 2017.

GRASSESCI, Daniel et al. Unraveling the nature of Turkevich gold nanoparticles: the

unexpected role of the dicarboxyketone species. RSC Advances, v. 5, n. 8, p. 5716-5724, 2015.

GUERRINI, L. et al. Functionalization of Ag nanoparticles with the bis-acridinium lucigenin as a chemical assembler in the detection of persistent organic pollutants by surface-enhanced Raman scattering. Analytica Chimica Acta, v. 624, n. 2, p. 286-293, 2008.

GUO, H. et al. Gold catalysis outside nanoscale: Bulk gold catalyzes the aerobic oxidation of π -activated alcohols. ChemCatChem, v. 3, n. 12, p. 1872-1875, 2011.

GUO, J. et al. Gold nanoparticles enlighten the future of cancer theranostics. International journal of nanomedicine, p. 6131-6152, 2017.

GUO, X. et al. Micro-Raman and FTIR spectroscopic observation on the phase transitions of MnSO_4 droplets and ionic interactions between Mn^{2+} and SO_4^{2-} . The Journal of Physical Chemistry A, v. 114, n. 23, p. 6480-6486, 2010.

GUPTA, P. K.; GUPTA, R. C. Pharmacology, toxicology, and degradation of endosulfan. A review. Toxicology, v. 13, p. 115-130, 1979.

HALSE, Anne Karine, et al. Endosulfan, pentachlorobenzene and short-chain chlorinated paraffins in background soils from Western Europe. Environmental Pollution, v. 196, p. 21-28, 2015.

HAN, S. W.; KIM, Y.; KIM, K. Dodecanethiol-derivatized Au/Ag bimetallic nanoparticles: TEM, UV/VIS, XPS, and FTIR analysis. Journal of Colloid and Interface Science, v. 208, n. 1, p. 272-278, 1998.

HAN, X.X., R. R. S., HAYNES, C.L. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy. Nat Rev Methods Primers 1, 87, 2021

HANSEN, KE Aa et al. A mixture of persistent organic pollutants (POPs) and azoxymethane (AOM) show potential synergistic effects on intestinal tumorigenesis in the A/J Min/+ mouse model. Chemosphere, v. 214, p. 534-542, 2019.

HERNÁNDEZ-CASTILLO, M. I. et al. Surface-enhanced Raman scattering of the adsorption of pesticide endosulfan on gold nanoparticles. Journal of Environmental Science and Health, Part B, v. 50, n. 8, p. 584-589, 2015.

HONG, SEONGMIN; L.X. Optimal size of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy under different conditions. Journal of Nanomaterials, v. 2013, n. 1, p. 790323, 2013.

JAHN, S; SCHMIDT, C. Speciation in aqueous MgSO_4 fluids at high pressures and high temperatures from ab initio molecular dynamics and Raman spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, v. 114, n. 47, p. 15565-15572, 2010.

JENNINGS, S. G.; PINNICK, R. G.; AUVERMANN, H. J. Effects of particulate complex refractive index and particle size distribution variations on atmospheric extinction and absorption for visible through middle IR wavelengths. Applied optics, v. 17, n. 24, p. 3922-3929, 1978.

KARIMI, S.; MOSHAI, A.; NIKKHAH, M. Controlled synthesis of colloidal monodisperse gold nanoparticles in a wide range of sizes; investigating the effect of reducing agent. *Materials Research Express*, v. 6, n. 11, p. 1150f2, 2019.

KECILI, R.; HUSSAIN, C. M. Mechanism of adsorption on nanomaterials. In: *Nanomaterials in chromatography*. Elsevier, 2018. p. 89-115. doi 10.1039/9781782623625-00090.

KELLY, Barry C.; GOBAS, Frank APC. Bioaccumulation of persistent organic pollutants in lichen–lichen–caribou–wolf food chains of Canada's central and western Arctic. *Environmental science & technology*, v. 35, n. 2, p. 325-334, 2001.

KHAN, Siddique J. et al. Self-assembly of ligated gold nanoparticles: phenomenological modeling and computer simulations. *Langmuir*, v. 25, n. 24, p. 13861-13868, 2009

KIMLING, Judith et al. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 32, p. 15700-15707, 2006.

KHLEBTSOV, Boris N.; KHLEBTSOV, Nikolai G. On the measurement of gold nanoparticle sizes by the dynamic light scattering method. *Colloid Journal*, v. 73, n. 1, p. 118-127, 2011.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Raman microscopy study of basic aluminum sulfate. *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 4199-4202, 1999.

KNEIPP, Katrin et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Physical review letters*, v. 78, n. 9, p. 1667, 1997.

KRAVETS, VASYL G. et al. Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications. *Chemical reviews*, v. 118, n. 12, p. 5912-5951, 2018.

KUBACKOVA, Jana et al. Sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection of organochlorine pesticides by alkyl dithiol-functionalized metal nanoparticles-induced plasmonic hot spots. *Analytical chemistry*, v. 87, n. 1, p. 663-669, 2015.

LANGARO, A. P.; MICHELUTTI, K. B.; NOBRAGA, M.A.S. SERS: Conceitos Básicos E Aplicações Em Sistemas Biológicos. *ANAIS DO ENIC*, n. 6, 2014.

LARRUDÉ, D. R. G.; JUNIOR, F. L. F. Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas. *PUC-Rio*, 2011. p 50.

LEITERER, C.; et al. Fast self-assembly of a silver nanoparticle monolayer in a hydrophobic environment and its application as SERS substrate. *Journal of Nanoparticle Research*. 2014;16(9):2467. doi:10.1007/s11051-014-2467-2

LEONG, Sim Siong et al. Dynamic light scattering: effective sizing technique for characterization of magnetic nanoparticles. In: *Handbook of materials characterization*. Cham: Springer International Publishing, p. 77-111. 2018.

LEOPOLD, N; LENDL, B. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(24):5723-5727. doi:10.1021/jp027460u

LEVIN, C.S.; et al. Interactions of Ibuprofen with Hybrid Lipid Bilayers Probed by

Complementary Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112(45):14168-14175. doi:10.1021/jp804374e

LIM, Jung-eun et al. Body concentrations of persistent organic pollutants and prostate cancer: a meta-analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 15, p. 11275-11284, 2015.

LIM, Jung-eun et al. Serum persistent organic pollutants (POPs) and prostate cancer risk: A case-cohort study. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 220, n. 5, p. 849-856, 2017.

LOOS, Marcio. Carbon nanotube reinforced composites: CNT *Polymer Science and Technology*. Elsevier, Capítulo 1- 2014; doi: 0.1016/B978-1-4557-3195-4.00001-1.

MALM, Alexander V.; CORBETT, Jason CW. Improved dynamic light scattering using an adaptive and statistically driven time-resolved treatment of correlation data. *Scientific reports*, v. 9, n. 1, p. 13519, 2019.

MANCINI, Giulia Fulvia et al. Order/disorder dynamics in a dodecanethiol-capped gold nanoparticles supracrystal by small-angle ultrafast electron diffraction. *Nano letters*, v. 16, n. 4, p. 2705-2713, 2016.

MANNA, Abhijit, et al. Synthesis of gold nanoparticles in a Winsor II type microemulsion and their characterization. *Journal of colloid and interface science*, v. 256, n. 2, p. 297-303, 2002.

MATSUMOTO, E.; et al. Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and endrin, and their occurrence in the environment. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 84, p. 205-216, 2009.

MARTINS, Manuel A.; TRINDADE, Tito. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Química nova*, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

MINIERO, R; IAMICELI, A.L.; FELIPE, E. Persistent Organic Pollutants. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier; 2015. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.09496-3

MODAN, Ecaterina Magdalena; PLĂIAȘU, Adriana Gabriela. Advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials. *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, v. 43, n. 1, p. 53-60, 2020.

MORIZET, Yann et al. A Raman calibration for the quantification of SO_4^{2-} groups dissolved in silicate glasses: Application to natural melt inclusions. *American Mineralogist*, v. 102, n. 10, p. 2065-2076, 2017.

MÜLLER, Detlef; WANDINGER, Ulla; ANSMANN, Albert. Microphysical particle parameters from extinction and backscatter lidar data by inversion with regularization: theory. *Applied Optics*, v. 38, n. 12, p. 2346-2357, 1999.

NAQVI, Syed M.; VAISHNAVI, Chetana. Bioaccumulative potential and toxicity of endosulfan insecticide to non-target animals. *Comparative Biochemistry and Physiology Part*

C: Comparative Pharmacology, v. 105, n. 3, p. 347-361, 1993.

NGUMBI, Paul K.; et al. Determination of gold nanoparticles sizes via surface plasmon resonance. IOSR J. Appl. Chem, v. 11, n. 7, p. 25-29, 2018.

NGUMBI, Paul K. et al. Multiple plasmon resonances in small-sized citrate reduced gold nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, v. 233, p. 263-266, 2019.

NIE, Shuming; EMORY, Steven R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. science, v. 275, n. 5303, p. 1102-1106, 1997.

NING, Chuan-Gang et al. Probing the electronic structure and chemical bonding of the “staple” motifs of thiolate gold nanoparticles: Au (SCH₃)₂⁻ and Au₂ (SCH₃)₃⁻. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 26, p. 9323-9329, 2012.

NNOROM, Innocent C.; OSIBANJO, Oladele. Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations and their poor applications in the developing countries. Resources, conservation and recycling, v. 52, n. 6, p. 843-858, 2008.

OLDENBURG, S.J.; AVERITT, R.D.; WESTCOTT, S.L.; HALAS, N.J. Nanoengineering of optical resonances. Chemical Physics Letters. 1998;288(2-4):243-247. doi:10.1016/S0009-2614(98)00277-2

OLIVEIRA, M.M.; UGARTE D; ZANCHET, D; ZARBIN, A.J.G. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science. 2005;292(2):429-435. doi:10.1016/j.jcis.2005.05.068

PARK, Eun Young et al. Serum concentrations of persistent organic pollutants and colorectal cancer risk: A case-cohort study within Korean National Cancer Center Community (KNCCC) cohort. Chemosphere, v. 271, p. 129596, 2021.

PÉREZ-REBOLLEDO, Anayive et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ouro Biocompatíveis. In: Anais 65º Congresso Anual ABM. 2010. p. 1516-392.

PALOMBA, S.; NOVOTNY, L.; PALMER, R. E. Blue-shifted plasmon resonance of individual size-selected gold nanoparticles. Optics Communications, v. 281, n. 3, p. 480-483, 2008.

PATTERSON, Hubert Sutton; GRAY, R. Whytlaw. The scattering of light by the individual particles in smokes. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 113, n. 764, p. 312-322, 1926.

PETROSKI, Janet; CHOU, Mei; CREUTZ, Carol. The coordination chemistry of gold surfaces: Formation and far-infrared spectra of alkanethiolate-capped gold nanoparticles. Journal of Organometallic Chemistry, v. 694, n. 7-8, p. 1138-1143, 2009.

PORTA, Miquel et al. Plasma concentrations of persistent organic pollutants and pancreatic cancer risk. International journal of epidemiology, v. 51, n. 2, p. 479-490, 2022.

PubChem - National Center for Biotechnology Information (NCBI). Endosulfan [Internet]. [cited 2026 May 9]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Endosulfan>

RAMESH, Atmakuru; RAVI, Perumal Elumalai. A rapid and sensitive analytical method for the quantification of residues of endosulfan in blood. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 4, n. 2, p. 190-193, 2002.

RAMÍREZ-ELÍAS, M. A. et al. Dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) and endosulfan in sediments of Sabancuy Lagoon, Campeche, Mexico. *Open Journal of Ecology*, v. 6, n. 1, p. 22-31, 2016.

RAYLEIGH, Lord. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 47, n. 287, p. 375-384, 1899.

RITTER, L; SOLOMON, K. R; FORGET, J. *Persistent Organic Pollutants. A review of selected POPs. The International Programme on Chemical Safety (IPCS)*, WHO, 1997.

ROSTRON, P; GABER, S; GABER, D. Raman spectroscopy, review. **laser**, v. 21, p. 24, 2016.

SANTOS, J. F. L. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química nova*, v. 39, p. 1098-1111, 2016.

SANTHOSH, Poornima Budime et al. Effects of hydrophobic gold nanoparticles on structure and fluidity of SOPC lipid membranes. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 12, p. 10226, 2023.

SCHMID, Günter; CORAIN, Benedetto. Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2003, n. 17, p. 3081-3098, 2003.

SHARMA, Brij Mohan et al. Environment and human exposure to persistent organic pollutants (POPs) in India: A systematic review of recent and historical data. *Environment international*, v. 66, p. 48-64, 2014.

SHI, Wei; LU, Wensheng; JIANG, Long. Fabrication of Amphiphilic Gold Nanoparticles of Well-Defined Size, High Concentration and Robust Colloidal Stability. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n. 10, p. 5764-5769, 2009.

SIDDIQUE, Iqtiaar Md. Exploring functional groups and molecular structures: a comprehensive analysis using FTIR spectroscopy. *development*, v. 1, n. 2, 2024.

SILVA, A.A. Síntese e estabilização de nanopartículas de ouro para fins biotecnológicos e cosméticos. 2016.

SINGH, Jitendra Pal et al. Bottom-up and top-down approaches for MgO. *Sonochemical Reactions*, v. 58, p. 15-33, 2020.

SIPOS, Pal et al. Raman spectroscopic study of ion pairing of alkali metal ions with carbonate and sulfate in aqueous solutions. *Australian Journal of Chemistry*, v. 53, n. 10, p. 887-890, 2000.

SIVARAMAN, Sankar Kalidas; KUMAR, Sanjeev; SANTHANAM, Venugopal. Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method–The role of chloroauric acid. *Journal of colloid and Interface Science*, v. 361, n. 2, p. 543-547, 2011.

SOARES, F. L. F. Espectroscopia Raman amplificada por superfície associada à cromatografia em camada delgada para análise de amostras alimentícias. 2018.

SONG, Y. B. et al. Measurements of Molecular Densities in Low Pressure Discharge Plasmas Using Laser Raman Scattering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 5509. 1996

SPINDLER, C.; RIZIQ, A. Abo; RUDICH, Yinon. Retrieval of aerosol complex refractive index by combining cavity ring down aerosol spectrometer measurements with full size distribution information. *Aerosol science and technology*, v. 41, n. 11, p. 1011-1017, 2007.

STIOLICA, Adina Turcu et al. Optimization of gold nanoparticles synthesis using design of experiments technique. *Rev. Chim.*, v. 68, p. 1518-1523, 2017.

STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968; 26(1):62-69. doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5

SUN, Yu-Xin et al. Bioaccumulation and biomagnification of halogenated organic pollutants in mangrove biota from the Pearl River Estuary, South China. *Marine pollution bulletin*, v. 99, n. 1-2, p. 150-156, 2015.

SUR, U. K. “Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy: a versatile spectroscopic and analytical technique used in nanoscience and nanotechnology,” *Advances in nano research*, vol. 1, no. 2, pp. 111–124, Jun. 2013

SUTHERLAND, T. D. et al. Enrichment of a microbial culture capable of degrading endosulphate, the toxic metabolite of endosulfan. *Journal of applied microbiology*, v. 92, n. 3, p. 541-548, 2002.

SUTHERLAND, T. D. et al. Toxicity and residues of endosulfan isomers. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, p. 99-113, 2004.

SZCZYGLEWSKA, Paulina; FELICZAK-GUZIŁ, Agnieszka; NOWAK, Izabela. Nanotechnology–general aspects: A chemical reduction approach to the synthesis of nanoparticles. *Molecules*, v. 28, n. 13, p. 4932, 2023.

TIAN, Huihui; LI, Hongbian; FANG, Ying. Binary thiol-capped gold nanoparticle monolayer films for quantitative surface-enhanced Raman scattering analysis. *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, n. 17, p. 16207-16213, 2019.

TODERAS, F. et al. Tuning the plasmon resonances of gold nanoparticles by controlling their size and shape. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 10, n. 9, p. 2282-2284, 2008.

TURKEVICH, John. Colloidal gold. Part II: colour, coagulation, adhesion, alloying and catalytic properties. *Gold bulletin*, v. 18, n. 4, p. 125-131, 1985.

TURKEVICH, J; STEVENSON, P.C; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. Discussions of the Faraday Society. v. 11, p. 55-75, 1951. doi:10.1039/df9511100055

U. N. E. P. CHEMICALS; et al. Regionally based assessment of persistent toxic substances. (2025).

VERMA, Harihar Nath; SINGH, Praveen; CHAVAN, R. M. Gold nanoparticle: synthesis and characterization. Veterinary world, v. 7, n. 2, p. 72, 2014.

WAGNER, Friedrich E. et al. Before striking gold in gold-ruby glass. Nature, v. 407, n. 6805, p. 691-692, 2000.

WAN, Ye et al. Raman spectroscopic observations of the ion association between Mg^{2+} and SO_4^{2-} in $MgSO_4$ -saturated droplets at temperatures of $\leq 380^\circ C$. The Journal of Physical Chemistry A, v. 119, n. 34, p. 9027-9036, 2015.

WANG, Wenjie et al. Zeta-potential data reliability of gold nanoparticle biomolecular conjugates and its application in sensitive quantification of surface absorbed protein. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 148, p. 541-548, 2016.

WEBER, J. et al. Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. Science of the Total Environment, v. 408, n. 15, p. 2966-2984, 2010.

WEBER, R. et al. Dioxin-and POP-contaminated sites—contemporary and future relevance and challenges: overview on background, aims and scope of the series. Environmental Science and Pollution Research, v. 15, n. 5, p. 363-393, 2008.

WEBER, R. et al. Persistent organic pollutants and landfills-a review of past experiences and future challenges. Waste Management & Research, v. 29, n. 1, p. 107-121, 2011.

XIAO, Hai-bo et al. Self-assembled film of gold nanoparticles at a air/water interface used as a SERS substrate to detect melamine. Spectroscopy and Spectral Analysis, v. 32, n. 8, p. 2147-2151, 2012.

YOU, H; FANG, J. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. Nano Today, v. 11, n. 2, p. 145-167, 2016.

ZHANG, Qin et al. A new SERS substrate of self-assembled monolayer film of gold nanoparticles on silicon wafer for the rapid detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. Materials Chemistry and Physics, v. 250, p. 122994, 2020.

ZHENG, Tianyu; BOTT, Steven; HUO, Qun. Techniques for accurate sizing of gold nanoparticles using dynamic light scattering with particular application to chemical and biological sensing based on aggregate formation. ACS applied materials & interfaces, v. 8, n. 33, p. 21585-21594, 2016.