



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

NATÁLIA SILVA MARTINS RAMOS

**PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-CA SINTETIZADOS
ELETROQUIMICAMENTE E VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS
UTILIZADOS COMO SENSORES FLUORESCENTES PARA
DETERMINAÇÃO DE RESVERATROL E GLUTAMINA**

RECIFE
2018

NATÁLIA SILVA MARTINS RAMOS

**PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-CA SINTETIZADOS
ELETROQUIMICAMENTE E VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS
UTILIZADOS COMO SENSORES FLUORESCENTES PARA
DETERMINAÇÃO DE RESVERATROL E GLUTAMINA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Pernambuco, como requisito à obtenção do grau de Doutor em Química

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dr^a. Ana Paula Silveira Paim

RECIFE

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

R175p Ramos, Natália Silva Martins
Pontos quânticos de CdTe-CA sintetizados eletroquimicamente e via irradiação micro-ondas utilizados como sensores fluorescentes para determinação de resveratrol e glutamina / Natália Silva Martins Ramos. – 2018.
143 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Ana Paula Silveira Paim
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndice.

1. Química analítica. 2. Quantum dots. 3. Cisteamina. 4. Resveratrol. I. Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II. Título.

543

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-37

NATÁLIA SILVA MARTINS RAMOS

**PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-CA SINTETIZADOS
ELETROQUIMICAMENTE E VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS
UTILIZADOS COMO SENSORES FLUORESCENTES PARA
DETERMINAÇÃO DE RESVERATROL E GLUTAMINA**

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

Aprovado em: 16/07/2018

BANCA EXAMINADORA

Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Alves Júnior
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Jéssica Maria Moanteiro
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Paulo Alberto Bezerra da Silva
Departamento de Química
Instituto Federal de Alagoas

Profa. Waleska de Araújo Siqueira Bento
Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus amados pais Maria e Marcos pelo amor incondicional, suporte e pelos valiosos conselhos nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Dra. Ana Paula da Silveira Paim, pela oportunidade de integrar em grupo de pesquisa, suporte, orientação sempre constante e imensa paciência, jamais terei como retribuir o voto de confiança que me deu, obrigada imensamente por tudo e mais um pouco;

Aos amigos do LIAAQ, Wiviane, Nattany, Taci, André, Paulo e Fernando, por me acolherem no laboratório e pelos sinceros gestos de amizade, mas gostaria agradecer principalmente à Gustavo Campelo pela grandiosa ajuda, disponibilidade, as altas conversas científicas, como também aos conselhos, como certeza boa parte deste trabalho só foi possível só com sua ajuda;

A Denilson, não só por ter colaborado na síntese dos *quantum dots*, mas também pela amizade sincera e confiança adquirida durante todos esses anos de amizade.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Química: Ivani, Claudete, Arnóbio, Eduardo e Tereza, pelos valiosos ensinamentos, com certeza nesse trabalho tem um pouco de cada conhecimento transmitido por todos eles;

Um agradecimento mais que especial à minha orientadora em Portugal Conceição Branco, não somente pela parte científica por ter agregado um valor imensurável na minha vida acadêmica, pelo suporte e atenção prestados, mas também pela parte humana, conselhos, palavras de incentivo, pelos jantares, passeios e aulas de cultura portuguesa e também por me dado o prazer incrível de ter convivido com a companhia da sua família (Suzana, Miguel, Joana), em especial com seu pai e irmão, Senhor Branco e Senhor Rui, que me ensinaram

e me mostraram que experiência de vida e as lembranças que trazemos sobre ela, são o que realmente importam. Obrigada mesmo.

Gostaria de agradecer à Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto não tão somente pela infraestrutura prestada, mas também pela receptividade e pela atenção que me foram dadas durante todo o processo antes, durante e depois da minha estadia.

Aos amigos do laboratório Álvaro, Micha e principalmente Célia, por mais que estadia tenha sido curta, garantiu um aprendizado enorme à minha formação , mas principalmente pela parte humana que demonstraram desde o princípio.

Professor Dr. João Luis da FFUP , por ter aberto as portas do seu laboratório desde o primeiro dia, por todo o suporte e ensinamentos;

Aos amigos que fiz no tempo em que estive em Portugal, principalmente David, Juci e Sofia, não somente pela parte científica, mas porque são pessoas espetaculares, generosas, alegres divertidas que realmente tornaram meus dias mais leves e felizes, independente da situação em que me encontrava, são pessoas que vou levar comigo para sempre. Obrigada por me receberem tão bem, desde o primeiro até o “último” dia.

À CAPES pelas bolsas concedidas no Brasil e no exterior durante o período do doutorado sanduíche;

Aos colegas de outros laboratórios: Cecília, Crislaine, Yarima e principalmente à Roberta, por me aturar na república principalmente nos momentos mais tensos.

Aos eternos amigos do grupo “Armário”, Janilson, Ruth, Rachel (Karolyne Santos), Léo, Edson Jonas e Valmir pelos conhecimentos compartilhados, pelo companheirismo, amizade, imensa ajuda, pelos momentos de descontração, risadas e pelas palavras de incentivo nos momentos mais difíceis.

As amigadas sinceras que a CAPES me proporcionou durante o período do doutorado sanduíche, Cinthya, Paulinha, Maria, Ala Luísa e Rafaela

Desde já, agradeço imensamente à banca examinadora, pelas críticas, sugestões e correções sugeridas a este trabalho.

“Com pensamento, todos os problemas podem ser resolvidos.”

(CHRISTIE; AGATHA, 2005, p. 72).

RESUMO

Esta tese está subdividida em dois trabalhos envolvendo a síntese e aplicação de *Quantum dots* de CdTe recobertos com cisteamina (CA). O primeiro trabalho relata uma rota sintética simples de um único passo para a preparação de CdTe-CA assistida por irradiação de micro-ondas. Após as condições de síntese terem sido otimizadas, as melhores proporções foram obtidas com a razão molar $\text{Cd}^{2+}:\text{Te}^{2-}:\text{CA}$ de 1:0,3:2, a 85 °C, tamanho de 2,62 nm, com FWHM de 35 nm e rendimento quântico de 27 %. Na presença de nanopartícula de ouro (AuNPs) na concentração de 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$, ocorreu a supressão da fluorescência das nanopartículas CdTe-CA, com diminuição de 41% do sinal. O sistema CdTe-CA/AuNPs, foi avaliado frente a analitos de interesse, nomeadamente, glutamina, histamina, captopril e Ca^{2+} , as nanopartículas responderam apenas para a glutamina, com aumento das intensidades de fluorescência (*enhance*). A determinação de glutamina foi realizada adicionando as concentrações fixas de CdTe-CA (0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e AuNPs (0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$) seguido das concentrações crescentes de glutamina. A curva analítica foi linear na faixa de 0,0695 a 0,695 mmol L⁻¹ ($R^2 = 0,9936$) com limite de detecção de 0,064 mmol L⁻¹. O trabalho seguinte reporta a síntese de CdTe-CA realizada em um processo eco-amigável de um potenciômetro, recorrendo à redução eletroquímica de pó de telúrio metálico em macroeletrodos de grafite. Após otimização, as nanopartículas de CdTe-CA foram utilizadas como dispositivo luminescente para determinação do resveratrol em amostras de vinho. Após otimização da síntese, a intensidade de fluorescência das nanopartículas preparadas variou linearmente com a concentração de resveratrol na faixa de 3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9984$), com um limite de detecção de 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ e com desvio padrão relativo (RSD) menor que 3,7% (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ resveratrol, $n = 10$). O método foi aplicado com sucesso para a determinação do resveratrol em vinhos, as recuperações analíticas do resveratrol no vinho variaram entre 97,8% - 112,4%. O teste t de Student foi aplicado e não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os dois métodos (HPLC e proposto), com um nível de confiança de 95% ($t_{\text{tabelado}} = 2,45$ e $t_{\text{calculado}} = 0,38$).

Palavras-chave: Quantum dots. Cisteamina. Resveratrol.

ABSTRACT

This thesis is subdivided into two works involving the synthesis and application of Quantum dots of CdTe coated with cysteamine (CA). The first work reports a simple synthetic route of a single step for the preparation of CdTe-CA assisted by microwave irradiation. After the synthesis conditions were optimized, the best proportions were obtained with the molar ratio $\text{Cd}^{2+}:\text{Te}^{2-}:\text{CA}$ of 1:0,3:2, a 85 °C, particle size of 2,62 nm, FWHM of 35 nm and photoluminescence quantum yield of 27 %. In the presence of gold nanoparticle (AuNPs) at concentration of 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ the suppression of fluorescence of the nanoparticles was from 41%. The system CdTe-CA/AuNPS was evaluated against the analytes of interest namely glutamine, histamine, captopril and Ca^{2+} . The nanoparticles responded only to glutamine, with increased fluorescence intensities (*enhance*). The Glutamine determination was performed by adding the fixed concentrations of CdTe-CA (0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$), AuNPs (0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$), followed by increasing concentrations of glutamine. The analytical curve was linear in the range of 0,0695- 0,695 mmol L^{-1} ($R^2 = 0,9936$) with limit of detection of 0,064 mmol L^{-1} . The following work reports the synthesis of CdTe-CA carried out in an eco-friendly process of a potentiometer, using the electrochemical reduction of metallic tellurium powder in graphite macroelectrodes. After optimization, the CdTe-CA nanoparticles were used as a luminescent device for the determination of resveratrol in wine samples. After appropriate condition optimization, the fluorescence intensity of the prepared nanoparticles varied linearly with the concentration of resveratrol in the range of 3,25 - 75 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9984$), with limit of detection of 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ and with the relative standard deviations (RSDs) less than 3,7% (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ resveratrol, $n = 10$). The method was successfully implemented for the determination of resveratrol in wines, the analytical recoveries of resveratrol in wine ranged from 97,8% - 112,4%. A comparative evaluation, carried out by using the Student's t- test, demonstrated a good agreement with the tabulated values for a 95% confidence's level ($t_{\text{tabulated}} = 2,45$ e $t_{\text{calculated}} = 0,38$).

Keywords: Quantum dots. Cysteamine. Resveratrol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação típica de um QDs, com a casca (do inglês, shell) e o núcleo (do inglês, core).....	21
Figura 2-	Variação das cores de emissão de dispersões coloidais aquosas de pontos quânticos de CdTe	23
Figura 3-	Aplicações das nanopartículas de QDs em diferentes ramos da ciência.....	23
Figura 4-	Nanopartícula de CdTe recoberta com cisteamina.....	29
Figura 5-	Procedimento simplificado para síntese inicial de nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (CdTe-CA).	47
Figura 6-	Solução final das nanopartículas ouro logo após o procedimento de síntese.	53
Figura 7-	Solução resultante do emprego do cloridrato de hidroxilamina como solução precursora na síntese das nanopartículas de CdTe recobertas com cisteamina, antes do aquecimento.....	58
Figura 8-	Espectros de A) absorção e B) emissão, normalizados, das nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas nas temperaturas entre 85 e 125°C e C) cores das nanopartículas com diferentes tamanhos.....	69
Figura 9-	Rendimentos quânticos das nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas na temperatura de 85°C, na razão molar (1:0,3:2) com o passar do tempo (1°, 10°, 20° e 30° dias).	71
Figura 10-	Espectro de absorção das nanopartícula de ouro (AuNPs).....	72
Figura 11-	Efeito de AuNPs na fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA. A) Espectro de fluorescência e B) curva analítica.....	73
Figura 12-	Resultados obtidos a partir do estudo de tempo de reação durante 10 minutos.	75
Figura 13-	Comportamento do sistema CdTe-CA/AuNPs frente aos analitos de interesse: glutamina, histamina, captopril e Ca^{+2} na concentração de 0,347 mmol L ⁻¹	76
Figura 14-	Espectros de emissão de fluorescência do sistema CdTe-CA/AuNPs na presença de concentrações crescentes de glutamina (A) e curva analítica de glutamina (B).	78

Figura 15-	A) Interação do sistema doador-aceitador FRET entre CdTe-CA/AuNPs. B) Recuperação da fluorescência de CdTe-CA após adição de glutamina.	80
Figura 16-	Estrutura química dos isômeros trans- resveratrol, cis- resveratrol e das suas formas glicosiladas.	83
Figura 17-	Célula eletroquímica de cavidade com grafite em pó utilizado para a síntese de QDs.	91
Figura 18-	Espectro de fluorescência dos dois QDs avaliados, com e sem resveratrol (2 mg L ⁻¹). A) CdTe-CA, B) CdTe-MPA.	98
Figura 19-	Espectros de fluorescência obtidos do quantum dots CdTe-CA coletado após intervalos de tempo de 30, 60 e 90 min.....	100
Figura 20-	Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra de QD de CdTe-CA sintetizado no tempo de 60 minutos (A) e valores de tamanho médio versus abundância do QDs (B) com diâmetro calculado de 3,27 nm.	101
Figura 21-	Efeito do pH (2 a 12) na intensidade da fluorescência (F ₀ /F) do QD CdTe-CA na presença de resveratrol.	102
Figura 22-	Efeito da composição da solução tampão (pH 11) na relação de fluorescência.....	103
Figura 23-	Efeito da concentração de CdTe-CA na intensidade de fluorescência (F ₀ /F) após reação com resveratrol.	104
Figura 24-	Estudo do tempo de reação do QDs CdTe-CA na presença e na ausência de solução padrão de resveratrol (50 µg L ⁻¹). A) após 10 minutos, B) recorte da figura, para o intervalo de 2 minutos.....	106
Figura 25-	Espectro de fluorescência do QD CdTe-CA na ausência e presença de resveratrol, nas concentrações de 3,25 µg L ⁻¹ a 75,0 µg L ⁻¹	109
Figura 26-	Curva de calibração para determinação de resveratrol (3,25 a 75 µg L ⁻¹) usando CdTe-CA. F ₀ e F são intensidades de fluorescência na ausência e na presença de resveratrol, respectivamente.	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Principais agentes estabilizantes para sínteses aquosas nanopartículas de CdTe com os pHs de trabalho e carga	26
Quadro 2-	Principais características das sínteses de nanopartículas de CdTe-CA realizadas nos últimos dez anos.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Estudo preliminar do efeito da razão molar dos reagentes precursores na preparação nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (pH6).....	50
Tabela 2-	Efeito da proporção dos reagentes precursores na preparação das nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (pH 6) usando cloridrato de hidroxilamina como agente estabilizante	52
Tabela 3-	Valores de rendimento quântico (R, %) a diferentes temperaturas, obtidos para as diferentes razões molares de Cd^{2+} : Te^{2-} :CA, empregadas na síntese das nanopartículas de CdTe-CA, usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0). CdTe recobertos com cisteamina, usando cloridrato de hidroxilamina como precursor (pH6,0).....	60
Tabela 4-	Valores de rendimento quântico (R, %) a diferentes temperaturas, obtidos na avaliação da razão molar de telúrio empregada na síntese de nanopartículas de CdTe-CA usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0).....	62
Tabela 5-	Valores comprimento de onda de absorção, emissão e tamanhos obtidos na avaliação da razão molar de telúrio empregada na síntese de nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina usando cloridrato de hidroxilamina como precursor (pH 6,0).....	63
Tabela 6-	Valores de rendimento quântico (R, %) a diferentes temperaturas, obtidos na avaliação da razão molar de cisteamina empregada na síntese de nanopartículas de CdTe-CA usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0).....	64
Tabela 7-	Influência do pH no rendimento quântico (R) das nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas na proporção Cd^{2+} : Te^{2-} : CA de 1:0,3:2, a diferentes temperaturas....	65

Tabela 8-	Quantidades utilizadas de QDs, solução tampão, resveratrol e água para realizar as medidas de fluorescência	93
Tabela 9-	Variação da composição das soluções tampão pH 11 para determinar resveratrol usando CdTe-CA.....	94
Tabela 10-	Efeito da variação da concentração de QDs CdTe-CA na determinação de resveratrol.....	95
Tabela 11-	Estudo de interferência para diferentes substâncias sobre a solução de CdTe-CA, em pH 11 (NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ / NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).....	109
Tabela 12-	Comparação dos resultados obtidos na determinação do resveratrol (mg L^{-1}) em amostras de vinho pelos métodos proposto e de referência (BELMIRO et al., 2017) ($n = 3$).....	111
Tabela 13-	Valores de recuperação obtidos na adição de resveratrol em dois níveis ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$) para amostras de vinho analisadas usando CdTe CA.....	112
Tabela 14-	Comparação entre diferentes métodos analíticos desenvolvidos para determinação de resveratrol em amostras de vinho.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AuNPs	Nanopartículas de ouro .
CdTe	Telureto de cádmio
CdTe- MPA	Nanopartículas de CdTe recobertos Ácido 3-mercaptopropiônico
CdTe-CA	Nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina.
CA	Cisteamina
CdCl ₂	Cloreto de cádmio
C ₂ H ₇ NS	Cisteamina
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	Citrato trisódico
DAD	diode array detecto
DVP	Voltametria de pulsp diferencial
FI-CE	Flow injection with capillary electrophoresis.
GC	Gas Chromatography
GC/MS	Gas Chromatography with mass spectrometry detection.
FICE	Flow injection with capillary electrophoresis
FWHM	Full width at half maximum
GSH	Glutaciona
HRTEM	High- resolution transmission electron microscopy)
HCl	Ácido clorídrico
HCl ₄ Au.3H ₂ O	Ácido tetracloroáurico triidratado
HSCH ₂ CH ₂ NH ₂ ·	Cloridrato de cisteamina
HCl	Ácido clorídrico
H ₃ NO.HCl	Hidroxilamina
KH ₂ PO ₄	Dihidrogenofosfato de potássio
HPLC	High performance liquid chromatography
HPLC-UV-DAD	High performance liquid chromatography tandem ultraviolet radiation tandem diode array detector.
HPLC-MS-MS	Liquid chromatography tanden mass spectrometry
LD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação

MES	2-mercaptoethanossulfonato
MPS	1-mercapto-2,3-propanodiol
Micro HPLC-FLU	Micro- HPLC with fluorescence detection.
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
MMA	Ácido mercaptoacético
MS	Mass spectrometry
nm	Nanômetros
MW	Microwave
NaOH,	Hidróxido de sódio
NH ₂ OH.HCl	Cloridrato de hidroxilamina
Na ₂ O ₃ Te	Telurito de sódio
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
PPMI	Programação de irradiação de microondas
QDs	Pontos Quânticos ou Quantum Dots
Reverse-phase-HPLC	High performance liquid chromatography with reversed-phase.
RP-HPLC-DAD	High performance liquid chromatography with reversed-phase and detector Diode Array
SPE	Solid-phase extraction
SPME	Solid-phase micro-extraction.
SBSE	Stir bar sorptive extraction.
SBSE-TD-GC–MS	Stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry by means of a thermal desorption unit.
TGA	Ácido tioglicólico
UV-PL	UV-vis e espectroscopia fluorescente
UV-Vis	Ultravioleta na faixa do visível
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
UPLC-DAD	Ultra Performance Liquid Chromatography with Detector Diode Array
UPLC-MS	Ultra Performance Liquid Chromatography with mass spectrometry detection

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 QUANTUM DOTS OU PONTOS QUÂNTICOS: APLICAÇÕES	21
1.1.2 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DOS QDs	24
1.1.3 NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTAS COM GRUPOS TIOL	25
1.1.4 NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTOS COM CISTEAMINA (CDTE-CA)	28
2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CdTe RECOBERTOS COM CISTEAMINA (CdTe-CA)	33
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS	37
2.1.2 SÍNTESE DE QUANTUM DOTS DE CDTE VIA IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	39
2.2 OBJETIVOS	44
2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
2.3.1 REAGENTES	45
2.3.2 EQUIPAMENTOS	45
2.3.3 METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CdTe RECOBERTOS COM CISTEAMINA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	46
2.3.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO	48
2.3.5 AVALIAÇÃO DAS PROPORÇÕES DE CÁDMIO, TELÚRIO E CISTEAMINA: ENSAIOS PRELIMINARES	50
2.3.6 AVALIAÇÃO DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS APÓS A MUDANÇA DO AGENTE ESTABILIZANTE	51
2.3.7 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE TELÚRIO	51
2.3.8 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE CISTEAMINA	51
2.3.9 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH	52
2.3.10 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS	52
2.3.11 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TEMPORAL DAS NANOPARTÍCULAS	52
2.3.12 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM CITRATO	53
2.3.13 EFEITO DE AuNPs NA FLUORESCÊNCIA DAS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA	54
2.3.14 ANÁLISE DO TEMPO DE INTERAÇÃO ENTRE AS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA E AuNPs	55
2.3.15 ESTUDO DA SELETIVIDADE	55
2.3.16 DETERMINAÇÃO DE GLUTAMINA	55
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57

2.4.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTAS COM CISTEAMINA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.....	57
2.4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE DE CdTe-CA QDs.....	58
2.4.3 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE CÁDMIO, TELÚRIO E CISTEAMINA NA SÍNTESE DE CdTe-CA QDs.....	59
2.4.4 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE TELÚRIO.....	62
2.4.5 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE CISTEAMINA.....	64
2.4.6 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH	65
2.4.7 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NO CRESCIMENTO E RENDIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS	67
2.4.8 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TEMPORAL DAS NANOPARTÍCULAS.....	70
2.4.9 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs).....	72
2.4.10 EFEITO DE AUNPS NA FLUORESCÊNCIA DAS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA	73
2.4.11 ANÁLISE DO TEMPO DE INTERAÇÃO ENTRE AS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA E AuNPs.....	75
2.4.12 INTERAÇÃO DO CdTe-CA/AuNPs COM GLUTAMINA, HISTAMINA, CAPTOPRIL E Ca^{2+}	76
2.4.13 DETERMINAÇÃO DE GLUTAMINA USANDO CdTe-CA/AuNPs.....	77
2.5 CONCLUSÕES	81
3 QUANTUM DOTS DE CdTe-CA SINTETIZADO POR VIA ELETROQUÍMICA USADO COMO SENSOR PARA RESVERATROL	82
3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	82
3.1.1 METODOLOGIAS ATUAIS EMPREGADAS PARA DETERMINAÇÃO DE RESVERATROL.....	85
3.2 OBJETIVOS	88
3.3 EXPERIMENTAL	89
3.3.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRA.....	89
3.3.2 EQUIPAMENTOS.....	90
3.3.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE QUANTUM DOTS CdTe- CA e CdTe-MPA.....	91
3.3.4 MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA.....	92
3.3.5 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO.....	92
3.3.5.1 INTERAÇÃO DO QDS CDTE-CA COM O RESVERATROL.....	92
3.3.5.2 ESCOLHA DO TAMANHO DO QDs.....	93
3.3.5.3 ESTUDO DE pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO.....	93
3.3.5.4 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO CdTe-CA.....	94
3.3.5.5 EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CdTe-CA QDs.....	95
3.3.5.6 ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	95
3.3.5.7 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA.....	96
3.3.5.8 ANÁLISE DE INTERFERENTES.....	96

3.3.5.9 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS.....	97
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
3.4.1 INTERAÇÃO DOS QDs CdTe-CA e CdTe-MPA COM O RESVERATROL.....	98
3.4.2 ESCOLHA DO TAMANHO DOS QDs.....	99
3.4.3 ESTUDO DO pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO.....	102
3.4.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE CdTe-CA.....	104
3.4.5 ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	105
3.4.6 EFEITO DE POSSÍVEIS SUBSTÂNCIAS INTERFERENTES.....	107
3.4.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO E ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS.....	108
3.4.8 FIGURAS DE MÉRITO.....	111
3.5 CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS.....	117
APÊNDICE A- SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-Ca COM CISTEAMINA REALIZADAS NA OTIMIZAÇÃO.....	137

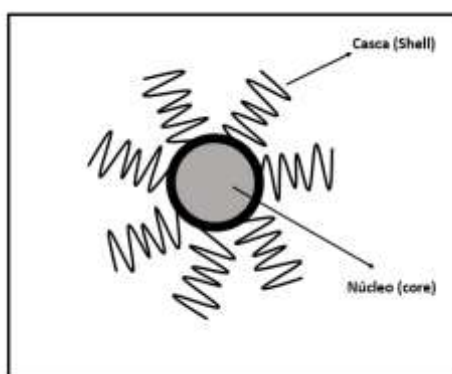
1 INTRODUÇÃO

1.1 QUANTUM DOTS OU PONTOS QUÂNTICOS: APLICAÇÕES

A síntese e aplicação de nanocristais, partículas cristalinas com tamanhos de 1 a 100 nm, têm sido o objeto de inúmeros trabalhos científicos, devido principalmente às suas intrigantes propriedades ópticas. Nessa faixa de tamanho, um dos materiais nanométricos que possuem destaque, são os nanocristais semicondutores fotoluminescentes, conhecidos como Pontos Quânticos ou Quantum Dots (QDs), (BERA *et al.*, 2010; VSUDEVAN *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2016).

As nanopartículas de QDs são consideradas aglomerados cristalinos monodispersos que possuem tamanhos típicos que podem variar geralmente entre 1 a 10 nm. São constituídos comumente por ponto central, que contém vários átomos entre 100 a 100.000, nomeado como, núcleo, em inglês “core” e uma camada externa denominada casca, do inglês “shell”. Essa formação núcleo-casca (core-shell) pode ser composta por átomos dos grupos IIB-VIA, IIIA-VA e IVA-VIA da tabela periódica. O núcleo e a casca são tipicamente compostos de semicondutores com configurações como: CdS, CdSe, CdTe; ZnS, ZnSe, ZnO, InP, InAs, GaN, GaP e GaAs (FRIGERIO *et al.*, 2012; GESZKE-MORITZ *et al.*, 2013; JING *et al.*, 2015; VSUDEVAN *et al.*, 2015). A **Figura 1** mostra o esquema típico de um QDs

Figura 1. Representação típica de um QDs, com a casca (do inglês, shell) e o núcleo (do inglês, core).



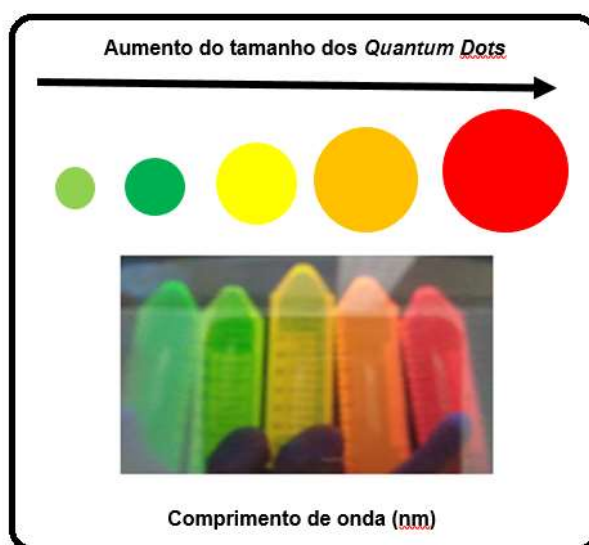
Fonte: A Autora (2018)

QDs são partículas que possuem propriedades inorgânicas, que exibem características luminescentes de tamanho único, sintonizáveis e *propriedades de confinamento quântico*. Apresentam várias características optoeletrônicas notáveis e atraentes, como amplo espectro de excitação, espectro de emissão estreito, alto limiar de fotodegradação, excelente fotoestabilidade, *alto rendimento quântico, intervalo de tempo de perda do sinal de luminescência geralmente longos* e flexibilidade de funcionalização com ligantes conjugados (CALLAN J & RAYMO, 2013; DÚRAN et al., 2014; REZAEI et al., 2016; REZAEI, et al., 2017). Por apresentarem propriedades muito diversificadas, sensores fluorescentes baseados em nanopartículas coloidais semicondutoras, como os QDs, têm sido bastante empregados em diferentes áreas, tornando-os sondas ideais para geração de sinais e transdução na detecção fluorescente de analitos (ZHANG et al., 2012).

Devido às características distintas as quais permitem ampla utilização nas mais diversas áreas de conhecimento, nas últimas três décadas, essas nanopartículas coloidais têm atraído grande interesse científico principalmente em virtude de suas propriedade ópticas (CHIANG et al., 2014) com destaque para a fotoluminescência (CHANDAN et al., 2018), quimioluminescência (CHEN et al., 2013) e eletroluminescência (POZNYAK et al., 2005; ANIKEEVA et al., 2007; CHENG et al., 2010; AMELIA et al., 2012).

Do ponto de vista da aplicação tecnológica, a forte intensidade de luminescência que apresentam estes nanocristais, permite que sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros. Outra característica notável é que, dependendo do objetivo, essas propriedades ópticas podem ser alteradas modificando-se apenas o tamanho das nanopartículas. A **Figura 2** apresenta imagens de dispersões coloidais aquosas de nanocristais de telureto de cádmio (CdTe) com diferentes cores de emissão, em função do tamanho das nanopartículas.

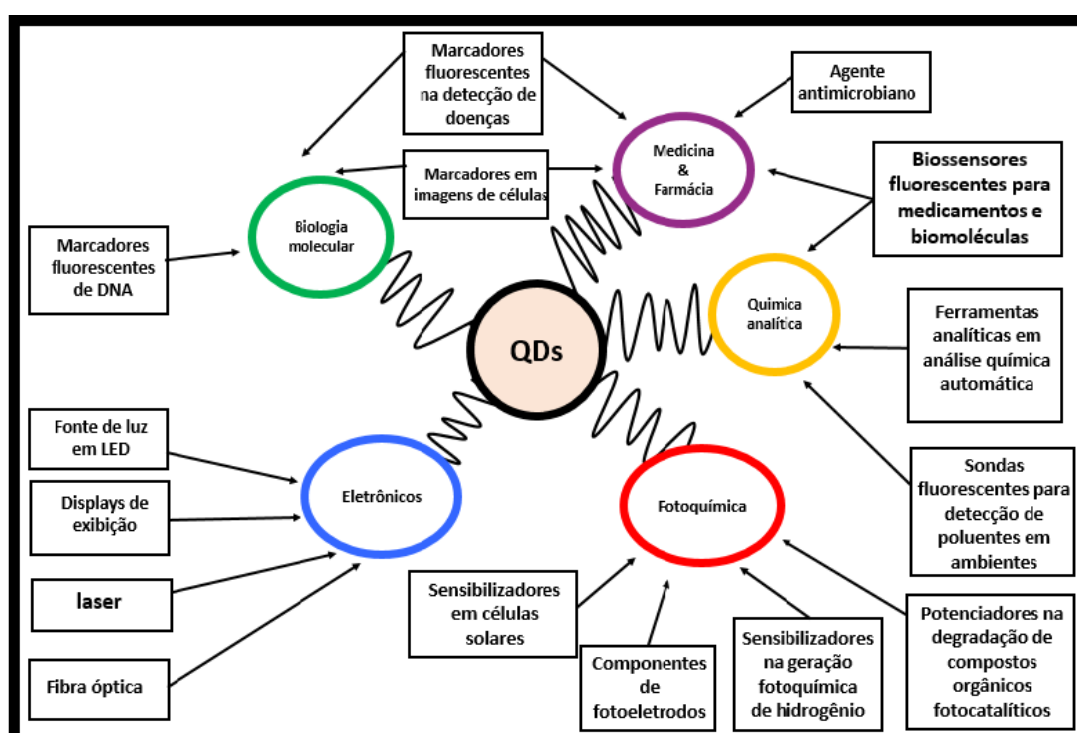
Figura 2. Variação das cores de emissão de dispersões coloidais aquosas de pontos quânticos de CdTe.



Fonte: A Autora (2018)

Tais competências, como já foi comentado, fazem com que os QDs sejam utilizados nas mais diversas aplicabilidades nos mais diversos ramos da ciência, algumas delas podem ser visualizadas na **Figura 3**

Figura 3. Aplicações das nanopartículas de QDs em diferentes ramos da ciência.



Fonte: A Autora (2018)

Fi

VComo evidenciado na **Figura 3**, diante do crescente avanço tecnológico busca-se, cada vez mais o desenvolvimento de técnicas que detectem compostos de grande interesse e que sejam sensíveis e rápidas. Quando são usadas nanopartículas coloidais como os QDs, busca-se também o aprimoramento das técnicas de síntese a fim de que se obtenha sínteses mais rápidas e de baixo custo e que sejam confiáveis, tornando o procedimento assegurado do início até o fim da análise.

1.1.2 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DOS QDs

Os QDs podem sofrer modificações, desta forma, novas estruturas e funcionalidades são agregadas a estas nanopartículas. O tipo de modificação vai depender da nanopartícula utilizada e o efeito esperado nessa superfície. Geralmente são agregadas, substâncias denominadas de agentes de cobertura, chamados também de agentes estabilizadores, surfactantes, passivadores ou agente de recobrimentos (*capping*). A superfície da substância passivadora é um fator importante que afeta as propriedades do QDs e a fluorescência é extremamente sensível aos seus estados de superfície (GREEN, 2010; LABEB et al., 2018; WEINER et al., 2018).

Neste sentido, a sensibilidade do processo envolvido, relacionada com a formação do par analito-nanopartícula, depende fortemente da camada de cobertura estabilizadora externa que envolve os nanocristais (*capping*). Portanto, durante as medidas, deve ser mantido um equilíbrio entre a estabilidade da solução das nanopartículas contendo sua cobertura externa e o reconhecimento do analito que afetará as propriedades fotoluminescentes da nanopartícula durante as medidas (FRIGERIO et al., 2012).

Em meio aquoso as moléculas estabilizantes mais utilizadas podem ser carregadas positiva ou negativamente, de acordo com o pH do meio da síntese. Dependendo do objetivo, tem como funções principais: evitar aglomeração do produto final, melhorar as propriedades estruturais, controlar a cinética de síntese impedindo o crescimento descontrolado, fornecer estabilidade às partículas, promover a dispersividade no solvente, possibilitar a funcionalização da superfície, conferir estabilização eletrostática devido à repulsão das cargas na superfície das partículas e em alguns casos, podem aumentar em até 50% os valores de rendimento quântico das nanopartículas (MENDONÇA, 2008; BERA et al., 2010; VASUDEVAN et al., 2015; PASSOS et al., 2016; RIBEIRO et al., 2016).

A possibilidade de escolha de agente passivador fornece a acessibilidade química necessária para as nanopartículas, variando os grupos terminais dos ligantes que apontam para o ambiente externo. Por exemplo, as nanopartículas cobertas com ligantes hidrofóbicos não podem ser usadas diretamente em aplicações que requerem solubilidade em água ou uma propriedade de transporte de carga efetiva (VASUDEVAN et al., 2015).

Os agentes de recobrimento, também podem ser usados para isolar o núcleo tóxico da nanopartícula e reduzir a toxicidade da mesma. Um estudo avaliou a toxicidade dos QDs e verificou que quando estes não se encontravam passivados, exibiam uma toxicidade moderada (LOVRIĆ et al., 2005, "A"). Por outro lado, ao serem passivados, foi mostrado que os QDs revestidos com ácido mercaptopropiônico (MPA) e cisteamina (CA), por exemplo, eram significativamente menos tóxicos em comparação com os QDs CdTe que não estavam revestidos (LOVRIĆ et al., 2005, "B").

1.1.3 NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTAS COM GRUPOS TIOL

Em 1996, Rogach e colaboradores relataram a síntese de nanopartículas de CdTe recobertas com 2-mercaptoetanol e tioglicerol em meio aquoso. Desde então, a síntese de CdTe QDs tiol-acopados em solução aquosa tornou-se cada

vez mais popular, e diferentes estabilizadores de tiol-ácido ou tiol- amina têm sido utilizados na síntese para obtenção de nanopartículas de CdTe QDs solúveis em água com um revestimento de carga negativa ou positiva em torno deles para bio conjugações (YANG et al., 2008).

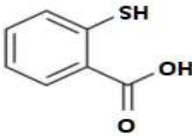
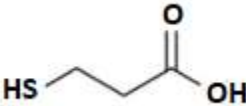
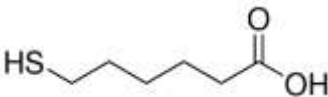
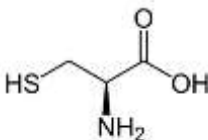
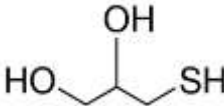
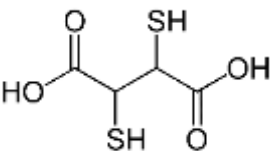
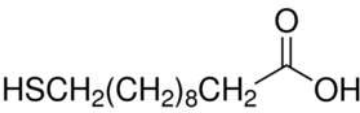
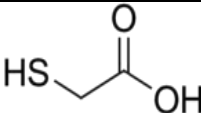
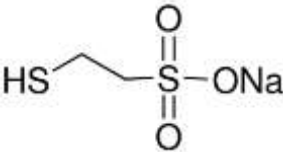
O sistema CdTe/tiol é um dos exemplos bem-sucedidos da importância do agente passivador. Tais ligantes, geralmente, possuem em uma das extremidades um grupo funcional principal que está diretamente ligado à nanopartícula, o grupo tiol (-SH), seguido de um grupo terminal como um grupo carboxil (-COOH), sulfônico (-SO₃H) ou amino (-NH₂). Estes grupos terminais fornecem à nanopartícula uma área superficial específica influenciando sua funcionalidade e estabilidade podendo ser possível selecionar a carga desejada de acordo com a aplicação desejada. A possibilidade de escolha da carga é um dos principais fatores que comprovam o êxito da síntese uma vez que abre a possibilidade de aplicação em ensaios multiplexados. (GAPONIK et al., 2002; YANG et al., 2008; RODRIGUES et al., 2017).

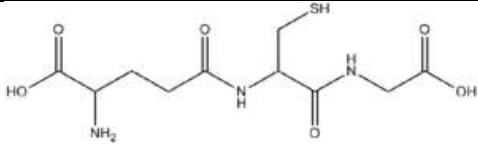
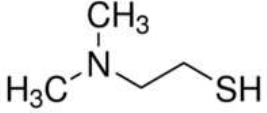
Essas pequenas moléculas orgânicas contendo grupos -SH, têm sido amplamente utilizadas nestas sínteses porque correspondem a ótimos estabilizantes em meio aquoso. Isso ocorre porque o enxofre apresenta uma grande afinidade química com os íons Cd²⁺ e Zn²⁺, e neste caso, vai ligar-se com facilidade e eficácia na superfície da nanopartícula, por se ligar fortemente ao cádmio e o zinco existente (MENDONÇA et al., 2008).

Alguns estabilizantes para sínteses aquosas de nanopartículas de CdTe com os valores de pHs de trabalho e carga são mostrados no **Quadro 1**.

Quadro 1. Principais agentes estabilizantes para sínteses aquosas nanopartículas de CdTe com os pHs de trabalho e carga.

Estabilizante	Estrutura química	pH	Carga	Referência
2-mercaptoetanol (MPE)		11,2-11,8	Ligeiramente negativa em pH alcalino	GAPONIK et al., 2002

Ácido 2-tio salicílico (TSA)		13	Negativa	PASSOS et al., 2016
Ácido 3-mercaptopropiônico (MPA)		11,2-11,8	Negativa	RIBEIRO et al., 2013
Ácido 6-mercaptop hexanóico (MHA)		11,2	Negativa	ALDEEK et al., 2008
L-cisteína		11,2-11,8	Negativa ou positiva depende do pH	GAPONIK et al., 2002
1-tioglicerol		11,2-11,8	Ligeiramente negativa em pH alcalino	GAPONIK et al., 2002
Ácido 3-mercaptosuccínico (MSA)		9-10	Negativa	CAI et al., 2013
11-mercaptoundecanóico (MUA)		9-10	Ligeiramente negativa	ALDEEK et al., 2008
Ácido tioglicólico (TGA)		11	Negativa	GUO et al., 2014
		13		FREITAS et al., 2014
2-mercaptopetanossulfonato (MES)		10,5	Ligeiramente negativa em pH alcalino	RIBEIRO et al., 2017

Glutationa (GSH)		9,8	Ligeiramente negativa em pH alcalino	RIBEIRO et al., 2017
2- (dimetilamino) etanotiol		5,0-6,0	Positiva	GAPONIK et al., 2002
Cisteamina (CA)		5,0-6,0	Positiva	CHANG et al., 2012; RIBEIRO et al., 2013; TIANYU et al., 2016.

1.1.4 NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTOS COM CISTEAMINA (CDTE-CA)

Dos ligantes de carga positiva mais usados, destaca-se a cisteamina (CA). Trata-se de um dos grupos de amino-tiol mais simples e é o produto de degradação da cisteína aminoácida. A CA é considerada um dos mais importantes ligantes quelantes utilizados em química de coordenação e preferencialmente se liga à íons metálicos moles (YANG et al., 2008). Tem como característica, conferir carga positiva às nanopartículas, resultando na precipitação da solução (CHEN et al., 2016) e é muito utilizada como agente passivador de nanopartículas de CdTe (TIANYU et al., 2016).

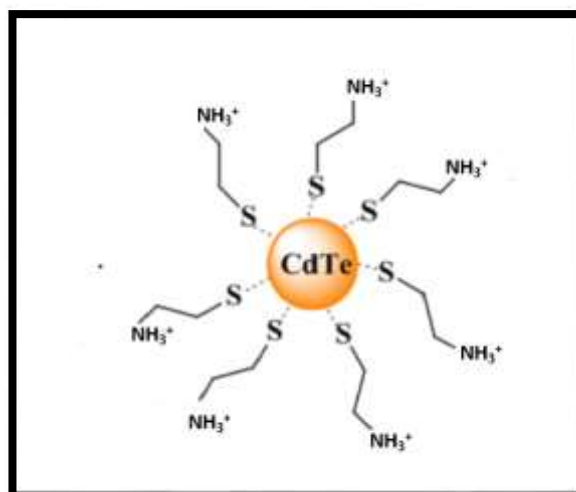
É considerado um ligante bifuncional, podendo fornecer grupos tiol para ligar fortemente Cd^{2+} na superfície da nanopartícula por ligação química, e grupos amina hidrofílicos para que as nanopartículas tenham compatibilidade com água (MENDONÇA, 2008; YANG et al., 2015).

Como molécula passivadora a cisteamina é um composto primário de amina pode agir como uma base fraca e sua forma existente varia com a mudança de pH, o que resulta em uma influência significativa no estado superficial de QDs e seu desempenho correspondente ao de um sensor (DING,

X; et al, 2015). Além disso, esses grupos amina podem servir como pontes de ligação de hidrogênio às moléculas, para modificar a estrutura superficial e as propriedades ópticas das nanopartículas (KUANG et al., 2010).

A cisteamina é considerada um ligante pequeno, quando comparada aos demais agentes passivadores, podendo fornecer uma curta distância entre partículas, o que é essencial para uma agregação efetiva (LIU et al., 2011). A **Figura 4** sugere como seria a possível estrutura resultante da interação entre uma nanopartícula de CdTe recoberta com cisteamina.

Figura 4. Nanopartícula de CdTe recoberta com cisteamina.



Fonte: adaptado de HAN et al, 2017.

Em decorrência das suas propriedades, as nanopartículas de CdTe recobertas com cisteamina (CdTe-CA) têm sido investigadas nas mais diversificadas áreas.

Devido à sensibilidade de resposta conforme a mudança de pH do meio, nanopartículas de CdTe-CA já foram utilizadas como sonda luminescente na detecção de flúor. Dependendo do pH, as nanopartículas de CdTe-CA podem sofrer auto-agregação espontânea via ligações de hidrogênio **NH...N**, o que resultando na perda da luminescência (*quenching*). Nessa perspectiva, ao elevar o pH do meio para pH 6-7, as nanopartículas parecem ser desprotonadas, levando assim à agregação das nanopartículas de CdTe-CA ocasionando a

perda da luminescência, entretanto, na presença de uma espécie de ligação de H mais forte, como íons F^- , os agregados desmontaram-se devido à substituição da ligação de **NH...N** por **NH...F** resultado na recuperação da luminescência, possibilitando a detecção de flúor a medida em que a concentração do mesmo era aumentada progressivamente (LIU et al., 2011).

Nanopartículas de CdTe e CdTe-CA foram testadas quanto a toxicidade. Estudos mostraram que as nanopartículas de CdTe ao serem revestidas com CA eram significativamente menos tóxicas do que as nanopartículas de CdTe sem serem passivadas com CA (LOVRIĆ et al., 2005; CHANG et al., 2012). Uma vez que nos testes aplicados demonstrou baixa citotoxicidade, até quando comparado à outras nanopartículas de CdTe, como as de CdTe-MPA, por exemplo (CHO et al., 2007; CHANG et al., 2012) as nanopartículas de CdTe-CA, demonstraram ser fortes candidatos à serem aplicadas em testes biológicos.

As nanopartículas também foram utilizados para serem conjugados diretamente com DNA de cadeia simples através de atração eletrostática entre os grupos amino da cisteamina (carregada positivamente) na superfície de pontos quânticos de CdTe e o DNA (carregado negativamente). A agregação resultou em aumento de estabilidade e facilitou o uso do DNA conjugado como sonda fluorescente na detecção biológica (QI-FAN et al., 2007; CHEN et al., 2008).

Mais recentemente essa agregação com o DNA também permitiu ser utilizada como sensor na área de análise ambiental. Nanopartículas recobertas com CA mostraram ser bastante eficientes na detecção de vários compostos de interesse como arsênico em água do mar, de rio e água potável. Neste trabalho, Ensafi e colaboradores (2016) utilizaram CA para passivar nanopartículas de CdTe-ZnS, tornando a carga superficial da nanopartícula positiva em ambiente neutro. Posteriormente, a nanopartícula foi conjugada com o DNA (carga parcial negativa), possibilitando a interação eletrostática entre cisteamina (em CdTe-ZnS) e o DNA, através de grupos amino na superfície de QDs, produzindo cargas de superfície neutralizadas dos QDs. Quando as cargas superficiais dos QDs foram neutralizadas, a repulsão entre os pontos quânticos foi reduzida e os QDs foram agregados e assim, a fluorescência seria extinta. Quando o As (III) foi

posteriormente adicionado na solução, contendo DNA e QDs, a agregação de QDs foi reduzida em virtude de uma formação complexa entre o As (III) e o DNA. Consequentemente, a fluorescência dos QDs foi aumentada após o passo de desagregação. Este aumento da intensidade de fluorescência dependia da concentração do As (III), onde foi claramente observado que a intensidade de fluorescência dos QDs foi aumentada gradualmente com o aumento da concentração do As (III).

Nanopartículas de CdTe-CA foram utilizadas como sensores fluorescentes na detecção de pesticidas por Wang e colaboradores (2016). A estratégia foi baseada no aumento da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA. Após a adição de adenosina trifosfato (ATP), os grupos amino na superfície das nanopartículas CdTe-CA podem formar ligações eletrostáticas e de hidrogênio com ATP, conduzindo a um aumento de fluorescência de CdTe-CA. Entretanto, na presença de fosfatase ácida (ACP), este pode facilmente catalisar a hidrólise do ATP em fragmentos de adenosina e fosfato sob um ambiente ácido, causando a diminuição drástica da intensidade de fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA. Sendo assim, a detecção quantitativa de ACP pode ser alcançada à medida que a concentração era aumentada provocando simultaneamente o *quenching* de fluorescência nas nanopartículas de CdTe-CA.

Na análise de metais, nanopartículas de CdTe-CA têm sido descritas em trabalhos recentes como sensores na detecção de mercúrio (II) (PEI al., 2012; DING et al., 2015; TIANYU et al., 2016); REZAEI et al., 2017). Com exceção do trabalho de Pei e colaboradores (2012), que utiliza a síntese por via aquosa, em temperatura branda (40°C), os demais autores sintetizaram as nanopartículas pelo método de refluxo e utilizaram temperaturas de síntese bastante elevadas, acima de 90°C. Por outro lado, no trabalho de Pei (2012), há um inconveniente, o longo tempo de espera para que as nanopartículas sejam formadas completamente. Segundo os autores, após os precursores terem sido adicionados, é preciso deixar as nanopartículas durante a noite em repouso. Ainda neste trabalho, o mecanismo que explica a extinção da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA em virtude do aumento da concentração de íons Hg^{2+} foi baseado na forte afinidade que o Hg^{2+} têm com o átomo de N. O Hg^{2+}

absorve na superfície de QDs através dos grupos amina funcionais da cisteamina, o que facilita a transferência de elétrons de QDs para Hg^{2+} ocasionando a perda gradual da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA a medida que aumenta a concentração de íons Hg^{2+} no meio.

No segundo trabalho, Ding e colaboradores (2015), utilizaram a equação de Stern-Volmer para averiguar a causa do *quenching* de luminescência das nanopartículas de CdTe-CA, com ela, é possível mensurar se o mecanismo que leva ao *quenching* de luminescência seria estático ou dinâmico. A fórmula foi aplicada pela primeira vez para modelar o *quenching* das nanopartículas de CdTe-CA em relação à concentração de Hg^{2+} . Segundo os resultados obtidos, atribuiu-se os mecanismos de *quenching* da luminescência das nanopartículas de CdTe-CA ao *quenching* estático. No caso relatado por este trabalho, o *quenching* estático da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA pode acontecer pela transferência de energia devido ao deslocamento eficaz de elétrons dos grupos amina do CdTe-CA para o íon Hg^{2+} , com base na forte afinidade do mercúrio para átomos de nitrogênio, ocasionando a perda da luminescência das nanopartículas de CdTe-CA a medida em que a concentração de íons Hg^{2+} é aumentada no meio.

Dessa forma, pode-se observar que tanto Pei (2012) quanto Ding (2015) utilizaram estratégias diferentes para explicar o mesmo processo de perda de luminescência nas nanopartículas de CdTe-CA na detecção de Hg^{2+} .

Na sequência, mais um ensaio fluorométrico foi desenvolvido envolvendo a agregação de nanopartículas de CdTe-CA, entretanto, dessa vez, também foram utilizadas nanopartículas de ouro (AuNPs) para detecção de íons Hg^{2+} em águas de torneira e de rio (TIANYU et al., 2016). O método baseou-se nas diferentes afinidades que as nanopartículas de ouro têm pelas amino na superfície de QDs de CdTe-CA apresenta carga positiva e é agregado às AuNPs sintetizadas pelo método de redução de citrato sendo então estabilizados com íons citrato negativos. Dessa forma, as AuNPs ligam-se às nanopartículas de CdTe-CA através da interação eletrostática e ao reagirem, reduzem a fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA provocando *quenching*. No entanto, na presença de íons Hg^{2+} , as AuNPs reagem especificamente com Hg^{2+} , formando agregados que não podem extinguir a fluorescência das

nanopartículas de CdTe-CA fazendo com que a fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA seja reestabelecida a medida em que há um aumento da concentração de íons Hg^{2+} no sistema.

Finalmente, o trabalho mais recente que faz uso de nanopartículas de CdTe-CA para detecção de íons Hg^{2+} é relatado por Rezaei e colaboradores (2017). Neste trabalho, um sensor fluorescente foi desenvolvido para a detecção rápida de Hg^{2+} utilizando CA como agente passivador de nanopartículas de CdTe/ZnS, tornando a nanopartícula com carga parcial positiva. O processo de detecção é semelhante ao que demonstrou Ensafi e colaboradores (2016) (já relatado neste trabalho) para a detecção de As (III). Os QDs de CdTe/ZnS recobertos com CA foram conjugados com um aptâmero de DNA, que possui carga parcial negativa, e através de atrações eletrostáticas, provocaram agregação das nanopartículas de CdTe/ZnS-CA ocasionando a perda da luminescência. Posteriormente, quando os íons Hg^{2+} foram adicionados à solução de QDs, os aptâmeros de DNA foram seletivamente ligados à esses íons Hg^{2+} deixando as nanopartículas de CdTe/ZnS-CA livres fazendo com que a luminescência fosse restaurada. Isso se deve à poderosa afinidade dos íons Hg^{2+} com o aptâmero de DNA. Na presença de íons Hg^{2+} , ocorreu a desagregação dos pontos quânticos, de modo que a intensidade da fluorescência foi restabelecida conforme o aumento gradual da concentração de íons Hg^{2+} , fazendo que os mesmos pudessem ser quantificados.

2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTOS COM CISTEAMINA (CDTE-CA)

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Apesar da grande potencialidade, do destaque científico e o uso diversificado em diversas áreas, a utilização de nanopartículas de CdTe revestidos com CA ainda é relativamente recente, pelo menos quando se comparada com as outras nanopartículas de CdTe revestidas com outros tipos de *cappings*. Só nos últimos dez anos é que se têm realmente explorado a síntese

e utilização das nanopartículas de CdTe-CA. O fato que corrobora com essa suposição é o de que existem, relativamente poucos trabalhos envolvendo a síntese e/ou aplicação de nanopartículas de CdTe com cobertura de CA, onde, até mesmo em trabalhos de revisão mais recentes envolvendo nanopartículas, pouca atenção têm sido dada às nanopartículas CdTe-CA visto que são raros os relatos sobre as nanopartículas CdTe-CA (BERA et al., 2010; AMELIA et al., 2012; GESZKE & MORITZ, 2013; VASUDEVAN et al., 2015; NSIBANDE & FORBES, 2016; CUNHA et al., 2017; RODRIGUES et al., 2017; BAJOROWICZ et al, 2018).

Contudo, um inconveniente que pode ser observado na maioria dos trabalhos que fazem uso de nanopartículas de CdTe-CA, é o emprego de técnicas analíticas bastante onerosas, elevado consumo de reagentes e solvente, tempos de síntese relativamente altos, emprego de altas temperaturas de síntese (acima de 90°C), necessidade de preparação de precursores, de ajuste de pH do meio, refluxo e atmosfera de N₂. Ainda assim, as percentagens de rendimento quântico obtidas, na maioria dos casos, não ultrapassam os 20%. O resumo de alguns dados de trabalhos envolvendo síntese e/ou aplicação de nanopartículas de CdTe-CA é descrito no **Quadro 2**.

Quadro 2. Principais características das sínteses de nanopartículas de CdTe-CA realizadas nos últimos dez anos.

Tipo de síntese	Razão molar (Cd:Te:CA)	pH	Tempo de síntese (min)	Temperatura de síntese (°C)	Tamanho médio (nm)	Rendimento quântico (%)	Referência
Aquosa	2:1:4	5,6	20	100	3	15,0	QI-FAN et al., 2007
Hidrotermal	1:0,5:3	6,0	10-20	220	2-4	19,7	YANG et al., 2008
Aquosa Ultrassom	2:1:5	4,0-5,0	60	100	-	46	KUANG et al., 2010
Aquosa	1:0,05:2	5,85	10-420	100	1,96-3,25	10,7	WANG et al., 2012
Aquosa	4:1:10	6,0	“overnight”	40	3-5	9,2	PEI et al., 2012
Eletroquímica	1:0,2:2,4	6,0-7,0	60-300	90	2,7	—	RIBEIRO et al., 2013
Refluxo	2:1:4	5,0	210	95	2,9	—	DING et al., 2014
Refluxo	3:1:5	5,7	255	100	3,1	—	LI et al., 2014
Refluxo	1:0,2:1,4	5,7-5,8	-	100	3,1	-	YANG et al., 2015
Eletroquímica	1:5:12	5,6	15-120	15-90	1,35 -2,2	—	PASSOS et al., 2016
Refluxo	1:0,2:1,4	5,7	-	250	—	-	WANG et al., 2016
Refluxo	1:2:4	4,4	180	100	—	—	TIANYU et al., 2016
Refluxo	1:0,5:3	—	—	200	3,1-3,87	0,15	HAN et al., 2017

Como demonstrado no **Quadro 2**, nos últimos dez anos, os processos de preparação de nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina têm evoluído e tem sido constantemente modificados, a fim de se obter procedimentos experimentais cada vez mais simples e capazes de produzirem nanopartículas com excelentes propriedades ópticas. Por outro lado, na sua maior parte, os

métodos sintéticos utilizam aquecimento convectivo convencional devido à necessidade de nucleação iniciada a alta temperatura seguida por adição controlada de precursor à reação. Não obstante, o recipiente de reação atua como um intermediário para a transferência de energia da manta de aquecimento para o solvente e, finalmente, para as moléculas reagentes. Isso pode causar acentuados gradientes térmicos em toda a solução e condições de reação não uniformes e ineficientes. Este é um problema comum, no entanto, mais problemático em síntese de nanomateriais uma vez que as taxas de nucleação e crescimento uniformes são críticas para a qualidade do material (GERBEC et al., 2005).

Novas abordagens para a síntese têm sido pesquisadas, particularmente para o crescimento controlado. Dessa forma, é possível e imprescindível produzir nanopartículas monodispersas, cristalinas e altamente luminescentes, por meio de técnicas experimentais menos tóxicas, mais rápidas, de menor custo e com boa reprodutibilidade sintética e além disso, com alguma aplicação.

Portanto, é altamente desejável explorar novos métodos para sintetizar nanopartículas de CdTe-CA com passos simples e seguros e que resultem em materiais altamente fluorescentes.

O maior desafio dessa área de pesquisa, talvez seja, a obtenção de um processo experimental economicamente viável, capaz de produzir nanopartículas em larga escala para que os mesmos possam ser aplicados industrialmente. Neste sentido, a rota sintética assistida por irradiação micro-ondas pode ser uma alternativa valiosa, pois depende do aquecimento dielétrico que contorna os problemas que poderiam surgir do aquecimento heterogêneo das soluções (GERBEC et al., 2005; RIBEIRO et al., 2017).

Nessa perspectiva, a síntese via irradiação micro-ondas de nanopartículas vêm ganhando cada vez mais destaque porque, além de diversos atributos, alia a possibilidade de controle de síntese, possibilitando o monitoramento da reação, além de ser considerada uma das técnicas mais

seguras pois faz uso de temperatura de reação mais baixas em comparação com as demais técnicas (MEI et al., 2017).

2.1.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Nos últimos anos, o uso de irradiação micro-ondas (MW) para a síntese bem-sucedida de nanopartículas de alta qualidade aumentou e merece atenção especial. A síntese via irradiação micro-ondas oferece oportunidades únicas para aumentar significativamente a taxa de formação de nanopartículas, sem comprometer a qualidade e tamanho das nanopartículas, necessários para que esses nanomateriais sejam utilizados em outras áreas. A abordagem da irradiação micro-ondas também fornece o potencial para um aumento de síntese sem o impedimento devido aos efeitos do gradiente térmico, algo que é particularmente importante para a produção industrial em larga escala de nanopartículas (CALLAN & RAYMO, 2013).

O incontestável destaque que se têm dado à essa técnica se deve principalmente ao fato de que o aquecimento por micro-ondas ao contrário do aquecimento convectivo, predominante na síntese hidrotérmica convencional, permite uma nucleação e crescimento rápidos, uniformes e controlados das nanopartículas (RIBEIRO et al., 2017). Desta forma, a maioria dos precursores pode absorver seletivamente a irradiação de micro-ondas em frequências específicas, permitindo assim um aumento rápido e homogêneo da temperatura em toda a solução, reduzindo os efeitos do gradiente térmico e promovendo uma nucleação instantânea e uniforme das nanopartículas (CALLAN, J & RAYMO, 2013).

As vantagens dessa tecnologia incluem não apenas um tempo de reação mais rápido, mas também maiores rendimentos de produção, reações mais limpas, melhor controlabilidade e reprodutibilidade, o que facilita significativamente a síntese das nanopartículas (ZHU et al., 2009). Por exemplo, nanocristais de CdTe recobertos com MPA foram preparados e testados em uma faixa de temperatura entre 100 e 130 °C. Em relação aos valores de rendimento quântico foi observado que o aumento da temperatura, fazia com que os valores

de rendimento diminuíssem, sendo assim na temperatura de 100 °C obteve-se melhores resultados de rendimento quântico (60%) (DUAN et al., 2009).

A mesma avaliação de rendimento/temperatura foi realizada por He e colaboradores (2006). Neste trabalho, as sínteses com irradiação micro-ondas também foram testadas na faixa de 90 °C a 120 °C, onde o melhor resultado em relação ao rendimento quântico (42,1%) foi obtido com a reação submetida a 100 °C. Além da possibilidade do controle de uma dada temperatura, ainda existe a possibilidade de programar o aumento gradual da mesma em relação a um dado tempo e acompanhar a escala de aumento ou não do rendimento quântico. Esse procedimento foi realizado através do processo de programação de irradiação de micro-ondas (PPMI), ou seja, um processo de aquecimento programado. Para isso foram realizados testes de síntese de nanopartículas de CdTe e ao invés de fixar a temperatura em 100 °C, foi realizado o aumento gradativo e controlado da temperatura, inicialmente a 80 °C, 90 °C e depois 100°C. O processo foi realizado em 10 minutos e os resultados obtidos revelaram que com o aquecimento controlado e gradual, os valores de rendimento quântico aumentaram para 68% confirmando a vantagem de tempo e eficiência em comparação com as convencionais sínteses aquosas.

Mais uma vantagem do emprego da irradiação micro-ondas, é a possibilidade de ajustar a taxa de crescimento das nanopartículas que é influenciada pelo tempo de irradiação bem como pela temperatura de irradiação num mesmo sistema. Nesse contexto, a influência do tempo de incidência da irradiação micro-ondas e da temperatura de reação na cinética de crescimento (tamanho) das nanopartículas e no rendimento quântico foi amplamente investigada por Ribeiro e colaboradores (2017). Foram sintetizadas nanopartículas de CdTe recobertas com ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), glutathione (GSH) e 2-mercaptopetanosulfonato (MES). Neste trabalho, a influência da proporção dos reagentes precursores, pH do meio, tempo de irradiação (2-90 min) e temperatura de reação (85- 150°C) no rendimento quântico e na cinética de crescimento das nanopartículas foram investigados. Sob condições sintéticas otimizadas, foram obtidos valores de rendimento

quântico de 60%, 55,1% e 20%, e tamanhos de 2,14 nm, 3,16 nm e 3,27 nm das nanopartículas recobertas com MPA, GSH e MES, respectivamente.

A versatilidade e a segurança atribuídos à síntese com irradiação micro-ondas é tão incontestável que, mesmo usando um forno de micro-ondas doméstico foi possível a síntese de nanopartículas de CdTe recobertos com 1-mercaptop-2,3-propanodiol (MPS) (ROGACH, A. L. et al, 1996). Assim como nanopartículas de CdSe, PbSe e Cu_{2-x}Se também foram preparadas pelo mesmo tipo de forno de micro-ondas (ZHU et al., 2000).

Nanopartículas de CdSe/ZnS altamente luminescentes também foram preparados com irradiação micro-ondas. Esta síntese resultou em nanopartículas de CdSe/ZnS com distribuição de tamanho em torno de 2 nm e valores de rendimento quântico de até 50%. O rendimento quântico dessas partículas emissoras se mostrou semelhante ao das partículas sintetizadas no método tradicional, provando que o aquecimento por micro-ondas é um método altamente promissor, significativamente menos perigoso e de fácil acesso para a síntese de nanopartículas (ZIEGLER et al., 2007).

Além de todas as vantagens e exemplos supracitados, comparado com o método de aquecimento convencional, a irradiação via micro-ondas têm inúmeras vantagens, é considerada umas das técnicas que tem menor custo energético, mais rápida, mais simples e muito eficiente em comparação com a síntese hidrotérmica convencional (HE et al., 2006; DONG & REN, 2011; SINGH, et al., 2017).

2.1.2 SÍNTESE DE QUANTUM DOTS DE CDTE VIA IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

Em relação a síntese via irradiação micro-ondas de nanopartículas de CdTe recobertos com outros agentes passivadores a lista é bastante diversificada. Entre os vários agentes de cobertura, o MPA é o agente *capping* usado com mais frequência. Dentre outros atributos associados à este *capping*, o MPA é caracterizado por transferir facilmente sua carga de superfície negativa para as nanopartículas, tornando os colóides altamente emissores que são

estáveis contra a aglomeração por vários meses, além de demonstrarem rendimento quântico de emissão constantemente alta (LIU et al., 2014).

De fato, as sínteses das nanopartículas de CdTe-MPA via irradiação micro-ondas vêm sendo realizadas e otimizadas desde 2005 quando Li e colaboradores propuseram uma metodologia onde seria possível a obtenção de nanopartículas de vários tamanhos pelo controle do tempo de irradiação de micro-ondas e da temperatura de reação. Sob condições experimentais otimizadas, foi possível a obtenção de nanopartículas de CdTe-MPA com rendimento quântico que variaram entre 40-60%. No trabalho desenvolvido por Duan e colaboradores (2009) também foram sintetizadas nanopartículas de CdTe-MPA com diferentes tamanhos pelo mesmo método. Neste trabalho, os rendimentos quânticos das nanopartículas preparadas usando tempos de reação relativamente curtos (10- 40 min) também atingiram entre 40- 60%. Além da síntese, foi possível verificar a aplicabilidade da nanopartícula onde, os produtos resultantes do melhor valor de rendimento quântico puderam ser testados como sondas fluorescentes para detectar íons Hg^{2+} em meio aquoso. No experimento realizado, a intensidade de luminescência das nanopartículas CdTe-MPA foi sucessivamente diminuída com o aumento da concentração de íons Hg^{2+} . Tal processo que ocasionou a perda gradual da luminescência, pode possivelmente ser atribuído à ligação iônica seguida por um processo de transferência efetiva de elétrons do CdTe-MPA para os íons Hg^{2+} na superfície da nanopartícula.

No ano seguinte, as mesmas nanopartículas foram sintetizadas associando duas técnicas: micro-ondas e hidrotermal (QI-HUI et al., 2010). A grande vantagem dessa metodologia foi o fato de ser possível sintetizar nanopartículas de CdTe-MPA em menos de 55 s, além de um rendimento quântico de, aproximadamente, 80%. Baseado no elevado rendimento quântico alcançado pelo método, as nanopartículas foram empregadas na detecção de impressão digital. Primeiramente, foram coletadas as impressões digitais frescas de 5 doadores, que poderiam oferecer boas impressões em diferentes superfícies não porosas, como alumínio, plástico, vidro e papel. Em seguida, as nanopartículas de CdTe-MPA foram pulverizadas sobre as impressões digitais latentes por nebulizador pneumático, posteriormente, as impressões digitais

foram queimadas com éster de cianoacrilato para conservação. Finalmente, fotografias das impressões foram tiradas com uma câmera digital sob lâmpada UV. Sendo assim, a junção das técnicas de micro-ondas e hidrotérmicas foram extremamente eficientes pois, contribuíram com o crescimento das nanopartículas de CdTe-MPA de uma forma extremamente rápida e eficiente, o rendimento quântico alcançado foi excelente, diminui drasticamente o consumo de tempo e energia, além do uso dessas nanopartículas terem boas perspectivas de ampla aplicação da indústria em biotecnologia.

Mais recentemente, as mesmas nanopartículas foram sintetizadas também por via irradiação micro-ondas e com o mesmo propósito (SINGH et al., 2017), a diferença dos dois trabalhos, em relação a síntese, foi que, enquanto Qi-hui et al (2010) sintetizou CdTe-MPA com a junção de duas técnicas e com tempos de síntese extremamente baixos e rendimento quântico alto, Singh et al (2017) obteve as nanopartículas com o uso apenas da irradiação de micro-ondas empregando tempos de síntese relativamente altos (30 a 60 minutos) e obtendo valores de rendimento quânticos bem abaixo do que foi obtido no trabalho anterior, 34%. Apesar disso, as nanopartículas sintetizadas por Singh permaneciam estáveis por pelo menos um mês.

Ainda em 2017, Ribeiro e colaboradores também relataram o processo de otimização para síntese assistida por irradiação de micro-ondas para a preparação aquosa de CdTe-MPA. As condições da síntese experimentais foram otimizadas levando em consideração a razão molar entre os reagentes precursores, pH, temperatura de síntese e o tempo de irradiação. Após a análise dos resultados obtidos, foi possível identificar interações entre algumas condições experimentais que repercutem no rendimento quântico das nanopartículas obtidas. Na melhor condição experimental, as nanopartículas de CdTe-MPA foram sintetizadas com rendimento quântico acima de 60%.

No mesmo trabalho e sob as mesmas condições de otimização, Ribeiro e colaboradores (2017) também propuseram a otimização de síntese via irradiação micro-ondas de outras nanopartículas de CdTe recobertas com outros agentes passivadores. Foram sintetizadas nanopartículas CdTe passivados com glutathione (GSH) e 2-mercaptoetanossulfonato (MES), nomeados CdTe-GSH e

CdTe- MES, respectivamente. Para as nanopartículas de CdTe-MES, a melhor condição experimental foi atribuída quando as mesmas foram sintetizadas a uma temperatura de 100°C, durante 10 minutos com rendimentos quânticos de 20%. Em relação as nanopartículas de CdTe-GSH, sob as mesmas condições, os valores de rendimento quântico chegaram a 55,1%.

Nanopartículas de CdTe-GSH, também foram sintetizadas por Zhang e colaboradores (2014). O rendimento quântico obtido foi de aproximadamente 56%, bastante semelhante ao obtido por Ribeiro (2017). A conjugação de CdTe-GSH com o anticorpo MAb foi realizada por um método de ligação covalente direta e forneceu ao anticorpo a luminescência necessária. O novo sistema conjugado (MAb-CdTe-GSH) foi utilizado para determinação da aflatoxina AFB₁ em amostras de amendoim.

A síntese via irradiação de micro-ondas de nanopartículas de CdTe revestidas com 11-mercaptoundecanóico (MUA) é relativamente recente (DONG et al., 2012), as nanopartículas sintetizadas por estes autores apresentaram um rendimento quântico moderado entre 15–30%. A possível explicação, segundo os autores, seria que, em virtude da cadeia de MUA ser muito maior do que outros agentes passivadores mais curtos, dificultaria o processo de passivação, entre o cádmio e as moléculas de MUA. A força de ligação entre o grupo tiol do MUA e o cádmio seria mais fraca resultando em mais defeitos superficiais formados na superfície. Apesar disso, as nanopartículas de CdTe-MUA se mostraram estáveis por mais de 6 meses em solução aquosa e mantidas no escuro. As nanopartículas foram usadas com sucesso para imagens de células cancerígenas fazendo com que as mesmas possam ser utilizadas como uma sonda útil e *in vivo* para diagnóstico por imagem e diagnóstico clínico.

O método de síntese de nanopartículas via irradiação micro-ondas também foi desenvolvido para obtenção de nanopartículas de CdTe recobertos com ácido tioglicólico (TGA), CdTe-TGA. He e colaboradores (2007) avaliaram os principais parâmetros de síntese (razão molar de reagentes, valores de pH do meio, temperatura de reação e tempo). Nas melhores condições experimentais as nanopartículas de CdTe-TGA foram preparadas em tempo muito curto (15

min) com excelente valor de rendimento quântico, em torno de 82%. Após a síntese as nanopartículas de CdTe-TGA foram expostas à luz ambiente sem qualquer outra fonte de luz especial, à temperatura ambiente. Com o objetivo de estudar a transformação das propriedades espectrais, as amostras foram periodicamente monitoradas por absorção UV-vis e espectroscopia fluorescente (UV-PL) a cada 5 dias durante 30 dias. Como resultado o rendimento quântico é aumentado para 98% depois do método de iluminação. Entretanto, apesar do alto valor de rendimento quântico relatado pelos autores, essa percentagem só é alcançada depois de 10 dias sob iluminação.

Nanopartículas de CdTe-TGA também foram empregadas em um ensaio fluorescente para determinação de melamina em amostras de leite (Zhang et al., 2012). O ensaio foi desenvolvido tendo como base o efeito de filtro interno (IFE) de nanopartículas de ouro (AuNPs) na fluorescência de nanopartículas CdTe-TGA. Quando as nanopartículas de CdTe-TGA foram conjugadas com AuNPs estabilizadas com citrato, a fluorescência de CdTe-TGA foi extinta significativamente (~80%) através do IFE de AuNPs. Entretanto, a melamina se ligou fortemente à superfície de AuNPs através dos grupos amina pela troca de ligante com íons citrato, onde induziu a agregação e a correspondente alteração de absorbância de AuNPs, resultando na recuperação da emissão de CdTe-TGA.

Pelo que foi relatado sobre a síntese via micro-ondas de nanopartículas de CdTe recobertos com outros agentes passivadores os trabalhos são bastante variados. No entanto, até onde se sabe, até agora, ainda não foi encontrado relato a cerca da síntese de nanopartículas de CdTe-CA via irradiação micro-ondas. Nesse contexto, a aplicação de uma técnica mais atual para síntese de nanopartículas de CdTe-CA e de baixo custo de implementação, como a síntese via irradiação micro-ondas e posteriormente, a sua caracterização e aplicação são de grande relevância.

2.2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Realizar a síntese de nanopartículas de CdTe recobertas com cisteamina assistida por irradiação de micro-ondas.

Objetivos específicos

- Otimizar o processo de síntese de nanopartículas de CdTe-CA em solução aquosa via micro-ondas avaliando a importância das possíveis interações das variáveis envolvidas na síntese das nanopartículas: influência do agente precursor, pH do meio, temperatura de irradiação do forno micro-ondas e estabilidade das nanopartículas em relação ao tempo de síntese.
- Caracterizar as nanopartículas obtidas, quanto à sua constituição e as suas propriedades fluorescentes baseada nos valores de resposta de rendimento quântico (%), comprimento de onda de absorção (nm), comprimento de onda de emissão (nm), tamanhos médios estimados das nanopartículas (nm), largura à meia altura FWHM (nm) e concentração da nanopartícula (mol L^{-1}).
- Testar as nanopartículas sintetizadas no estudo de possível supressão da fluorescência mediante a presença de nanopartícula de ouro (AuNPs).
- Avaliar o comportamento do sistema CdTe-CA/ AuNPs frente a analitos de interesse nomeadamente, Glutamina, Histamina, Captopril e Ca^{2+} .

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 REAGENTES

Todos os reagentes e padrões utilizados foram de grau analítico: cloreto de cádmio (CdCl_2 , >99%), telurito de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Te}$, >99%), cisteamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$, >98%), cisteamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$ >98%) borohidreto de sódio (NaBH_4 , >96%), citrato trissódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, >99%), cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, >99%) e ácido tetracloroáurico triidratado ($\text{HCl}_4\text{Au} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, >99%) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich® (St.Louis, MO, USA). Hidróxido de sódio (NaOH , >99%), ácido clorídrico (HCl , >99%) e dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) foram adquiridos pela Fluka® (St.Louis, MO, USA).

2.3.2 EQUIPAMENTOS

Todas as soluções foram preparadas com água purificada (condutividade $\leq 0,1 \text{ cm}^{-1}$) obtida do sistema deionizador - Q380M, fabricado pela QUIMIS® sem qualquer processo de tratamento ou purificação adicional.

Para realizar os ajustes de pH das soluções e preparar as soluções tampão, foi utilizado um pHmetro de bancada modelo Q400MT (QUIMIS®) acoplado com plataforma de agitação magnética.

As sínteses das nanopartículas de CdTe recobertas com cisteamina foram realizadas usando um forno de micro-ondas modelo CEM Discover SP®, com software (Matthews, NC, EUA), controle de temperatura na faixa de 30 a 300°C, controle de pressão (0-200 psi), potência (0- 300 W) e agitação magnética.

Para registrar as medidas de absorção molecular empregou-se um espectrofotômetro da marca Jasco® (Easton, MD, EUA), modelo V-660. Como parâmetro de medida foi utilizada a faixa de leitura entre 400 e 700 nm. Para que apresentassem intensidade de absorbância em torno ou inferior a 0,1, as alíquotas das nanopartículas foram diluídas na proporção de 1/250.

Nas medidas de fluorescência utilizou-se um espectrofluorímetro modelo RF-5301PC da marca Shimadzu tendo como fonte de excitação uma lâmpada

de arco de xenônio. Os parâmetros utilizados foram: largura da banda de 1 nm, velocidade de varredura de 1000 nm/min, espectro de emissão de fluorescência na faixa de 400 a 700 nm e comprimento de onda de excitação a 355 nm. As alíquotas das nanopartículas também foram diluídas na proporção de 1:250.

Para mensurar os rendimentos quânticos de todas as sínteses realizadas, foi utilizado um Espectrômetro Quantaurus® modelo QY-C11347-11, equipado com uma esfera de integração (Hamamatsu, Japão).

As medidas dos testes analíticos foram realizadas em um leitor de microplacas Biotek®, modelo Cytation/3 com modo de detecção UV-VIS e fluorescência, com software empregado GEN 5™ 3.03.

2.3.3 METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CdTe RECOBERTOS COM CISTEAMINA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

As nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (CdTe-CA) em fase aquosa foram preparadas em uma via sintética de única etapa assistida por irradiação de micro-ondas, a metodologia empregada foi proposta por Ribeiro et al. (2017) com algumas modificações. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Química Aplicada da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

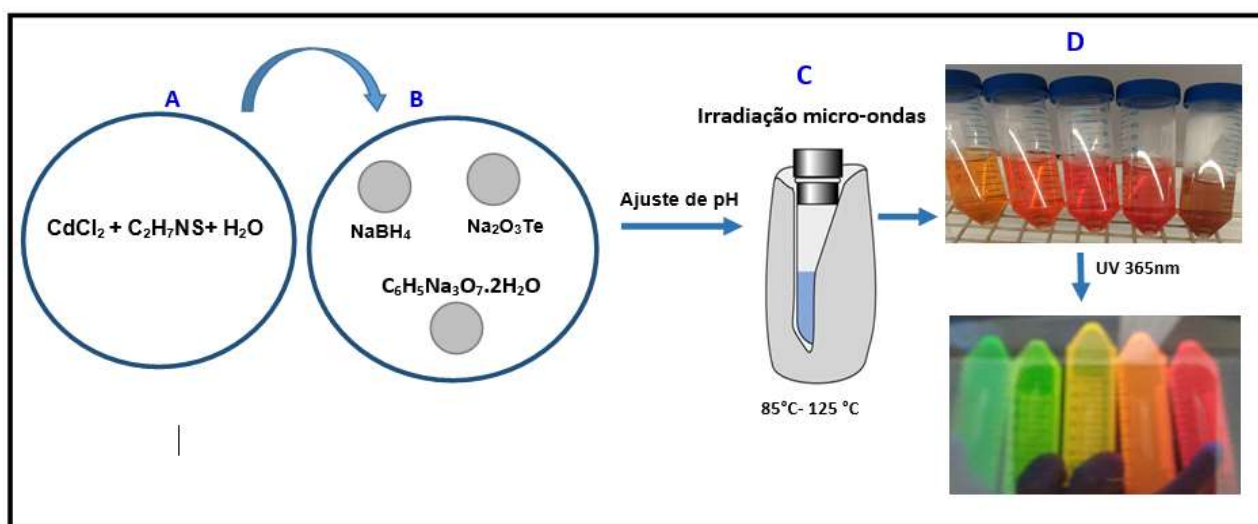
Para a síntese precursora, a razão molar inicialmente adotada de $\text{Cd}^{2+}:\text{Te}^{2-}:\text{CA}$ foi de (1: 0,05: 2), levando em consideração a síntese reportada por Wang e colaboradores (2012). Todas as proporções molares foram estabelecidas em função da concentração de cádmio (Cd^{2+}), que foi fixado em $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Com a finalidade de assegurar que todo o telúrio fosse reduzido a telurito, a quantidade de borohidreto adicionada em todas as sínteses foi fixada na relação molar de 1:1 para BH_4^- e TeO_3^{2-} e a quantidade de citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) e Cd^{2+} foi fixada numa proporção molar de 16: 1.

Neste sentido, o procedimento empregado para realizar a síntese preliminar das nanopartículas foi realizado da seguinte forma: dissolveu-se uma quantidade de CdCl_2 em 125 mL de água ultrapura, posteriormente, à esta

solução, foi acrescentado cisteamina sob agitação em uma plataforma magnética (**Figura 5A**). Com o intuito de não promover o contato entre os demais reagentes precursores antes do tempo, em outro béquer, foram adicionados separadamente borohidreto de sódio, citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e telurito de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Te}$), (**Figura 5B**). A solução resultante da mistura de cloreto de cádmio e cisteamina foi adicionada a este béquer resultando em uma solução de coloração castanho escuro. O pH inicial era de 3,24, e foi ajustado para 6,0 adicionando-se solução estoque de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 5 . Procedimento simplificado para síntese inicial de nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (CdTe-CA).



Fonte: A Autora (2018)

A solução precursora resultante no volume de 125 mL, foi dividida em 5 porções de 25 mL e transferidas para recipientes de borosilicato com capacidade total de 80 mL. Cada frasco reacional foi submetido à aquecimento controlado (entre 85 e 125°C) em micro-ondas e sob agitação constante no recipiente, onde cada um permaneceu por 15 minutos na temperatura estabelecida (**Figura 5C**). Os diferentes diâmetros de nanopartículas foram obtidos variando a temperatura de irradiação no micro-ondas entre 85 e 125°C . Para que o sistema fosse seguro durante a reação, que exigia alta temperatura e pressão, fixou-se a pressão máxima do aparelho em 200 psi. Depois de cada síntese ter sido finalizada, o vaso de reação foi rapidamente arrefecido usando uma corrente de ar de alta pressão ($\geq 25 \text{ psi}$) acoplada ao aparelho.

Continuadamente, as sínteses resultantes foram recolhidas em tubos Falcon® com capacidade total de 50 mL (**Figura 5D**) e mantidas ao abrigo da luz. Em seguida, foram realizadas todas as medidas necessárias para a caracterização do material.

2.3.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO

Com o objetivo de potencializar as propriedades espectrais e avaliar a importância das possíveis interações das variáveis na síntese das nanopartículas e assim obtê-las com menor dispersão, melhor porcentagem de rendimento quântico e estabilidade, diferentes estratégias foram adotadas.

Desta forma, após o término de cada síntese e posterior arrefecimento, as soluções precursoras resultantes foram submetidas à análise onde foram avaliados e mensurados os parâmetros: rendimentos quânticos (%), comprimento de onda de absorção (nm) e de emissão (nm) e largura à meia altura (FWMH) (nm). Os tamanhos médios estimados das nanopartículas (nm) e concentração da nanopartícula (mol L^{-1}) foram estimados acordo com a fórmula empírica descrita por YU et al (2003). De acordo com esta metodologia, para nanopartículas de CdTe, os tamanhos médios das nanopartículas podem ser calculados pela **equação 1** dada por:

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

Onde, **D** é atribuído ao diâmetro da nanopartícula, λ é o comprimento de onda referente à absorbância correspondente ao primeiro pico do espectro de absorção na região do visível para as nanopartículas.

Para o mesmo tipo de nanopartícula, a estimativa do coeficiente de extinção (ϵ) é calculada pela **equação 2**:

$$\epsilon = 3450 \Delta E(D)^{2,4} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, ΔE é atribuído à energia de transição correspondente ao primeiro pico de absorção, expressa em eV, ϵ é o coeficiente de extinção molar e D é o diâmetro da nanopartícula calculado anteriormente.

Dessa forma, é possível estimar a concentração da nanopartícula, em mol L⁻¹, aplicando-se também a lei de Lambert-Beer, **equação 3**:

$$A = \epsilon c l \quad \text{Eq. 3}$$

Onde A é absorvância, ϵ é o coeficiente de extinção por mol de partículas, C é a concentração molar (mol L⁻¹) dos nanocristais da mesma amostra e L é o comprimento do caminho óptico (cm) do feixe de radiação usado para registrar o espectro de absorção.

A partir dos resultados obtidos (**APÊNDICE A**), foi possível planejar novas estratégias que possibilitassem a obtenção de nanopartículas de melhor qualidade com boa monodispersidade e conseqüentemente, identificar interações entre algumas condições experimentais que repercutem no rendimento quântico das nanopartículas obtidas.

Nessa perspectiva, tendo como base as sínteses preliminares, pôde-se investigar um conjunto de variáveis que poderiam influenciar na síntese das nanopartículas como: agente estabilizante, proporção de telúrio, cisteamina, e agentes redutores, bem como a variação do pH, temperatura de irradiação no micro-ondas e estabilidade das nanopartículas após a síntese e com o passar do tempo. O rendimento quântico das nanopartículas sintetizadas foi utilizado como parâmetro para selecionar a melhor condição experimental.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e nenhum tratamento foi realizado nas nanopartículas para caracterizações ópticas.

2.3.5 AVALIAÇÃO DAS PROPORÇÕES DE CÁDMIO, TELÚRIO E CISTEAMINA: ENSAIOS PRELIMINARES

O estudo das razões molares de cádmio, telúrio e também do agente passivador cisteamina foi realizado em etapas. Inicialmente, através de um ensaio preliminar, foram planejadas e realizadas 12 sínteses. Nas sínteses de **1** a **3**, manteve-se a quantidade de cádmio e telúrio fixas, variando-se a quantidade de cisteamina (razão molar **1**, **2** e **4**). Em seguida, a proporção de cádmio continuou sendo mantida em 1, a proporção de telúrio foi aumentada gradativamente (**0,05**; **0,1**; **0,2** e **0,3**) e manteve-se as quantidades de cisteamina na mesma razão molar (**1**, **2** e **4**). O resumo do primeiro ensaio experimental é apresentado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Estudo preliminar do efeito da razão molar dos reagentes precursores na preparação das nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (pH 6).

Síntese	Cd ²⁺	Te ²⁻	CA
1	1	0,05	1
2	1	0,05	2
3	1	0,05	4
4	1	0,1	1
5	1	0,1	2
6	1	0,1	4
7	1	0,2	1
8	1	0,2	2
9	1	0,2	4
10	1	0,3	1
11	1	0,3	2
12	1	0,3	4

Para estas 12 sínteses iniciais, não obteve-se o resultado esperado, as soluções resultantes apresentaram coloração escura e eram turvas (indicação de material precipitado) e conseqüentemente, não apresentaram luminescência. Desta forma, foi imprescindível a realização de novos experimentos.

2.3.6 AVALIAÇÃO DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS APÓS A MUDANÇA DO AGENTE ESTABILIZANTE

Tendo em vista a melhora dos parâmetros utilizados para otimização do método, novo experimento foi realizado, dessa vez, com **6** novas sínteses. Para este fim, o reagente estabilizante, citrato de sódio foi substituído por hidroxilamina, que possui carga positiva, idêntica a da cisteamina e contrária à do citrato, e assim, repele a cisteamina, impedindo a aglomeração (RIBEIRO et al., 2013). O resumo do segundo estudo é apresentado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Efeito da proporção dos reagentes precursores na preparação das nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina (pH 6) usando cloridrato de hidroxilamina como agente estabilizante.

Síntese	Cd ²⁺	Te ²⁻	CA
1	1	0,05	1
2	1	0,05	2
3	1	0,05	4
4	1	0,1	1
5	1	0,1	2
6	1	0,1	4

A partir deste experimento, as sínteses empregaram cloridrato de hidroxilamina como agente estabilizante.

2.3.7 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE TELÚRIO

O estudo de razão molar de telúrio foi realizado em 7 experimentos, onde manteve-se a proporção de cádmio e cisteamina, em 1:2 variando-se as quantidades de telúrio em **0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 e 0,40** e mantendo o pH 6,0.

2.3.8 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE CISTEAMINA

O estudo da razão molar de cisteamina foi realizado em 6 experimentos, onde manteve-se a razão molar de cádmio e telúrio fixas em 1:0,3 e variou-se

as quantidades de cisteamina em **1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 4,0**, mantendo o pH 6,0.

2.3.9 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH

Neste trabalho, investigou-se o efeito do pH da solução precursora para a síntese das nanopartículas de CdTe-CA, com a finalidade de verificar a influência do mesmo sobre a fluorescência e o rendimento quântico das nanopartículas. Foram realizados 6 experimentos, a proporção de Cd^{2+} , Te^{2-} e CA foram mantidas em 1:0,3:2 e os pHs investigados (5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 e 8,2) foram ajustados utilizando solução estoque de HCl 1,0 mol L⁻¹.

2.3.10 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

A influência da temperatura no crescimento das nanopartículas e no rendimento quântico foi avaliada (em termos de comprimentos de onda de absorção e emissão máximos) enquanto o processo de otimização das razões molares era realizado. Foram sintetizadas nanopartículas de tamanhos variados, o tempo de permanência de irradiação foi fixado em 15 min e as temperaturas de irradiação em micro-ondas variaram entre **85 e 125 °C**.

2.3.11 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TEMPORAL DAS NANOPARTÍCULAS

Realizou-se o estudo da estabilidade das nanopartículas com o propósito de averiguar depois de quanto tempo, após a síntese, as propriedades espectrais se manteriam. Desta forma, as medidas foram realizadas imediatamente após o término de cada síntese e após 10, 20 e 30 dias. Enquanto se aguardava as datas adequadas para realização das novas medidas, as nanopartículas sintetizadas foram estocadas em armário adequadosob o abrigo da luz.

2.3.12 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM CITRATO

A síntese das nanopartículas de ouro (AuNPs) estabilizadas por citrato foi realizada segundo a metodologia descrita por Lin et al., (2007) e Xiao et al., (1999) com mínimas modificações.

O método baseia-se na redução de íons $[\text{AuCl}_4]^-$ por citrato de sódio em um método simples e rápido. Os íons citrato atuam tanto na redução como na passivação de AuNPs, evitando a agregação graças a alta densidade de carga negativa proporcionada pelos grupos carboxilato ancorados na superfície. A solução de HAuCl_4 0,01% (m/v) foi preparada e submetida à aquecimento até ebulição, ao abrigo da luz. Após ebulição, foi adicionado à reação 1 mL da solução de citrato de sódio 1% (m/v). A solução permaneceu em ebulição a temperatura de 150°C por 10 minutos resultando em uma solução de cor vinho (Figura 6).

Figura 6. Solução final das nanopartículas ouro logo após o procedimento de síntese.



Fonte: A Autora (2018)

Após o término de cada síntese e posterior resfriamento das respectivas soluções, as mesmas foram submetidas à análise para mensurar o comprimento de onda de absorção e suas respectivas intensidades. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e após diluição. A solução estoque resultante

foi armazenada em frascos de vidro escuro, protegido da luz e estocada em refrigerador.

2.3.13 EFEITO DE AuNPs NA FLUORESCÊNCIA DAS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA

Realizou-se um estudo de possível supressão da fluorescência das nanopartículas CdTe-CA mediante a presença de AuNPs. O objetivo foi avaliar a concentração de AuNPs necessária para provocar a supressão parcial da luminescência de CdTe-CA. Foi analisada a nanopartícula de CdTe-CA na razão molar 1:0,3:2 sintetizada na temperatura de 85 °C. De acordo com os dados espectrais obtidos, a possibilidade de sobreposição entre o espectro de absorção de UV de AuNPs e o espectro de emissão de fluorescência de CdTe-CA seria mais eficiente.

Na sequência, foram preparadas soluções estoque das nanopartículas de CdTe-CA bem como de AuNPs. A concentração da solução inicial de ambas foi $1 \mu\text{mol L}^{-1}$, a partir desta solução estoque, foram efetuadas outras diluições nas devidas proporções. As medidas dos testes analíticos foram realizadas em um leitor de placas com capacidade para 96 poços, onde cada poço tem capacidade total de 250 μL .

A análise da supressão da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA na presença de AuNPs foi realizada, primeiramente, fixando a concentração das nanopartículas de CdTe-CA em $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (100 μL de volume adicionado) misturadas a uma quantidade adequada de água. Essa intensidade do sinal, foi atribuída como F_0 . Os demais poços, foram preenchidos com 100 μL de CdTe-CA, seguido de AuNPs em concentrações crescentes que variaram de 0,04 a $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (10 a 100 μL) e misturadas a uma quantidade adequada de água. Essas intensidades de sinal, foram atribuídas como F .

A curva de calibração foi realizada com os valores obtidos da razão F_0/F versus a concentração de AuNPs, onde F_0 e F correspondem às intensidades de fluorescência na ausência e presença de AuNPs, respectivamente. Todo o teste foi realizado em triplicata.

2.3.14 ANÁLISE DO TEMPO DE INTERAÇÃO ENTRE AS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA E AuNPs

Posteriormente, foi realizado o estudo de tempo de reação comparando o comportamento do sistema QDs CdTe-CA antes e depois de adição de uma concentração fixa de nanopartículas de AuNPs ($0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$) para identificar, a partir de quanto tempo, após a supressão da luminescência, o sistema iria adquirir estabilidade. O acompanhamento do sinal da mistura foi monitorado durante 10 minutos, sendo as leituras realizadas a cada 2 min.

2.3.15 ESTUDO DA SELETIVIDADE

A seletividade é um parâmetro muito importante para avaliar o desempenho de um ensaio analítico de fluorescência. Portanto, uma resposta altamente seletiva ao analito em relação a outras espécies potencialmente concorrentes é necessária.

Mediante a resposta obtida em relação ao sistema CdTe-CA/AuNPs, foi realizado o estudo que avalia o comportamento do sistema frente a analitos de interesse nomeadamente, Glutamina, Histamina, Captopril e Ca^{+2} .

Neste experimento, além das leituras referentes às nanopartículas de CdTe-CA e do sistema CdTe-CA/AuNPs, foram realizadas medidas para o sistema contendo CdTe-CA/AuNPs/analito. Neste procedimento, a concentração de cada analito utilizada no procedimento foi fixada em $0,347 \text{ mmol L}^{-1}$.

2.3.16 DETERMINAÇÃO DE GLUTAMINA

A determinação de glutamina foi realizada nos seguintes passos: inicialmente, para confirmar a intensidade da fluorescência das nanopartículas sem adição de quaisquer outros reagentes, $100 \mu\text{L}$ de nanopartículas de CdTe-CA ($0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram misturadas a uma quantidade adequada de água.

Na etapa seguinte, para promover a supressão da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA na presença de AuNPs, outra medida foi realizada

com a solução contendo, as nanopartículas de CdTe-CA, seguido da adição de AuNPs na concentração fixa de $0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$ acompanhado da quantidade adequada de água. Essa intensidade do sinal foi atribuída como F_0 .

Por último, o mesmo experimento foi efetuado adicionando as concentrações fixas de CdTe-CA e AuNPs, seguido das concentrações crescentes de glutamina ($0,0695 \text{ mmol L}^{-1}$ a $0,695 \text{ mmol L}^{-1}$) e essa intensidade do sinal foi atribuída como F . A curva de calibração foi realizada com os valores obtidos da razão F_0/F calculado como função de resposta, para avaliar a concentração de glutamina, onde F_0 e F correspondem às intensidades de fluorescência na ausência e presença de glutamina, respectivamente. Todos os testes foram realizados em triplicata.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

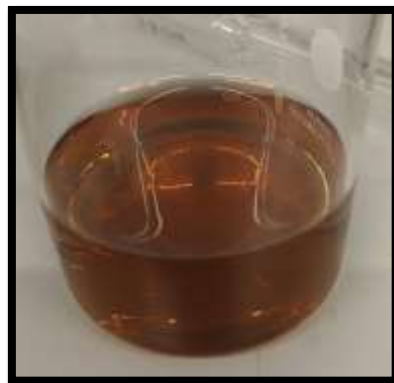
2.4.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CDTE RECOBERTAS COM CISTEAMINA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

As nanopartículas de CdTe recobertas com cisteamina (CdTe-CA) foram preparadas por via sintética em uma única etapa, assistida por irradiação de micro-ondas. A metodologia empregada foi proposta por Ribeiro e colaboradores (2017) com algumas modificações e a síntese inicial adotou a razão molar Cd:Te:CA de 1: 0,05: 2 reportada por Wang e colaboradores (2012). Em todas as sínteses, as nanopartículas obtidas foram recolhidas e mantidas ao abrigo da luz para, posteriormente, serem caracterizadas.

Inicialmente, foram realizadas 12 sínteses das nanopartículas de CdTe-CA, onde utilizou-se como reagente estabilizante, o citrato de sódio. Nestas sínteses, procurou-se variar as razões molares de Cd^{2+} , Te^{2-} e cisteamina (CA). No entanto, não se obteve o resultado esperado, as soluções resultantes apresentaram coloração escura, ficaram turvas ou precipitaram e conseqüentemente, não apresentaram luminescência. Por este motivo, o reagente estabilizante, citrato de sódio foi substituído por cloridrato de hidroxilamina (**ANEXO**).

O cloridrato de hidroxilamina, possui carga positiva, idêntica a da cisteamina e contrária à do citrato, por isso ocorre a repulsão da cisteamina impedindo a aglomeração (RIBEIRO et al., 2013). Em acréscimo, a hidroxilamina evitou a oxidação do Te^{2-} e possibilitou a estabilização necessária para o crescimento das nanopartículas (PEI et al., 2012). Nas soluções resultantes das sínteses, observou-se a mudança da coloração da solução precursora que não mais permanecia escura e turva como nas sínteses anteriores. A nova solução mostrou-se límpida e de coloração castanha (**Figura 7**) sugerindo que a mudança do agente estabilizante foi eficiente.

Figura 7. Solução resultante do emprego do cloridrato de hidroxilamina como solução precursora na síntese das nanopartículas de CdTe recobertas com cisteamina, antes do aquecimento



Fonte: A Autora (2018)

Outra particularidade, atribuída a mudança do agente estabilizante foi a mudança do pH da solução. O pH inicial que era 3,2 passou para 8,2 e o ajuste para pH 6,0 foi realizado com adição de solução estoque de HCl 1,0 molL⁻¹. Nessa perspectiva, a mudança do agente estabilizante para cloridrato de hidroxilamina não só fez diferença na protonação do grupo amino da molécula da cisteamina para estabilizar efetivamente as nanopartículas, mas também promoveu a cinética de crescimento (PEI et al., 2012).

2.4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE DE CdTe-CA QDs

A formação das nanopartículas, em geral, depende de uma série de fatores que podem interagir de uma forma sinérgica ou antagônica na formação ou na degradação de um material. A maior ou menor agregação de precursores (moléculas ou íons), a razão molar ligante-monômero, a temperatura da reação, concentração dos precursores, pH, tempo de aquecimento e até mesmo a ordem em que os reagentes são adicionados, são os fatores mais significativos que afetam a cinética do processo para a formação das nanopartículas de CdTe (PASSOS et al., 2016; RIBEIRO et al., 2017).

Desta forma foi realizada a avaliação das razões molares de telúrio, cisteamina, do pH do meio e temperatura de síntese, buscando obter nanopartículas com elevados rendimentos quânticos (%).

2.4.3 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE CÁDMIO, TELÚRIO E CISTEAMINA NA SÍNTESE DE CdTe-CA QDs

As razões molares dos precursores têm um papel importante na obtenção do produto final. O excesso de um dos reagentes pode ocasionar a precipitação antes de finalizar a síntese, ou a decomposição incompleta dos agentes precursores (HE et al., 2006). Por outro lado, a escassez também pode ocasionar dificuldade no processo de passivação e no crescimento das nanopartículas implicando diretamente nas percentagens de rendimento quântico (ZHAO et al., 2013; RIBEIRO et al., 2013). Já o “excesso moderado” de um dos precursores promoverá a formação de QDs com alta intensidade de fluorescência, pois proporciona a condição desejada para a formação da superfície mais favorável (ZHAO et al., 2013).

Alguns trabalhos sugerem uma correlação ideal entre as proporções de $\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{2-}$. Qi-Fan e colaboradores (2007) sugere que precipitações podem ocorrer quando a concentração de Te^{2-} é maior que a metade da concentração de Cd^{2+} , ou seja, a proporção $\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{2-}$ nunca deve ser superior a 1:0,5, entretanto, dependendo do processo envolvido, essa proporção é bastante relativa.

Com o objetivo de estabelecer a melhor proporção, foram realizadas sínteses de CdTe-CA QDs, com diferentes razões molares de Te^{2-} e CA, mantendo o Cd^{2+} constante. As sínteses foram realizadas a diferentes temperaturas e foram medidos os valores de rendimento quântico (%). Os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores de rendimento quântico (R, %) a diferentes temperaturas, obtidos para as diferentes razões molares de Cd^{2+} : Te^{2-} :CA, empregadas na síntese das nanopartículas de CdTe-CA, usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0).

Síntese	Cd^{2+}	Te^{2-}	CA	R(%) 85 °C	R (%) 95 °C	R(%) 105 °C	R(%) 115 °C	R(%) 125 °C
1	1	0,05	1	7,7	7,9	8,0	7,0	6,9
2	1	0,05	2	8,9	9,0	9,5	8,4	8,3
3	1	0,05	4	6,2	6,9	6,8	7,0	6,3
4	1	0,1	1	9,9	10,5	9,6	9,3	9,0
5	1	0,1	2	13,9	14,2	14,5	13,9	13,5
6	1	0,1	4	13,4	15,2	13,6	13,9	12,5

De acordo com a **Tabela 3**, a medida que a razão molar de cisteamina aumentou de 1 para 2, os rendimentos quânticos também aumentaram para as duas razões molares de Te^{2-} (0,05 e 1,0). Segundo a literatura (BELCASTRO et al., 2008; YANG et al., 2008) apesar das nanopartículas de CdTe-CA serem bifuncionais, a cisteamina se une ao cádmio, preferencialmente, pela ligação tiol-Cd. Este comportamento é significativamente diferente das nanopartículas de CdTe recobertos com ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e ácido tioglicólico (TGA), por exemplo, que além do grupo tiol (SH), podem se ligar também pelo grupo carboxílico (COOH). Desta maneira, mais moléculas de cisteamina seriam necessárias para recobrir o núcleo de CdTe e diminuir os defeitos na superfície e consequentemente, possibilitar a obtenção de nanopartículas de melhor qualidade com boa monodispersidade.

Em contrapartida, quando a razão molar passou para 4, foi possível observar também, que o excesso de cisteamina reduziu os valores de rendimento quântico em grande parte das condições estudadas. Provavelmente, o excesso de reagente não participante do processo de passivação tenha influenciado negativamente no crescimento e formação das nanopartículas, fazendo com que os valores de rendimento quântico diminuíssem. Isso ocorreu

de forma mais acentuada nas sínteses onde a razão molar de Te^{2-} era 0,05, provocando defeitos de superfície. O aumento da proporção de telúrio para 0,1, influenciou positivamente, aumentando os valores de rendimento quântico, pois contrabalanceou com o aumento da proporção de cisteamina.

Em relação as temperaturas, observou-se que os valores de rendimento quântico aumentaram até que a temperatura de síntese atingiu 95 °C e/ou 105°C. Nas demais temperaturas, houve um decaimento nos valores de rendimento, indicando que elevadas temperaturas é um fator prejudicial à formação das nanopartículas. Isso pode ser atribuído à decomposição da cisteamina. Assim, quando a síntese é submetida a elevadas temperaturas ocorre a perda do efeito estabilizador da cisteamina. De fato, em se tratando de nanopartículas de CdTe-CA, são raros os trabalhos que realizam sínteses a temperaturas acima de 100°C, visto que os valores de rendimento quântico tendem a diminuir consideravelmente após ultrapassarem esta temperatura. (ZHU et al., 2009; HE, et al., 2007).

Mais recentemente, Ribeiro e colaboradores (2017) investigaram a influência da temperatura nos valores de rendimento quântico de nanopartículas de CdTe revestidos com grupos tiol. Foram sintetizadas nanopartículas de CdTe com três diferentes agentes passivadores, MES, GSH, e MPA na faixa de temperatura de 80 a 160°C. Nos três casos os valores de rendimento quântico aumentaram consideravelmente a medida que aumentava a temperatura de síntese, entretanto, a partir de uma dada temperatura os valores decaíram drasticamente. Em todos os casos, os melhores valores de rendimento quântico não ultrapassaram a temperatura de 110°C.

Neste sentido, as sínteses onde houve o aumento da razão molar de CA e de telúrio foram as que mostraram maior desempenho. Portanto, estabeleceu-se a razão molar de Cd^{2+} :CA, 1:2 e a razão molar de Te^{2-} foi avaliada.

2.4.4 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE TELÚRIO

Considerando que quanto maior a razão molar de Te^{2-} maior o rendimento quântico, variou-se a razão molar de Te^{2-} e calculou-se o rendimento quântico, conforme mostra a **Tabela 4**.

Tabela 4. Valores de rendimento quântico (R, %) a diferentes temperaturas, obtidos na avaliação da razão molar de telúrio empregada na síntese de nanopartículas de CdTe-CA usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0).

Síntese	Cd^{2+}	Te^{2-}	CA	R(%) 85 °C	R (%) 95 °C	R(%) 105 °C	R(%) 115 °C	R(%) 125 °C
1	1	0,05	2	13,1	13,0	13,1	12,7	11,8
2	1	0,10	2	17,8	17,0	17,0	19,2	16,3
3	1	0,15	2	19,5	19,7	20,0	19,6	19,2
4	1	0,20	2	21,4	21,8	21,5	21,1	20,0
5	1	0,25	2	23,4	22,8	22,5	22,6	22,1
6	1	0,30	2	27,5	27,9	26,0	26,2	26,0
7	1	0,40	2	23,1	22,5	22,8	22,2	21,6

De acordo com a **Tabela 4**, pode-se observar que conforme a razão molar de telúrio aumenta de 0,05 para 0,30, o rendimento quântico também aumenta. Na temperatura de síntese de 95 °C, o rendimento passa de 13% para 27,9%, nas proporções Cd^{2+} : Te^{2-} : CA de **1:0,05:2** e **1:0,30:2**, respectivamente.

Apesar do bom desempenho dos valores de rendimento quântico com o aumento da proporção de telúrio, ao alcançar a maior razão molar investigada, que foi de **0,40**, os valores de rendimentos quânticos, para todas as temperaturas testadas, diminuíram consideravelmente. Portanto, é provável que em razões molares mais elevadas, pode ocorrer a saturação da quantidade de telúrio, que não foi reduzida, em relação aos demais ligantes fazendo com que houvesse o decaimento dos valores de rendimento quântico.

A influência das razões molares de telúrio nos valores dos rendimentos quânticos das nanopartículas obtidas também foi investigado por Wang et al., (2012). Os autores testaram as razões molares de telúrio, em três proporções: uma menor, uma intermediária e uma superior. Na oportunidade, também foi comprovado que o excesso de telúrio fez com que os valores de rendimento

quântico fossem reduzidos pela metade devido ao seu excesso. Foram obtidas nanopartículas de CdTe-CA, com rendimento quântico máximo de 10,73%.

Neste sentido, a síntese com o maior rendimento quântico foi obtida com a razão molar de cádmio, telúrio e cisteamina de **1:0,3:2** enquanto os menores valores de rendimento quântico foi a **1:0,05:2**. Em relação a estas sínteses, os resultados obtidos de comprimentos de onda absorção e emissão e tamanho para diferentes temperaturas são mostrados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores de comprimento de onda de absorção, emissão e tamanho obtidos na avaliação da razão molar de telúrio empregada na síntese, a diferentes temperaturas, de nanopartículas de CdTe-CA usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0).

Razão molar Cd ²⁺ :Te ²⁻ : CA	1:0,05:2					1:0,3:2				
Temperatura (°C)	85	95	105	115	125	85	95	105	115	125
λ_{abs} (nm)	523	525	540	574	599	514	526	542	562	583
λ_{emi} (nm)	545	550	559	587	603	541	552	568	587	612
Tamanho (nm)	2,84	2,90	3,00	3,42	3,66	2,64	2,95	3,22	3,40	3,54

λ_{abs} : comprimento de onda de absorção; λ_{emi} : comprimento de onda de emissão

De acordo com a **Tabela 5** foi possível evidenciar, a partir dos dados numéricos obtidos que, ao elevar a temperatura de irradiação no micro-ondas, ocorreu o crescimento das nanopartículas, o que também poderá ser observado através do aumento progressivo dos valores de comprimentos de onda máximos de absorção e emissão (RIBEIRO et al., 2017).

Deste modo, os resultados obtidos nesses ensaios (razão molar de Cd²⁺: Te²⁻:CA de **1:0,3:2**) serviram como parâmetro para dar continuidade ao processo de otimização de síntese das nanopartículas.

2.4.5 AVALIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE CISTEAMINA

O experimento que avaliou a proporção de cisteamina foi realizado fixando a razão molar de Cd^{2+} : Te^{2-} em 1:0,3 e variando as razões molares de cisteamina de **1** a **4**. Os resultados obtidos de rendimento quântico, em diferentes temperaturas, são mostrados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Valores de rendimento quântico (R, %) a diferentes temperaturas, obtidos na avaliação da razão molar de cisteamina empregada na síntese de nanopartículas de CdTe-CA usando cloridrato de hidroxilamina como reagente estabilizante (pH 6,0).

Síntese	Cd^{2+}	Te^{2-}	CA	R(%) 85 °C	R (%) 95 °C	R(%) 105 °C	R(%) 115 °C	R(%) 125 °C
1	1	0,3	1,0	24,9	25,2	25,7	24,1	24,3
2	1	0,3	1,5	26,1	26,7	25,3	25,3	24,9
3	1	0,3	2,0	27,8	28,1	27,5	26,7	26,6
4	1	0,3	2,5	27,4	27,7	26,5	26,4	25,5
5	1	0,3	3,0	27,1	27,2	27,0	26,0	26,3
6	1	0,3	4,0	21,1	21,3	21,2	21,8	20,4

De acordo com os dados obtidos na **Tabela 6**, observa-se que, para todas as temperaturas de síntese, o rendimento quântico aumentou até a razão molar de cisteamina igual a 2,0. Quando a proporção aumentou para 2,5, os valores de rendimento quântico diminuíram. As altas concentrações de cisteamina acarretaram na diminuição moderada dos valores de rendimento quântico, indicando que provavelmente o excesso do mesmo, em relação a razão molar dos outros precursores, tenha dificultado o processo de passivação provocando defeitos de superfície. Neste sentido, a razão molar que mais se adequou em relação as proporções testadas de cádmio, telúrio e cisteamina permaneceu sendo **1:0,3:2** de Cd^{2+} : Te^{2-} :CA, com rendimento de 28,1%, a 95 °C. Na análise dos resultados de rendimento quântico obtidos pela mesma proporção no experimento anterior (**Tabela 5**), observa-se que, os valores de R (%) foram praticamente iguais. Os resultados de comprimento de onda de absorção e

emissão e tamanho para as diferentes temperaturas de síntese, nas razões molares de $\text{Cd}^{2+}:\text{Te}^{2-}:\text{CA}$ **1:0,3:2**, são os mesmos já mostrados na **Tabela 5**.

2.4.6 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH

As nanopartículas com compostos passivadores ácidos ou básicos são sensíveis à mudança do pH uma vez que este pode alterar a carga superficial das moléculas e dificultar o processo de passivação formando defeitos de superfície nas nanopartículas (TEDSANA et al., 2013). Por esse motivo, o pH da solução deve ser rigorosamente controlado.

Os resultados obtidos após variar o pH do meio de 5,0 a 8,2, são mostrados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Influência do pH no rendimento quântico (R) das nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas na proporção $\text{Cd}^{2+}:\text{Te}^{2-}:\text{CA}$ de 1:0,3:2, a diferentes temperaturas.

Síntese	pH	R(%) 85 °C	R (%) 95 °C	R(%) 105 °C	R(%) 115 °C	R(%) 125 °C
1	5,0	19,1	19,9	20,3	19,8	19,2
2	5,5	24,5	23,7	23,0	23,6	22,9
3	6,0	26,7	26,9	26,4	26,0	25,5
4	6,5	24,6	25,6	26,1	24,9	25,0
5	7,0	25,0	25,2	27,4	26,9	24,4
5	8,2	22,7	21,8	22,6	23,6	22,5

De acordo com a **Tabela 7**, os resultados obtidos demonstraram que, a variação de pH da solução afetou o rendimento quântico das nanopartículas sintetizadas. Logo, melhores características do sensor poderão ser obtidas por simples ajustes do pH da solução.

Na análise dos resultados, observa-se que, os melhores valores de rendimento quântico são atingidos quando o pH do meio é 6,0. Observa-se, para a temperatura de 95 °C, que estes valores aumentaram de 19,9% (pH 5,0) para 26,9% (pH 6,0), em seguida, ocorre a diminuição nas percentagens de rendimento quântico. O menor valor é obtido em pH 8,2, para todas as

temperaturas de síntese avaliadas. Demonstrando assim, que em pHs ligeiramente ácidos, os valores de rendimento quântico tiveram o melhor desempenho.

Neste sentido, a melhor condição, em relação aos maiores valores de rendimento quântico puderam ser obtidos com o pH na faixa entre 6,0 e 7,0. Embora o rendimento quântico no pH 7,0 também tenha sido bom, chegando a 27,4% (a 105 °C), os valores de rendimento quântico neste pH oscilaram muito chegando a 24,4 %.

Curiosamente, no pH 8,2, quando não houve o ajuste de pH com HCl os rendimentos quânticos caíram drasticamente, em torno de 23,6% corroborando com o fato de ser indispensável o emprego do controle de pH na síntese de nanopartículas. Desta forma, o pH 6,0 foi selecionado uma vez que demonstrou maiores valores de rendimento quântico, 26,9%, na temperatura empregada.

De fato, estudos evidenciam que o cádmio e o tiol demonstraram formar diferentes complexos polinucleares em água e essa depende fortemente do pH da solução (SWAYAMBUNATHAN et al., 1990). As nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina são frequentemente preparados em uma solução ácida (YANG et al., 2008). De fato, nos trabalhos em que nanopartículas de cisteamina são sintetizadas, independente do método, os valores de pH sempre estão em torno de 5 e 6 (**Quadro 2, Introdução**).

Estes resultados corroboram com os dados obtidos por Wang et al., (2012) e Pei et al., (2012) onde a faixa de pH que resultou no melhor valor de rendimento quântico foi de 5,85, e 6,0, respectivamente, entretanto, a melhor medida de rendimento quântico alcançada por Wang et al. (2012) não ultrapassou 11%, enquanto que Pei et al. (2012) obteve o valor máximo de rendimento quântico de 9,2%.

A mesma ocorrência descrita por Yang et al., (2008), onde foi demonstrado que as nanopartículas de CdTe recobertos com cisteamina eram mais estáveis em soluções aquosas a valores de pH ligeiramente ácidos e neutros e o melhor valor de rendimento que puderam atingir foi de 19,7%. Bem

como, reportado por Qi-Fan et al. (2007) cujo valor de pH utilizado foi 5,6, e o melhor rendimento quântico foi de 15%.

Mais recentemente, nanopartículas de CdTe-CA foram sintetizadas por Ribeiro et al. (2013) por via eletroquímica, onde o pH de síntese também foi mantido em 6,0. Apesar de relatar que a síntese em questão foi obtida com alto rendimento quântico e grande estabilidade, o autor não informa os valores das medidas e porcentagens.

Consequentemente, o estudo demonstrou que além de comprovar que os melhores valores de rendimento quântico foram obtidos no pH 6,0, ao comparar os valores de rendimentos obtidos neste trabalho observou-se que os mesmos são consideravelmente maiores do que a maioria dos trabalhos envolvendo síntese de CdTe-CA. (**Quadro 2, Introdução**).

2.4.7 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NO CRESCIMENTO E RENDIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS

Independente da metodologia de síntese empregada, a temperatura é extremamente importante no processo de síntese de nanopartículas. Em se tratando de síntese de nanopartículas via irradiação de micro-ondas, temperaturas muito elevadas causam maior distribuição de populações (maior FWHM), maiores defeitos na superfície, ocasionando menor recobrimento e vão de encontro as propriedades espectrais desejadas. Por outro lado, dependendo do recobrimento utilizado, as temperaturas relativamente baixas (60 a 100 °C) são teoricamente, consideradas mais favoráveis à formação de nanopartículas uma vez que reduz efetivamente o número de defeitos na superfície. Como resultado, é suposto que se obtenha nanopartículas com maior poder luminescente, maior rendimento quântico, menor distribuição de populações e consequentemente picos mais estreitos e simétricos (menor FWHM) (LI et al., 2005; QIAN et al., 2005; HE et al., 2008; ZHU et al., 2009).

O emprego da irradiação de micro-ondas, têm a vantagem de permitir que o procedimento de síntese ocorra em alta temperatura, o que facilita significativamente no controle da síntese das nanopartículas (ZHU et al, 2009),

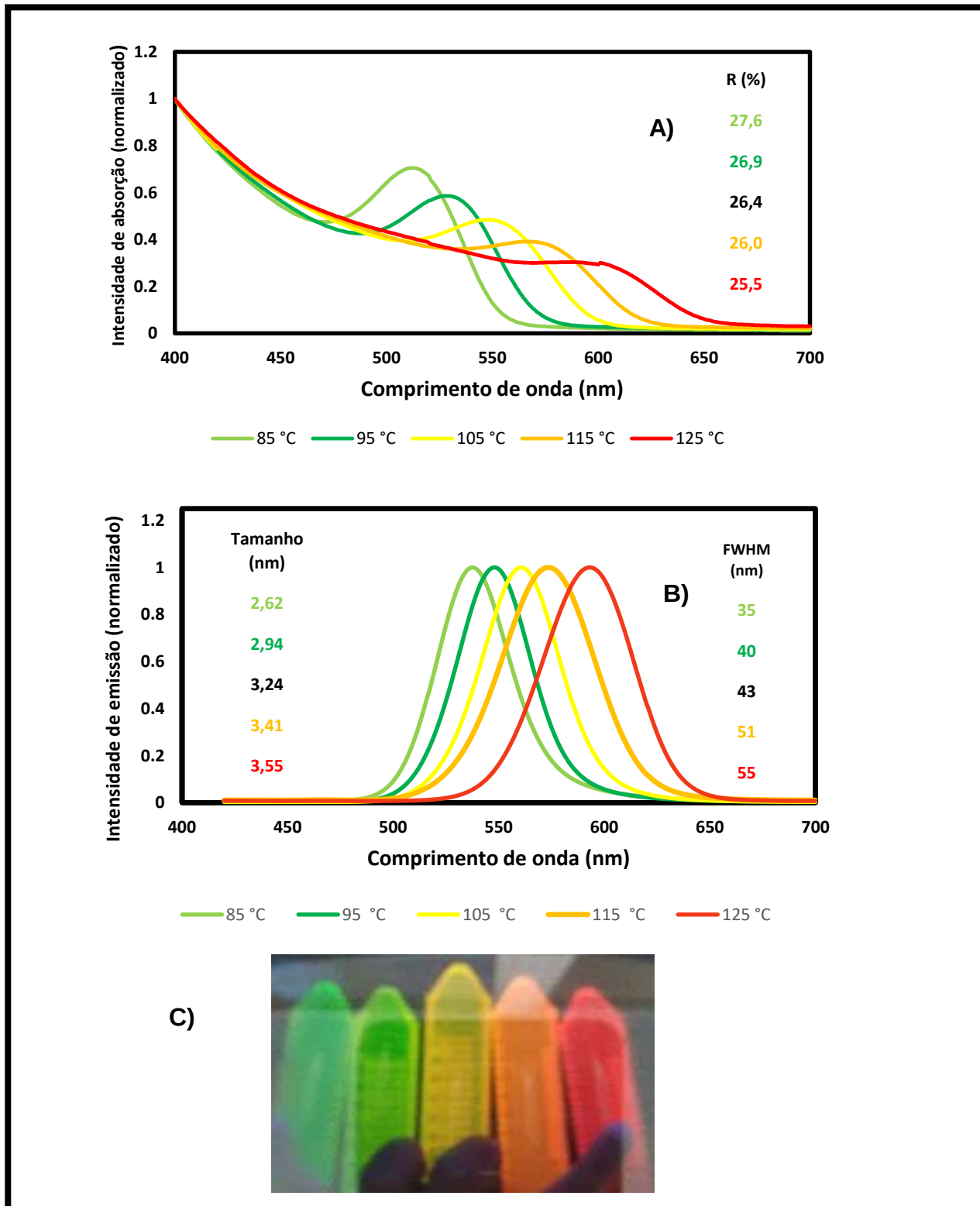
além de tornar o procedimento mais seguro. Na otimização realizada, o objetivo foi reduzir a temperatura de síntese permitindo que a taxa de crescimento das nanopartículas seja acelerada, mantendo suas propriedades ópticas.

Como já foi parcialmente discutido, em geral, a temperaturas mais elevadas, as nanopartículas tendem a apresentar valores de rendimento quântico menores devido ao grande número de defeitos na superfície, resultantes do crescimento lento das nanopartículas (LI et al., 2005). Não obstante, também deve-se mencionar que temperaturas excessivas também podem causar uma ampla distribuição de populações e uma grande quantidade de defeitos de superfície, prejudicando assim as propriedades espectrais das nanopartículas e seus rendimentos quânticos. Outro fator que pode ser atribuída ao excesso de temperatura seria à decomposição de algum precursor, no caso a cisteamina, o que prejudica a passivação da superfície de CdTe, acarretando na queda dos valores de rendimento quântico (RIBEIRO et al., 2017).

Por conta desses fatores, também pode-se observar o aumento dos valores de FWHM devido a ampla quantidade de populações e distribuição de tamanho das nanopartículas uma vez que os núcleos de CdTe podem não estar disponíveis para formar o sistema *core-shell* com a cisteamina não produzindo íons suficientes para recobrir o núcleo ocasionando os defeitos de superfície (HE et al., 2006).

Os resultados para a síntese de CdTe recobertos com cisteamina na proporção **1:0,3:2** nas temperaturas de síntese compreendidas entre 85 e 125 °C são mostrados nas **Figuras 8 (A e B)**.

Figura 8. Espectros de A) absorção e B) emissão, normalizados, das nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas nas temperaturas entre 85 e 125°C e C) cores das nanopartículas com diferentes tamanhos.



Fonte: A Autora (2018)

Uma vez que a luminescência das nanopartículas depende do tamanho, observa-se na **Figura 8**, que é possível avaliar a taxa de crescimento das mesmas a partir do deslocamento do verde passando pelo amarelo e laranja, até chegar ao vermelho.

Na **Figura 8A**, pode-se verificar, assim como nos experimentos anteriores, que na maioria das vezes, a medida que aumentava a temperatura de síntese, os máximos dos espectros tendiam para comprimentos de onda maiores, havendo um deslocamento para regiões de menor energia. Já os resultados obtidos na **Figura 8 B** demonstram que, como esperado, o aumento de temperatura está diretamente relacionado com o aumento do tamanho das nanopartículas, o que também poderá ser observado através do aumento progressivo dos comprimentos de onda máximos de emissão. Além disso, os espectros mostraram altos valores de FWHM, comprovando que as partículas foram menos monodispersas para essas temperaturas. Na **Figura 8 C**, observa-se a diferença de cores das soluções coloidais de CdTe-CA, que variou do verde para o vermelho.

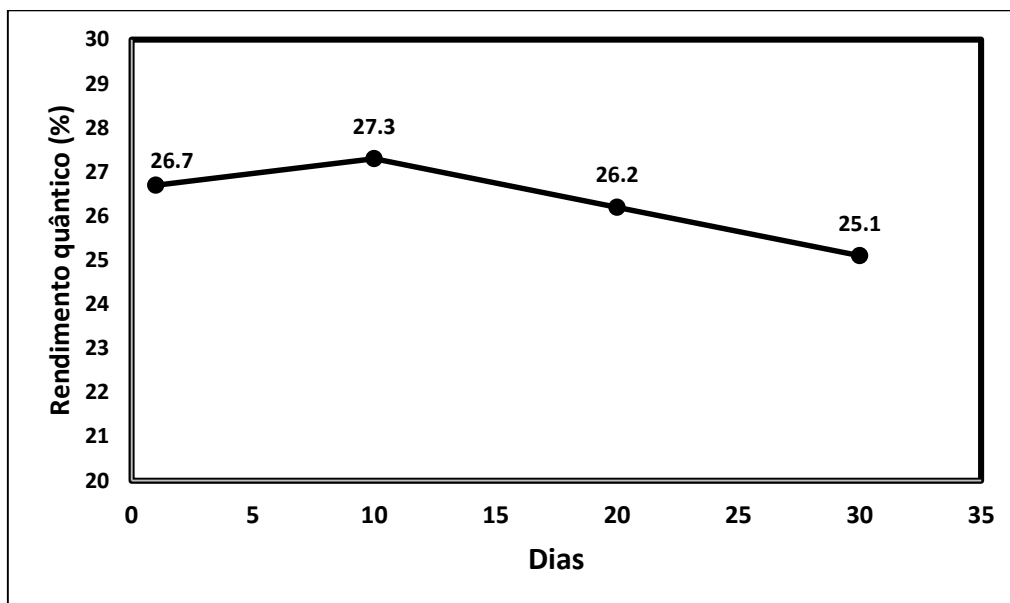
Portanto, em se tratando de nanopartículas de CdTe-CA, a utilização de temperaturas mais brandas torna a síntese mais eficiente em termos de valores obtidos de rendimento quântico.

Nessa investigação, as nanopartículas com melhores características ópticas foram obtidas com as nanopartículas de CdTe-CA na razão molar **1:0,3:2** apresentando tamanho de 2,62 nm, FWHM de 35 nm e rendimento quântico em torno de 27 %, fixando a temperatura de irradiação em 85 °C.

2.4.8 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TEMPORAL DAS NANOPARTÍCULAS

Os resultados do estudo que avaliou a estabilidade temporal da síntese de nanopartículas de CdTe-CA sintetizados na razão molar **1:0,3:2** na temperatura de 85 °C, são mostradas na **Figura 9**.

Figura 9. Rendimentos quânticos das nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas na temperatura de 85°C, na razão molar (1:0,3:2) com o passar do tempo (1°, 10°, 20° e 30° dias).



Fonte: A Autora (2018)

Os dados obtidos (**Figura 9**) mostraram um tênue aumento nos valores de rendimento quântico quando completou 10 dias que a síntese havia sido realizada. Entretanto, também observou-se diminuição nesses valores no 20º dia. Apesar da queda gradual com o decorrer do tempo, vale ressaltar que a diminuição não foi altamente significativa, uma vez que após 30 dias a maior queda foi de, aproximadamente, -8,05% em relação ao valor mais alto, sendo assim, pode-se considerar que as nanopartículas ainda permaneciam com bom nível de estabilidade, mesmo estando estocadas em solução.

Além desse fato, vale salientar que as nanopartículas de CdTe-CA sintetizadas via micro-ondas mesmo após 30 dias da análise, ainda permaneceram com valores de rendimento quântico superiores à maioria dos estudos envolvendo síntese de nanopartículas de CdTe-CA, os quais na maioria dos casos, não ultrapassa os 20%.

Nanopartículas de CdTe-CA foram sintetizadas por Kuang et al. (2010) e foi relatado que as mesmas foram estáveis durante 90 dias quando mantidas no escuro a 20-25 °C. Neste caso, se fez necessário obter o precipitado de CdTe-CA, adicionar acetona à solução e separar os precipitados por centrifugação,

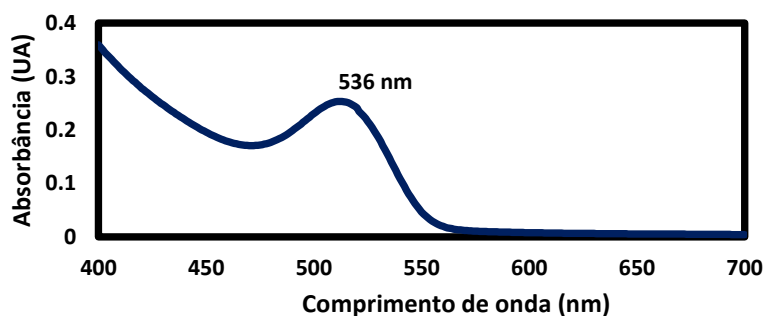
durante 10 min, repetindo este procedimento várias vezes para remover a cisteamina que não reagiu. Entretanto, além da necessidade de execução de mais um procedimento para precipitar as nanopartículas, aumentando o consumo de solvente, o autor não comprova através de teste os valores de rendimento quântico após os 90 dias. Em nosso estudo, as nanopartículas permaneceram estáveis mesmo em solução sem que fosse necessário o consumo adicional de tempo e reagentes para promover a precipitação.

Em estudo realizado por Ribeiro e colaboradores (2013) apesar de relatar que a síntese em questão foi obtida com alto rendimento e estabilidade de até um ano, o autor não informa os valores das medidas de rendimento quântico.

2.4.9 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs)

O espectro de absorção UV-Vis das nanopartícula de ouro (AuNPs) sintetizadas pelo método de redução de citrato é mostrado na **Figura 10**.

Figura 10. Espectro de absorção das nanopartícula de ouro (AuNPs).



Fonte: A Autora (2018)

De acordo com o espectro de absorção mostrado na **Figura 10**, as nanopartículas de ouro exibem uma intensa banda de absorção centrada em torno de 536 nm com intensidade de 0,253. A concentração molar AuNPs calculada, de acordo com a lei de Lambert-Beer, foi de $3,8 \mu\text{mol L}^{-1}$.

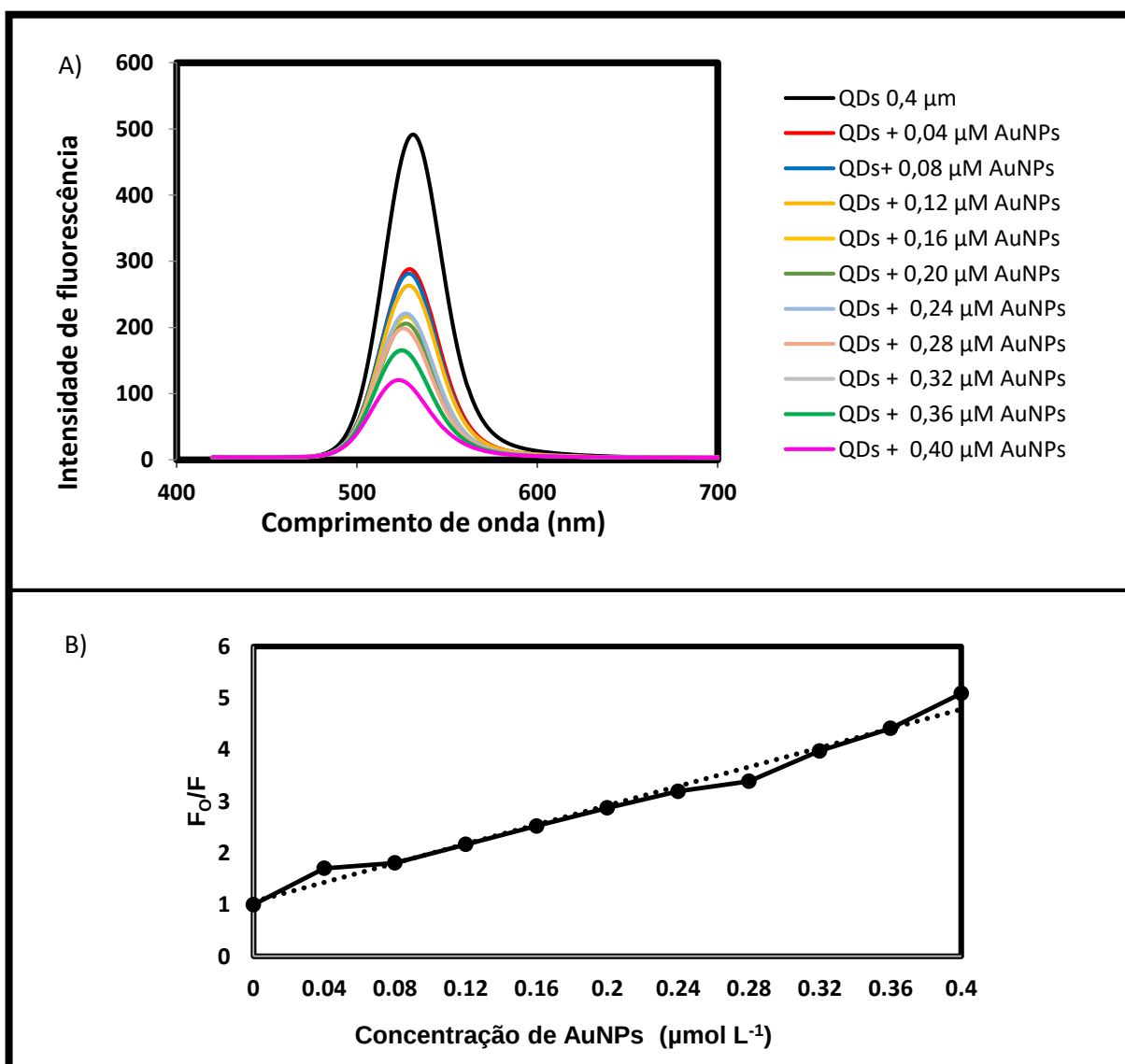
As AuNPs geralmente exibem alto coeficiente de extinção (na ordem de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou mais) e um amplo espectro de absorção na luz visível, o qual

é sobreposto com a emissão de doadores usuais de energia (ZHANG et al., 2012; TIANYU et al., 2016). Uma vez que há possibilidade de sobreposição entre o espectro de absorção na região UV de AuNPs e o espectro de emissão de fluorescência de CdTe-CA, as AuNPs e as nanopartículas CdTe-CA podem ser efetivamente utilizadas como duplas doador/receptor em processos que envolvem transferência de energia de ressonância de fluorescência (FRET) (WANG & GUO, 2009).

2.4.10 EFEITO DE AUNPS NA FLUORESCÊNCIA DAS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA

O resultado do estudo que avaliou a supressão da fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA na presença de concentrações crescentes de AuNPs é mostrado na **Figura 11**.

Figura 11. Efeito de AuNPs na fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA. A) Espectro de fluorescência e B) curva analítica.



Fonte: A Autora (2018)

Na **Figura 11 A** são mostrados os espectros de emissão das nanopartículas CdTe-CA na presença de concentrações crescentes de AuNPs (0,04 a 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$). De acordo com os dados obtidos, observa-se que a primeira supressão da fluorescência ocorre na presença de 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AuNPs fazendo com que a fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA seja significativamente suprimida e decaia cerca de 41%. Essa diminuição pode ser atribuída ao alto coeficiente de extinção nas AuNPs (ZHANG et al., 2012).

Além disso, uma vez que as nanopartículas de CdTe-CA têm carga superficial positiva enquanto que as AuNPs sintetizadas pelo método de redução de citrato têm carga negativa, as duas nanopartículas poderiam formar conjuntos receptor-doador por interações eletrostáticas. A possibilidade da interação eletrostática entre as cargas de CdTe-CA e AuNPs, através de grupos amino presentes na superfície das nanopartículas CdTe-CA e a carga negativa atribuída à AuNPs produz cargas de superfície neutralizadas. Mediante a neutralização das cargas, a repulsão entre as nanopartículas foi reduzida provocando agregação entre as partículas fazendo com que a fluorescência fosse extinta gradativamente (WANG & GUO, 2009; TIANYU et al., 2016).

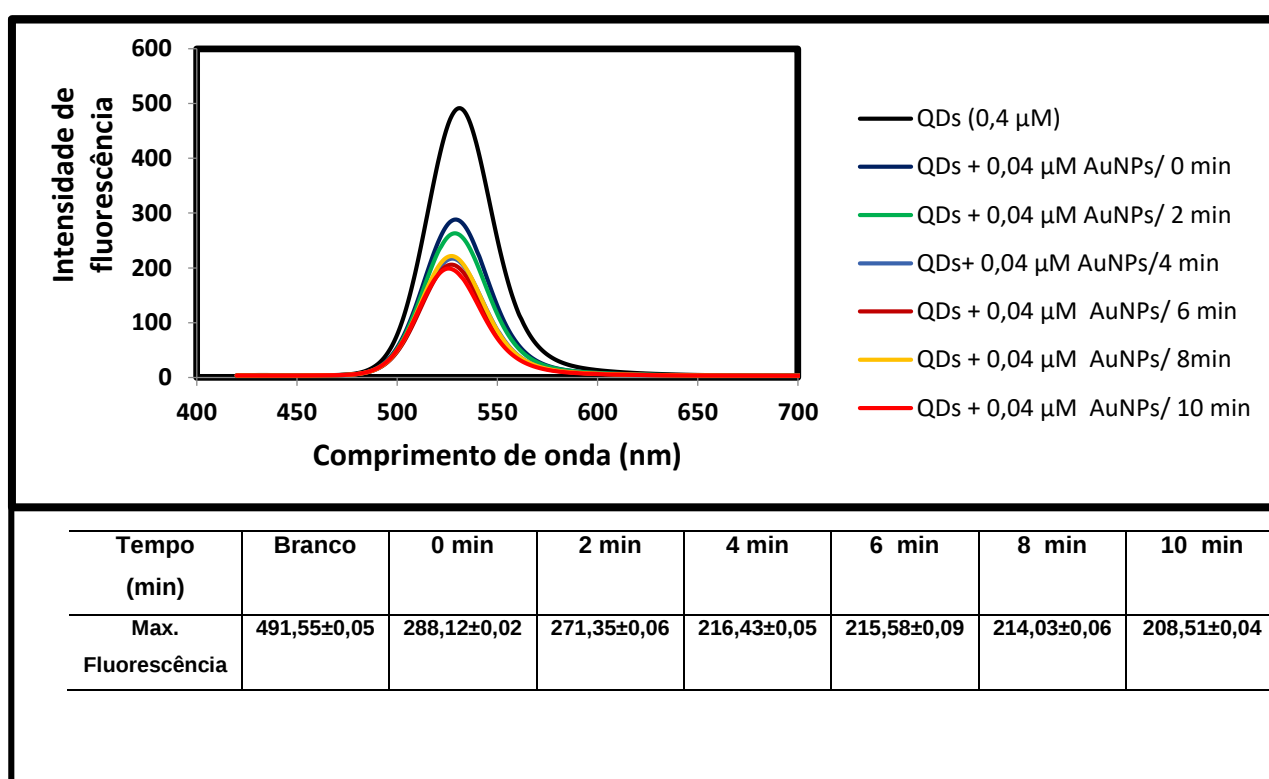
Alguns trabalhos também relatam que é possível que haja um deslocamento dos sinais dos picos máximos de emissão (*redshift*) após a conjugação de nanopartículas de CdTe-CA com nanopartículas de sinais opostos devido à atração eletrostática e pela ligação entre as AuNPs carregadas negativamente e os grupos amino carregados positivamente nas nanopartículas de CdTe-CA (QI-FAN et al, 2007). Entretanto, em nosso trabalho, não se observaram mudanças significativas nos espectros de fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA causados pelas nanopartículas de AuNPs.

A curva analítica de obtida para a supressão da intensidade de fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA na presença de AuNPs na faixa de concentração de 0,04 a 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ é representada pela equação $y = 0,0372x + 1,062$, com $R^2 = 0,9828$.

2.4.11 ANÁLISE DO TEMPO DE INTERAÇÃO ENTRE AS NANOPARTÍCULAS DE CdTe-CA E AuNPs

Para avaliar a estabilidade do sistema após a supressão da fluorescência, foi utilizada a nanopartícula com a concentração fixa de $0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$ porque esta foi responsável pelo decaimento de 41% da amplitude do sinal das nanopartículas de CdTe-CA. Na **Figura 12** são apresentados os resultados obtidos a partir do estudo de tempo de reação durante 10 minutos.

Figura 12. Resultados obtidos a partir do estudo de tempo de reação durante 10 minutos.



Fonte: A Autora (2018)

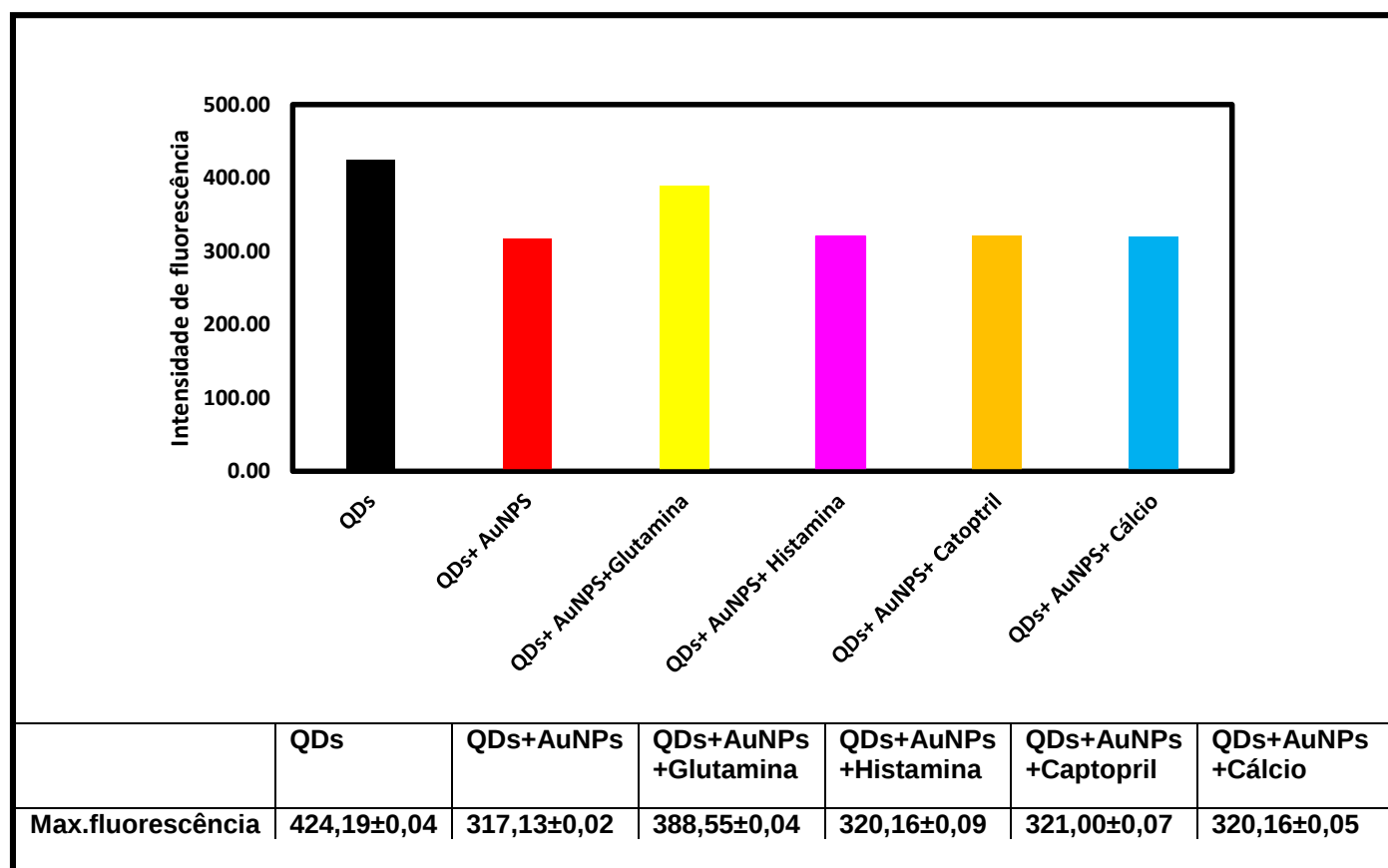
De acordo com os dados obtidos, em relação a leitura do branco, pode-se observar que após a adição das AuNPs à nanopartícula de CdTe-CA houve o decaimento da fluorescência como era esperado, após 2 minutos ocorreu mais uma queda da intensidade de fluorescência, entretanto, após 4 minutos o meio reacional alcançou a estabilidade desejada permanecendo os valores de fluorescência praticamente inalterados até o fim da análise. Desta forma, optou-se por realizar a leitura do meio reacional após 4 minutos Baseado em relatos

descritos na literatura utilizando nanopartículas de CdTe-CA onde os tempos de reação variaram de 5 a 30 minutos (QI-FAN et al., 2007; PEI et al, 2012; DING, X et al, 2014; TIANYU et al., 2016) o método proposto se mostrou mais estável e eficiente.

2.4.12 INTERAÇÃO DO CdTe-CA/AuNPs COM GLUTAMINA, HISTAMINA, CAPTOPRIL E Ca^{2+}

Os resultados obtidos após o estudo que avaliou o comportamento do sistema CdTe-CA/AuNPs frente a analitos de interesse nomeadamente, Glutamina, Histamina, Captopril e Ca^{2+} , é mostrado na **Figura 13**.

Figura 13. Comportamento do sistema CdTe-CA/AuNPs frente aos analitos de interesse: glutamina, histamina, captopril e Ca^{2+} na concentração de $0,347 \text{ mmol L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2018)

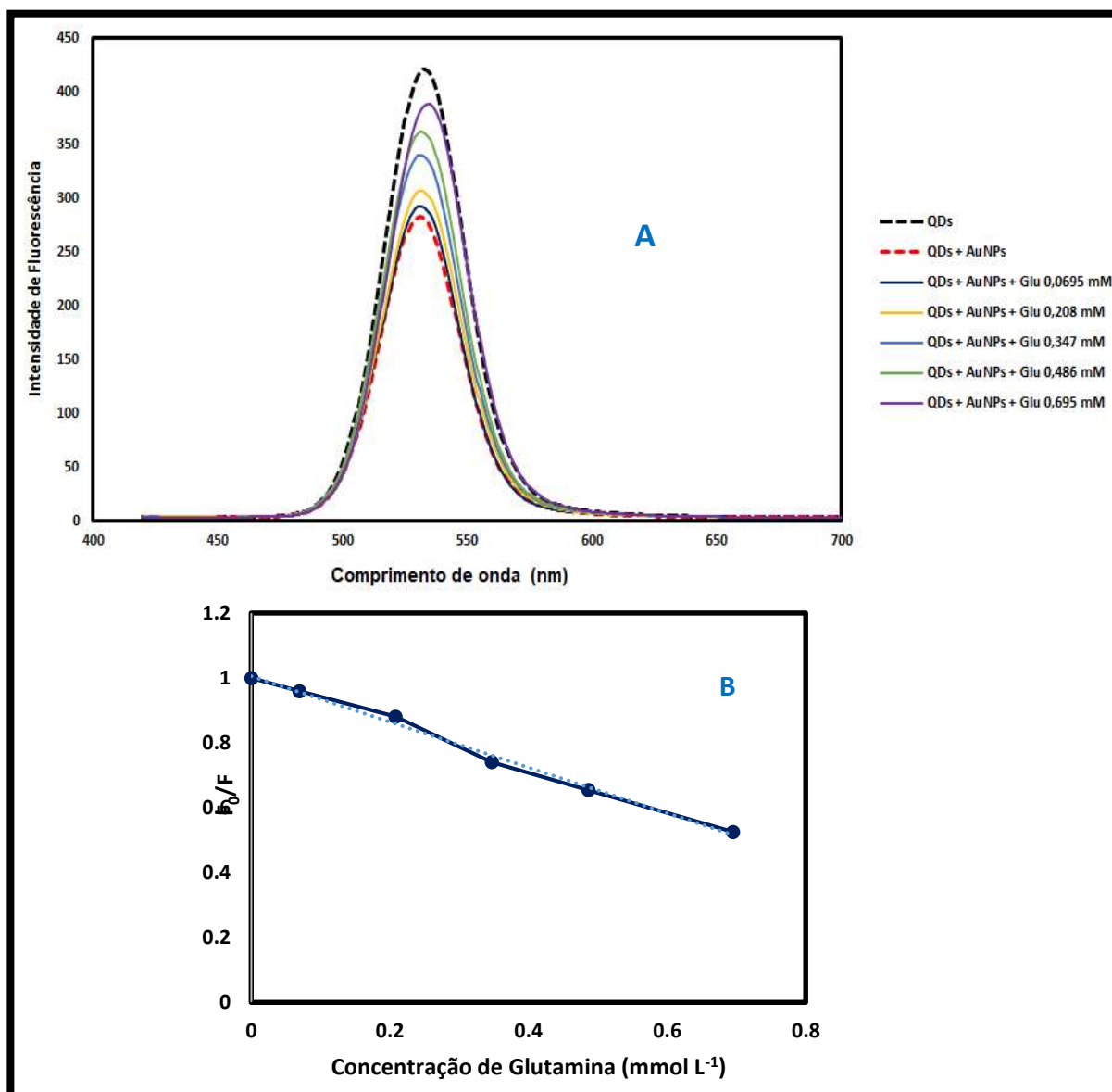
De acordo com a **Figura 13** pode-se observar primeiramente a diminuição do sinal de fluorescência para o sistema CdTe-CA/AuNPs. Após a adição de uma concentração fixa de cada analito ao sistema CdTe-CA/AuNPs separadamente, pode-se observar que apenas com a adição da glutamina, houve o aumento das intensidades de fluorescência. Por outro lado, mantendo as mesmas condições reacionais, a intensidade dos máximos de emissão permaneceram praticamente estáveis quando foram adicionadas as demais substâncias: histamina, captopril e cálcio.

Neste sentido, nas condições reacionais otimizadas, o sistema CdTe-CA/AuNPs possivelmente pode ser utilizado como sensor na detecção de glutamina.

2.4.13 DETERMINAÇÃO DE GLUTAMINA USANDO CdTe-CA/AuNPs

Com o objetivo de avaliar a resposta das nanopartículas CdTe-CA/AuNPs à glutamina, foram adicionadas concentrações crescentes do aminoácido e os sinais de intensidade de fluorescência foram medidos, o resultado obtido é mostrado na **Figura 14**.

Figura 14. Espectros de emissão de fluorescência do sistema CdTe-CA/AuNPs na presença de concentrações crescentes de glutamina (A) e curva analítica de glutamina (B).



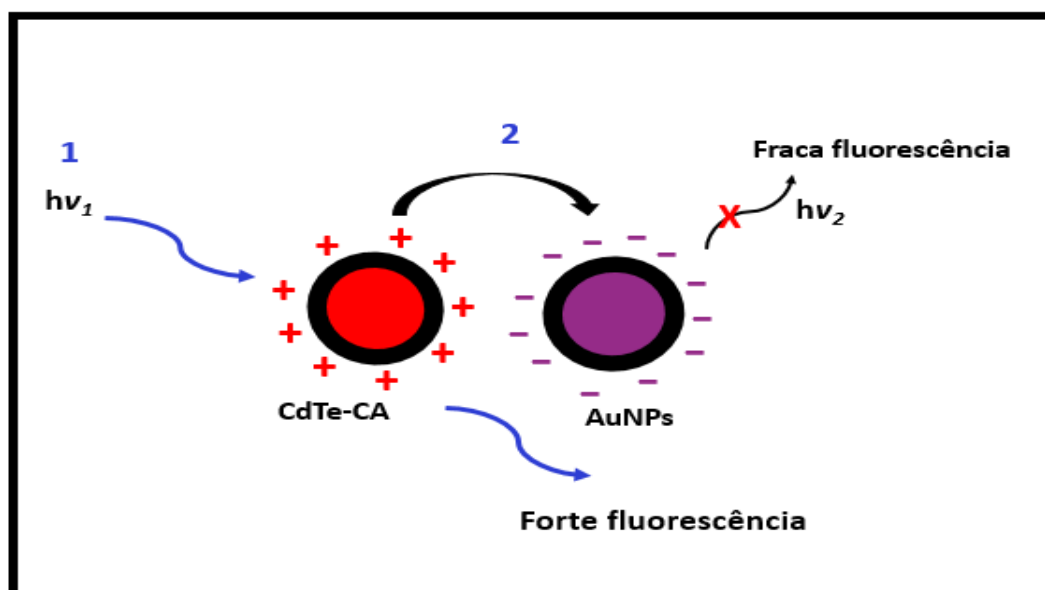
Fonte: A Autora (2018)

Como mostrado na **Figura 14** as nanopartículas de CdTe-CA sofrem uma acentuada supressão de fluorescência na presença de AuNPs, entretanto, a intensidade de fluorescência aumenta gradualmente com o incremento da concentração de glutamina ao sistema. Uma boa correlação linear foi obtida entre razão de intensidade de fluorescência (F_0/F) versus a concentração de glutamina, de 0,0695 a 0,695 mmol L⁻¹, apresentando a equação $F_0/F = 1,0055 - 0,7036 C$, onde C é a concentração de glutamina em mmol L⁻¹ e o coeficiente

de determinação (R^2) igual a 0,9936. O limite de detecção foi de 0,064 mmol L⁻¹ de glutamina.

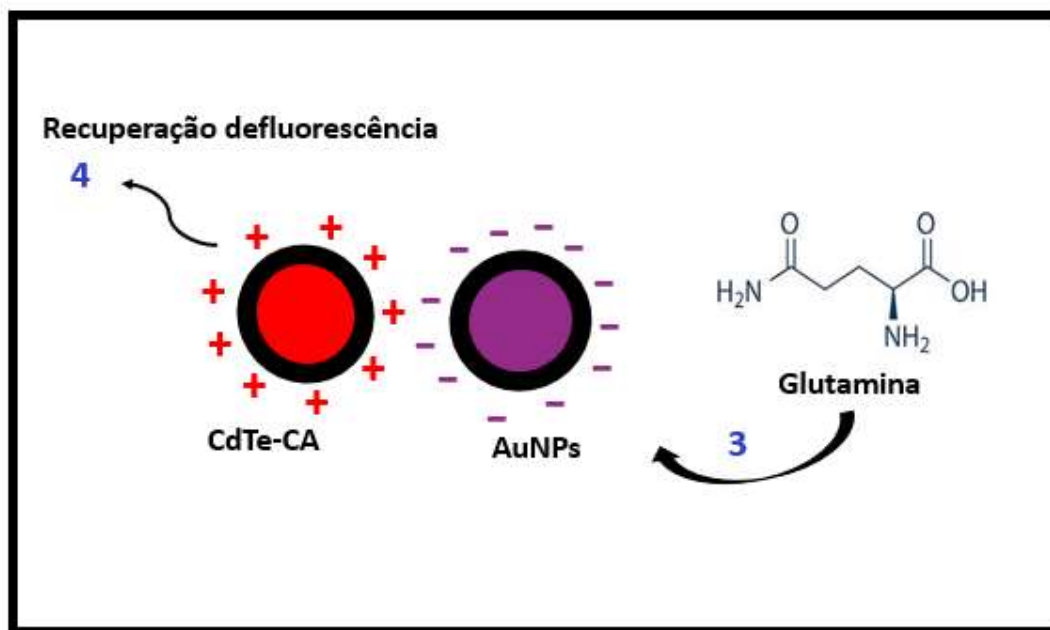
O aumento da intensidade de fluorescência possivelmente corresponde à gradual recuperação de fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA em virtude da diminuição da intensidade de AuNPs resultante da sua agregação com a glutamina (WANG & GUO, 2009). Neste caso, a maior interação eletrostática de AuNPs com a glutamina se deve ao fato da glutamina, além de estar mais livre para reagir com a molécula de AuNPs, possui mais átomos de hidrogênios livres para transferir para o AuNPs. A **Figura 15 (A e B)** mostra o possível esquema de interação do sistema doador-aceitador FRET entre CdTe-CA (carregadas positivamente) e AuNPs (carregadas negativamente) seguido da recuperação de fluorescência de CdTe-CA na presença de glutamina.

A)



B)

Figura 15. A) Interação do sistema doador-aceitador FRET entre CdTe-CA/AuNPs. B) Recuperação da fluorescência de CdTe-CA após adição de glutamina.



Fonte: A Autora (2018)

Diante dos resultados obtidos, o sistema CdTe-CA/AuNPs se mostrou bastante promissor, principalmente por simples, sensível e apresentar linearidade indicando que a metodologia proposta pode ser uma forte candidata à detecção de glutamina em alimentos como carnes, ovos, sementes e suplementos alimentares.

2.5 CONCLUSÕES

Uma nova metodologia para síntese de pontos quânticos de CdTe-CA via irradiação de micro-ondas foi obtida.

Após as condições reacionais serem otimizadas na razão molar $\text{Cd}^{2+}:\text{Te}^{2-}:\text{CA}$ de 1:0,3:2, temperatura 85 °C, pH 6,0, as nanopartículas obtidas apresentaram tamanho de 2,62 nm, FWHM de 35 nm e rendimento quântico de 27 %.

No estudo que avaliou a possível supressão da fluorescência das nanopartículas CdTe-CA estabeleceu-se uma correlação linear entre a diminuição da intensidade de fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA mediante o aumento da concentração de nanopartícula de ouro (AuNPs) na faixa entre 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, resultando na equação $F_0/F = 1,062 + 0,0372 C$ e coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9828.

De acordo com os dados obtidos, observou-se que a primeira supressão da fluorescência ocorre na presença de apenas 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AuNPs fazendo com que a fluorescência das nanopartículas de CdTe-CA seja significativamente suprimida e decaia cerca de 41%.

O sistema CdTe-CA/AuNPS, após ser avaliado frente a analitos de interesse, mostrou-se seletivo, respondendo apenas para a glutamina, com aumento das intensidades de fluorescência (*enhance*).

A determinação de glutamina frente ao sistema CdTe-CA/AuNPs foi realizada obtendo-se uma boa correlação linear entre o aumento da intensidade de fluorescência e a concentração de glutamina (F_0/F) na faixa de 0,0695- 0,695 mmol L^{-1} ($R^2 = 0,9936$). O limite de detecção foi de 0,064 mmol L^{-1} .

Diante dos resultados expostos, do sistema CdTe-CA/AuNPs se mostrou bastante eficiente principalmente por demonstrar, simplicidade, sensibilidade e linearidade indicando que a metodologia pode ser uma forte candidata à detecção de glutamina em matrizes alimentares.

3 QUANTUM DOTS DE CdTe-CA SINTETIZADO POR VIA ELETROQUÍMICA USADO COMO SENSOR PARA RESVERATROL

3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

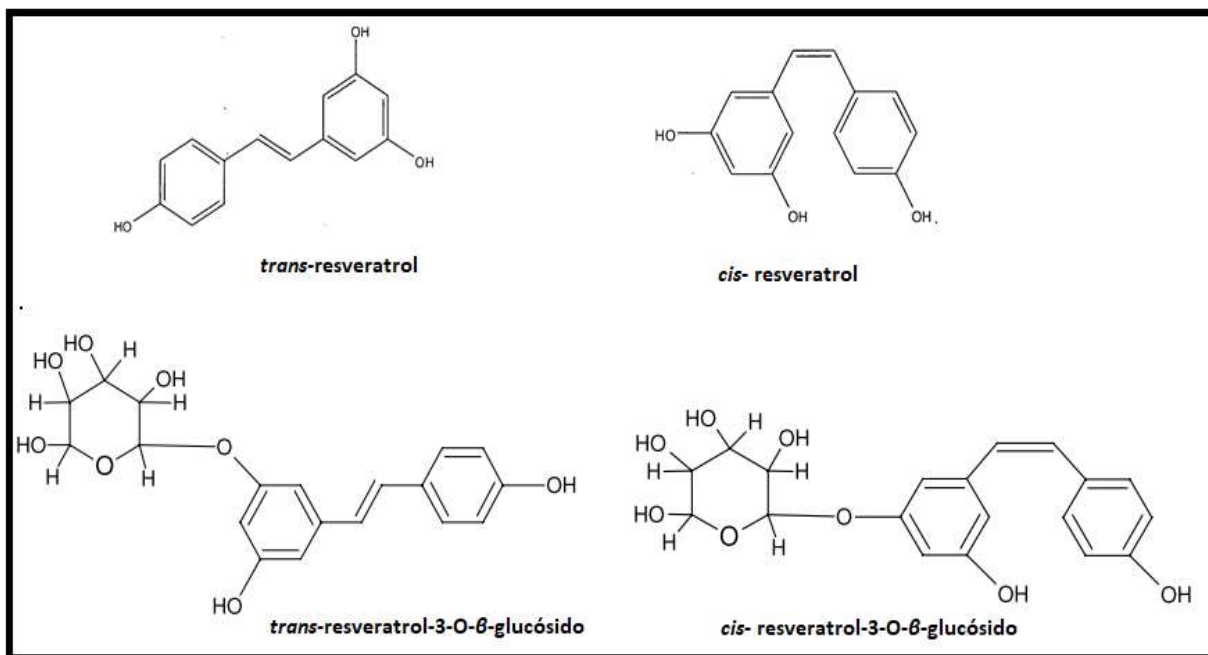
Os polifenóis são um grande grupo de compostos contendo múltiplas funcionalidades que são amplamente distribuídas no reino vegetal e, portanto, fazem parte integrante da dieta humana. Com base na sua estrutura, os polifenóis são divididos em várias classes, que incluem flavonas, flavanols, flavonóis, isoflavonas, flavanonas, chalconas, antocianidinas, derivados do ácido cinâmico e estilbenos (NICOLETTI, et al., 2007).

Estilbenos são compostos naturais que ocorrem em várias famílias de plantas (GODOY-CABALLERO et al., 2010). As fitoalexinas são predominantemente sintetizadas pelas plantas em resposta ao estresse, lesões mecânicas, ataque de bactérias, fungos ou exposição aos raios UV (BURNS et al., 2002; KING et al., 2006; ARSLAN & YILMAZ, 2013).

Como uma importante fitoalexina de estilbeno, o resveratrol é o que detêm o maior destaque e é biossintetizado naturalmente na planta sob duas formas isoméricas, *trans*-resveratrol (*trans*-3,5,4'-trihidroxiestilbeno) e *cis*-resveratrol (*cis*-3,5,4'-trihidroxiestilbeno) e sua estrutura consiste basicamente em 2 anéis aromáticos unidos por uma ponte de metileno (DEWICK, 2010; KING et al., 2006).

Além da estrutura majoritária, os isômeros, *cis* e *trans*-resveratrol, podem também ser encontrados nas plantas sob a forma análoga glicosilada, denominada de *trans* e *cis*-piceido (do inglês, piceid) (*trans*-resveratrol 3-*O*- β -glucósido e *cis*-resveratrol 3-*O*- β -glucósido). As estruturas químicas das principais formas de resveratrol encontradas são mostradas na **Figura 16**.

Figura 16. Estrutura química dos isômeros *trans*- resveratrol, *cis*- resveratrol e das suas formas glicosiladas.



Fonte: A Autora (2018)

O resveratrol, é um composto natural, tem sido usado como um nutracêutico e tem sido amplamente pesquisado seu emprego como agente terapêutico para muitas doenças (FRÉMONT et al., 2000). Seu uso é especialmente de interesse para pacientes com câncer, devido aos altos riscos associados aos tratamentos tradicionais, incluindo cirurgia e quimioterapia (BERMAN et al., 2017). Como o resveratrol não é um nutriente essencial, não existe quantidade necessária para sua ingestão (ZAMORA-ROS et al., 2008). Estudos em animais e também com adultos na faixa entre 19 e 50 anos sugeriram que o consumo até 500 mg por dia de resveratrol podem ser necessários para fornecer benefícios para a saúde (PENUMATHSA & MAULIK 2009; SERGIDES et al., 2016).

O interesse pelos benefícios potenciais à saúde associados ao consumo dietético de resveratrol aumentou significativamente nas últimas décadas. Estudos referentes as propriedades do resveratrol sugerem que o consumo moderado desta substância está correlacionado com uma redução na incidência de uma ampla variedade de doenças (VRIES et al., 2017), dentre elas as

neurodegenerativas associadas ao estresse oxidativo (MA, X et al., 2013), doença de Alzheimer (GRANZOTTO & ZATTA, 2014; PASINETTI et al., 2015) e doença de Parkinson (SUN et al., 2008). Além destas, o resveratrol também têm demonstrado possuir propriedades antioxidante e antimicrobiana (FILIP et al., 2003); anti-inflamatória (LEIRO et al., 2010) e protetor cardiovascular (VIDAVALUR et al., 2006; BRADAMANTE et al., 2004). Um dos estudos mais recentes envolvendo resveratrol, avaliou o seu impacto no desempenho de atletas que praticam o atletismo. Com base nas descobertas, entre outras atividades, foi constatado que esse polifenol está envolvido no aumento da sensibilidade à insulina, a melhora da condição corporal e da força muscular esquelética. Dessa forma, os resultados encontrados sugerem que a ingestão de resveratrol pode estar associada à um efeito benéfico sobre o desempenho esportivo de atletas podendo ser usado regularmente como um suplemento para atletas de muitas modalidades, especialmente as que exigem alta resistência e esforço físico (WICINSKI et al., 2018).

O resveratrol pode ser encontrado nas mais diversas fontes como mel (SOTO et al., 2012), em bebidas, como a cerveja (CHIVA-BLANCH et al., 2011; MOLINA-GARCIA et al., 2011, "A"), chás e café (DWIECKI et al., 2017), cacau e chocolate negro (COUNET et al., 2006), amendoim (SANDERS et al., 2000) óleo de amendoim (LU et al., 2015), grãos, casca e folhas de trigo (NEMCOVÁ et al., 2011), lúpulo (JERKOVIC & COLLIN, 2007), pistache (TOKUSOGLU et al., 2005), alimentos funcionais como biscoitos e geleias (GUAMÁN-BALCÁZAR et al., 2015), em frutas como morango (WANG et al., 2007), cereja, tomate (ARSLAN et al., 2013) e mirtilo (LYONS et al., 2003), além de óleos vegetais como os de oliva, camélia, milho e girassol (MA, et al., 2015).

Apesar da presença nas mais diversas fontes, a principal ocorrência de resveratrol está principalmente associada às uvas (BURNS et al., 2002; PIÑEIRO et al., 2006; ABE et al., 2007; ZHU et al., 2012; FLAMINI et al., 2013) e seus derivados como casca (PASCUAL-MARTI et al., 2001; ZHU et al., 2012), sementes (COUNET et al., 2006; ZHANG et al., 2013), caule (CHO et al., 2006), haste do cacho (EWALDI et al., 2017), raízes (LIN et al., 2012) como também o suco (FREITAS

et al., 2010). No entanto, é o produto resultante da fermentação alcoólica da uva, o vinho, a fonte mais evidente de resveratrol.

Em se tratando de produtos vinícolas, a quantidade dos isômeros pode variar de acordo com a variedade da uva e o conteúdo desse polifenol nos vinhos é extremamente variável (GOCAN 2009). O teor de resveratrol nos vinhos pode variar de acordo com a origem geográfica, os processos de vinificação, técnica agrônômica, estado de conservação das uvas, o clima e a presença de microrganismos (BURNS et al., 2002; ABE et al., 2007; STERVBO et al., 2007; ZHU et al., 2012; NOUR et al., 2012).

Há um interesse especial em conhecer o conteúdo de resveratrol, especialmente nos vinhos tintos porque, geralmente contêm quantidades maiores de resveratrol do que os vinhos brancos, provavelmente devido à tecnologia aplicada. Além disso, os teores mais elevados de resveratrol estão normalmente presentes nos vinhos em que existe um contacto prolongado entre o mosto e a pele, enquanto concentrações mais baixas estão geralmente presentes em vinhos com tempos de maceração mais curtos (PASCUAL-MARTÍ et al., 2001).

3.1.1 METODOLOGIAS ATUAIS EMPREGADAS PARA DETERMINAÇÃO DE RESVERATROL

Devido a relativa quantidade de resveratrol presente no vinho, aliado as atividades já relatadas, estudos indicam que a longo prazo, o consumo moderado de vinho tinto pode reduzir, impedir ou retardar a incidência de uma ampla variedade de doenças (XIANG et al., 2014). Um estudo epidemiológico realizado no final da década de 1970 com 17 países relatou que a França, apesar do elevado consumo de alimentos ricos em gordura saturada e alto índice de fumantes, foi o país que mais se destacou em relação à expectativa de vida de seus habitantes, possuindo a menor taxa de incidência de mortalidade por doenças cardiovasculares. Atribuiu-se este fato, aos altos consumos de vinho que seus

habitantes consumiam. Esse fenômeno foi chamado de “o paradoxo francês” (RENAUD & LORGERIL, 1992; VIDAVALUR, et al., 2006).

Devido aos estudos já comprovados, buscaram-se novas técnicas de detecção e quantificação de resveratrol em diferentes tipos de amostra. Uma grande parcela dos trabalhos publicados nas últimas décadas concentram as análises em técnicas bastante refinadas e sensíveis, a maioria dos métodos empregaram cromatografia, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de UV-VIS (HPLC-UV-VIS), (RATOLA et al., 2004; EUTERPIO et al., 2013; LU et al., 2015; BELMIRO et al., 2017), HPLC com detector eletroquímico e UV- VIS (KOLOUCHOVÁ-HANZLÍKOVÁ et al., 2004; ARSLAN & YILMAZ, 2013), HPLC com detecção de arranjo de díodos (HPLC-DAD) (LAMUELA-RAVENTÓS et al., 1995; NOUR et al., 2012; LIN et al., 2012), HPLC acoplada a espectrometria de massa (HPLC-MS-MS) (CHIVA-BLANCH et al., 2011; MUZZIO et al., 2012; FLAMINI, 2013), HPLC acoplada à espectrometria de massa por ionização por eletropray (HPLC-MS-ESI) (VLASE et al., 2009; LIU et al., 2010), HPLC-MS-MS acoplado a nanotubos de carbono hidrofílicos (MWCNT-MNPs-HPLC-MS-MS) (MA et al., 2015), HPLC-DAD associado cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS) (HPLC-DAD-CG-MS) (TOKUSOGLU et al., 2005), cromatografia líquida de ultra eficiência acoplado a espectrometria de massa (UPLC- MS) (MENET et al., 2013), UPLC com detector de arranjo de díodos (UPLC-DAD) (GONÇALVES & CÂMARA, 2011), entre outros.

Além dos sistemas associados à cromatografia líquida, também foram utilizados sistemas de extração líquida acoplado a cromatografia eletrocínica micelar (LE-MERK) (ZHANG et al., 2013); cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa (CG-MS) (MONTES et al., 2010; CACHO et al., 2013), espectrometria de massa de pulverização de papel (PS-MS) com monitoramento de reação múltipla (MRM) (DI DONNA et al., 2017) e voltametria de pulso diferencial (DPV) (XIANG & LI, 2009).

Trabalhos envolvendo a determinação do resveratrol por métodos espectrofluorimétricos são citados na literatura (PEZET et al., 1994; LAMUELA-RAVENTOS et al., 1995; PINEIRO et al., 2006; GALEANO-DIAZ et al., 2007 “A”; GALEANO-DÍAZ et al., 2007, “B”; LOPEZ et al. 2007; GODOY-CABALLERO et al., 2010; MOLINA-GARCÍA et al., 2011, “B”; NEMCOVÁ et al., 2011; GUAMAN-BALCAZAR et al., 2011; SOTO et al., 2012; ZHU et al., 2012). Apesar do razoável número de trabalhos publicados utilizando métodos espectrofluorimétricos, a maioria destes ainda necessitam empregar etapas adicionais no preparo de amostra como a necessidade de extração com cartuchos de SPE, ultrassom, extração líquido-líquido seguido de evaporação, emprego de solventes orgânicos além de ser necessário empregar outras técnicas acopladas como HPLC e UPLC tornando a metodologia onerosa, demorada e sujeita a imprecisões (FAN et al., 2011; FABJANOWICZ et al., 2018).

Diante do crescente avanço tecnológico busca-se, cada vez mais o desenvolvimento de técnicas mais eficientes que detectem compostos de grande interesse biológico e comercial como o resveratrol, que sejam não somente sensíveis e rápidas, assim como de baixo custo e principalmente evitem etapas adicionais de preparação de amostra e utilização de solventes orgânicos. Nesse contexto, a aplicação de uma metodologia analítica sensível, seletiva e de baixo custo de implementação, como a fluorescência, para a detecção de baixos níveis resveratrol é de grande relevância.

3.2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Realizar a síntese eletroquímica de QDs de CdTe com base em um processo de célula de cavidade utilizando cisteamina (CA) como agente estabilizador e empregar o QD obtido como sonda fluorescente para determinação de resveratrol em vinhos.

Objetivos específicos

- Realizar a síntese eletroquímica QDs de CdTe utilizando cisteamina (CA) como agente estabilizador;
- Selecionar o QD CdTe obtido por via eletroquímica;
- Caracterizar o QD CdTe selecionado;
- Estabelecer os parâmetros de análise: pH do meio, composição da solução tampão, concentração dos QDs, tempo de reação e teste de interferentes;
- Aplicar o método para determinar resveratrol em amostras de vinhos;
- Comparar os resultados obtidos com o método de referência envolvendo cromatografia líquida.

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRA

Todas as soluções foram preparadas com água purificada (condutividade $\leq 0,1 \text{ cm}^{-1}$) obtida do sistema deionizador - Q380M, fabricado pela QUIMIS® sem qualquer processo de tratamento ou purificação adicional.

Os reagentes e padrões foram de grau analítico: cisteamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$ 97%, Fluka®), telúrio elementar (Te^0 , 99,8%), cloreto de cádmio (CdCl_2 , 99,99%) e NaOH (97,0%) foram adquiridos na Sigma-Aldrich® (St.Louis, MO, USA).

Os ácidos, ascórbico, gálico, cítrico, málico, tartárico bem como os compostos fenólicos resveratrol, quercetina, miricetina, kaempferol, catequina e epicatequina e os açúcares glicose, frutose e sacarose foram adquiridos na Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA). Os sais, Na_2SO_3 , NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 and KCl também foram adquiridos na Fluka® (St. Louis, MO, USA).

As soluções tampão KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH =2), Na_2HPO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ /ácido cítrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 3 a 8), carbonato de sódio anidrido $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ /bicarbonato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9 e 10), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH =11), NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 12), além das soluções $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), H_3PO_4 ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaHCO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (pH= 11), foram preparadas para o estudo de pH e estabilidade dos QDs.

A solução estoque de resveratrol 100 mg L^{-1} foi solubilizada em metanol grau CLAE. As demais soluções ($2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $6,25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $12,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $37,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) foram preparadas, a partir das diluições apropriadas diretamente nos tubos Falcon®. Para evitar fotodegradação dos componentes, a solução estoque bem como as soluções diluídas, foram mantidas em frasco âmbar e protegidas ao abrigo da luz e sob refrigeração a 2°C .

As amostras de vinhos comerciais foram adquiridas no comércio local da região metropolitana do Recife. Estas amostras foram filtradas com papel de filtro

Milipore 0,45 μ e seu volume transferido para frascos de vidro âmbar e mantidos sob refrigeração nas mesmas condições que o padrão resveratrol.

3.3.2 EQUIPAMENTOS

A eletrólise de corrente constante do telúrio elementar foi realizada usando um potenciostato / galvanostato autolab PGSTAT 30 e uma célula de cavidade eletroquímica adaptada com uma fonte de corrente direta como descrito na literatura (PASSOS et al., 2016).

Para os ajustes de pH das soluções preparadas foi utilizado um pHmetro de bancada modelo Q400MT (QUIMIS[®]) acoplado com plataforma de agitação magnética. As medidas da emissão e absorção e da fluorescência foram realizadas em espectrofotômetro (modelo Cary 50, lâmpada Xenon, Varian) e espectrofluorímetro (modelo RF-5301PC, Shimadzu), respectivamente. As medidas de fluorescência foram registradas em célula de quartzo de 10 mm, o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 365 nm, e o monitoramento da emissão entre 400-700 nm e fenda de largura fixa de 5 nm. Todas essas medidas foram realizadas a temperatura ambiente sob condições ambientais.

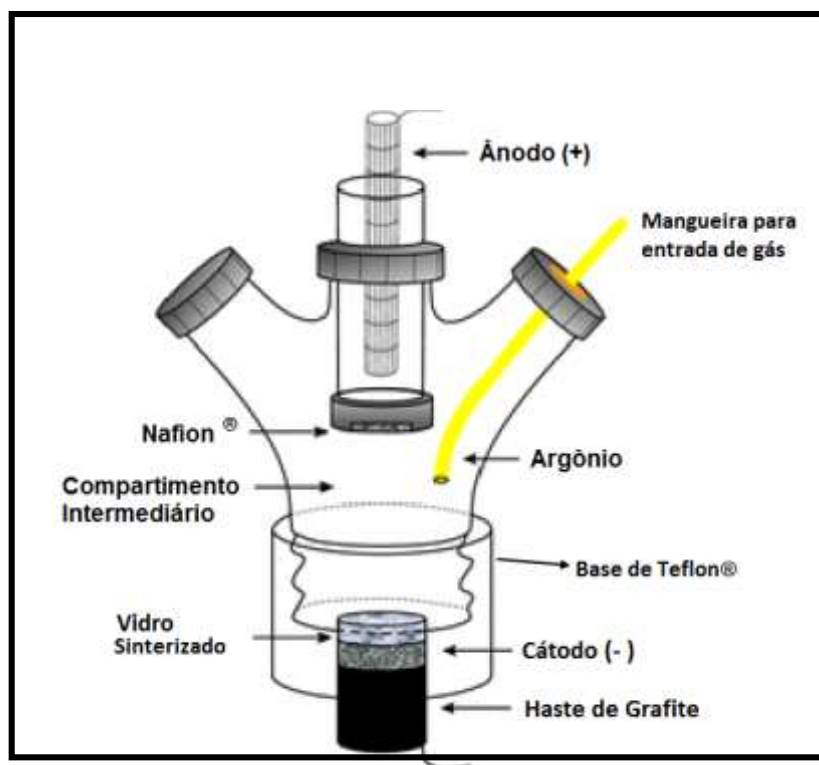
A distribuição de tamanho, a morfologia e a estrutura cristalina dos QDs foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) usando um microscópio JEOL JEM 3010 (LNNano-CNPem) operado a 300 kV.

Os resultados obtidos com esta metodologia foram validados contra um método de referência (BELMIRO et al., 2017) baseado em cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE). O cromatógrafo (modelo Prominence LC-20A da Shimadzu) foi equipado com uma bomba binária (LC-6AD), desgasificador on-line (DGU-14A), amostrador automático (SIL-20A), forno (CTO-20A) e detector UV-VIS (SPD-10AVvp). Foi utilizada uma coluna de fase reversa C18 (tamanho de partícula de 250 mm x 4,6 mm i.d. 5,0 μ m, Sigma-Aldrich[®]).

3.3.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE QUANTUM DOTs CdTe- CA e CdTe-MPA

A síntese eletroquímica dos QDs de CdTe recobertos com cisteamina (CA) e ácido mercaptopropiônico (MPA) como estabilizadores foi realizada como já foi descrito anteriormente por Passos e colaboradores (2016) com ligeiras modificações. A síntese foi realizada no Laboratório de Eletrossíntese Orgânica do departamento de Química Fundamental da UFPE. As reações de síntese ocorreram na célula de cavidade esquematizada na **Figura 17**.

Figura 17. Célula eletroquímica de cavidade com grafite em pó utilizado para a síntese de QDs



Fonte: PASSOS et al., 2016)

Te^0 em pó foi reduzido em macroeletrodo de pó de grafite (0,05 mmol de Te^0 misturado a 150 mg de pó de grafite) sob corrente controlada (-30 mA) por 600 s sob uma atmosfera de argônio, permitindo a geração das espécies Te^{2-} e Te_2^{2-} . As espécies reduzidas migraram do macroeletrodo em pó de grafite para um compartimento intermediário da célula da cavidade (0,25 mmol de CdCl_2 + 0,60 mmol de agente estabilizador orgânico + 0,2 mol L^{-1} NaCl solução aquosa,

pH = 5,5) fornecendo o CdTe coloidal em um único passo. Os QDs foram obtidos após tratamento térmico a 90 °C. O compartimento anódico da célula de cavidade (ânodo de grade de aço inoxidável, solução de NaOH de 2,0 mol L⁻¹) foi separado da solução intermediária por Nafion. O volume obtido foi de 25 mL.

Durante o tratamento térmico, a evolução temporal dos espectros de fluorescência foi monitorada, para controlar o crescimento das partículas e distribuição de tamanho. Para verificar o tamanho das nanopartículas, foram coletadas três alíquotas (6 mL) do material após 30, 60 e 90 minutos para posterior caracterização. Com estas alíquotas foram obtidos espectros de absorção e emissão.

3.3.4 MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

Para as medidas de fluorescência, as seguintes etapas foram sequencialmente combinadas em tubos Falcon® com capacidade total de 15 mL: 1,0 mL CdTe-CA QDs, 1,0 mL da solução tampão pH 11, diferentes quantidades de solução de resveratrol (100 mg L⁻¹) e o volume final de 5 mL foi completado com água. Esta mistura foi completamente homogeneizada e em seguida os espectros de emissão de fluorescência foram realizados. A curva de calibração foi realizada com os valores obtidos da intensidade de fluorescência versus a concentração de resveratrol. Todo o teste foi realizado em triplicata.

3.3.5 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO

O método desenvolvido foi otimizado através do estudo de diferentes parâmetros químicos, buscando encontrar o sinal analítico máximo para resveratrol.

3.3.5.1 INTERAÇÃO DO QDS CDTE-CA COM O RESVERATROL

Nos ensaios preliminares de fluorescência, os compostos foram misturados sequencialmente em tubos Falcon® de 15 mL da seguinte forma: 1,0 mL de QDs de CdTe-CA, 1,0 mL de solução tampão pH 11, diferentes quantidades de solução de resveratrol (100 mg L⁻¹) e o volume final (5 mL) foi

completado com água. Esta mistura foi completamente agitada à temperatura ambiente, a mistura foi homogeneizada e os espectros de emissão de fluorescência (420 - 650 nm) foram registrados fixando o comprimento de onda de excitação a 365 nm e as larguras de fenda da excitação e emissão a 5 nm. O resumo das quantidades apropriadas de volume de cada componente utilizado no procedimento encontram-se descritos na **Tabela 8**.

Tabela 8. Quantidades utilizadas de QDs, solução tampão, resveratrol e água para realizar as medidas de fluorescência.

Componentes	Com resveratrol (mL)	Sem resveratrol (branco) (mL)
Resveratrol	0,1	0
Tampão pH 11	1	1
CdTe-CA	1	1
Água	2,9	3,0

3.3.5.2 ESCOLHA DO TAMANHO DO QDs

Após a escolha do QDs, partiu-se para averiguar qual seria o tamanho mais adequado para realização dos experimentos. Os diferentes tamanhos utilizados foram preparados segundo a metodologia descrita por Passos e colaboradores (2016). Segundo o autor, o tamanho das nanopartículas CdTe-CA depende do tempo de aquecimento da reação onde os QDs foram obtidos após o aquecimento de 30, 60 e 90 minutos. Para a leitura em espectrofluorímetro foram preparadas soluções com volume total de 5 mL com a mistura contendo água Mili-Q, tampão, solução da nanopartícula padrão. As quantidades utilizadas foram as mesmas descritas na **Tabela 1**, porém, sem adição da solução padrão de resveratrol.

3.3.5.3 ESTUDO DE pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO

O efeito do pH causado pela presença do-resveratrol foi avaliado na faixa de pH 2,0 a 12,0, como descrito na **Tabela 2**. As intensidades de fluorescência das soluções CdTe-CA foram determinadas em diferentes pHs antes e após a adição de resveratrol (2 mg L^{-1}).

Sabendo-se, após estudos prévios, que a melhor solução tampão seria aquela de pH 11, optou-se, por averiguar, se existiria uma composição melhor com o mesmo pH, que a realizada no teste anterior, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), ou se o tampão anteriormente escolhido seria realmente o ideal. A análise, foi realizada utilizando o padrão resveratrol em concentração fixada em 2 mg L^{-1} , a lista das demais soluções tampão utilizadas está descrita na **Tabela 9**.

Tabela 9. Variação da composição das soluções tampão pH 11 para determinar resveratrol usando CdTe-CA.

Numeração	Composição solução tampão pH 11
1	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)
2	H_3PO_4 ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$)
3	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)
4	NaHCO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

3.3.5.4 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO CdTe-CA

A concentração molar (C , mol L^{-1}) do QD CdTe-CA foi estimada aplicando-se a lei de Lambert-Beer, como descrito na **Equação 1**:

$$A = \epsilon c L \quad \text{Eq. 1}$$

Onde **A** é absorvância, ϵ é o coeficiente de extinção por mol de partículas, **C** é a concentração molar (mol L^{-1}) dos nanocristais da mesma amostra e **L** é o comprimento do caminho óptico (cm) do feixe de radiação usado para registrar

o espectro de absorção. Assim, a concentração das nanopartículas CdTe-CA foi determinada como $3,51 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.3.5.5 EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CdTe-CA QDs

O efeito da concentração do CdTe-CA na intensidade relativa de fluorescência (F_0/F) foi investigado. A concentração de CdTe-CA variou de 0,14 a $0,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ variando o volume da solução QD de 0,2 a 1,0 mL, mantendo um volume de 25 μL da solução de resveratrol ($50 \mu\text{g L}^{-1}$), 0,2 a 1,0 mL de solução tampão pH 11 ($0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ / $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$) e adicionando água para completar o volume total para 5 mL. O resumo do procedimento está descrito na **Tabela 10**.

Tabela 10. Efeito da variação da concentração de QDs CdTe-CA na determinação de resveratrol.

Concentração de QDs ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	CdTe-CA (mL)	Resveratrol ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) (μL)	H ₂ O (mL)	Tampão pH 11 (mL)
0,70	1,0	25	2,975	1,0
0,56	0,8	25	3,175	1,0
0,42	0,6	25	3,375	1,0
0,28	0,4	25	3,575	1,0
0,14	0,2	25	3,775	1,0

3.3.5.6 ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO

A intensidade da fluorescência pode ser influenciada pelo tempo de reação do sistema resveratrol/CdTe-CA. Realizou-se um estudo de tempo de reação para o sistema CdTe-CA antes e depois da adição da solução padrão de resveratrol, o objetivo foi aumentar a frequência analítica da metodologia proposta e identificar a partir de qual tempo o sistema iria adquirir uma maior

estabilidade. Neste experimento, fixou-se o comprimento de onda de excitação em 365 nm e o monitoramento do sinal de emissão, em 550 nm.

Para tal estudo adicionou-se em uma cubeta de fluorescência a mistura contendo CdTe-CA/água/tampão nos volumes 0,8: 3,2: 1 mL, assim como os volumes da mistura CdTe-CA/água/tampão/resveratrol 0,8: 3,175: 1: 0,025 mL. Foi utilizada solução tampão pH 11 e concentração de resveratrol de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, o sinal de fluorescência dos QDs CdTe-CA foi monitorado por 600 segundos (10 minutos).

3.3.5.7 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

O experimento teve por finalidade, verificar a linearidade entre a razão do sinal de fluorescência e a concentração de resveratrol, uma vez que se considera a linearidade como um dos principais pontos de partida quando se busca propor uma nova metodologia analítica. Para construir a curva analítica foram testadas cinco diferentes concentrações do padrão resveratrol que variaram de 3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros de qualidade do método tais como linearidade, limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), precisão e exatidão (recuperação) também foram calculados. Todo o ensaio foi realizado em triplicata.

3.3.5.8 ANÁLISE DE INTERFERENTES

O experimento de análise de interferentes foi realizado objetivando averiguar se, os demais constituintes presentes no vinho poderiam ou não influenciar na detecção e quantificação do resveratrol. Dessa forma, as principais substâncias presentes no vinho em teores comumente encontrados no vinho foram pesquisadas e listadas (KELEBEK et al., 2009; NOUR et al., 2012; EUTERPIA et al., 2013). As substâncias testadas foram: kaempferol, ácido ascórbico, catequina, epicatequina, frutose, ácido málico, miricetina, quercetina, sacarose, ácido tartárico, ácido cítrico, glicose, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , ácido gálico e SO_3^{2-} .

Amostras contendo concentração fixa de resveratrol ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) e substâncias interferentes foram analisadas pelo método desenvolvido, na faixa de $6,25$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de cada substância foi aumentada até que uma mudança no sinal fluorimétrico fosse obtida. O critério de interferência foi definido como $\pm 5\%$ de variação da intensidade de fluorescência média.

3.3.5.9 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS

Após estabelecer todos os parâmetros de análise do método proposto, foram analisadas 7 amostras de vinhos comerciais. Os teores de resveratrol obtidos com o método proposto e o método de referência (BELMIRO et al., 2017) foram comparados.

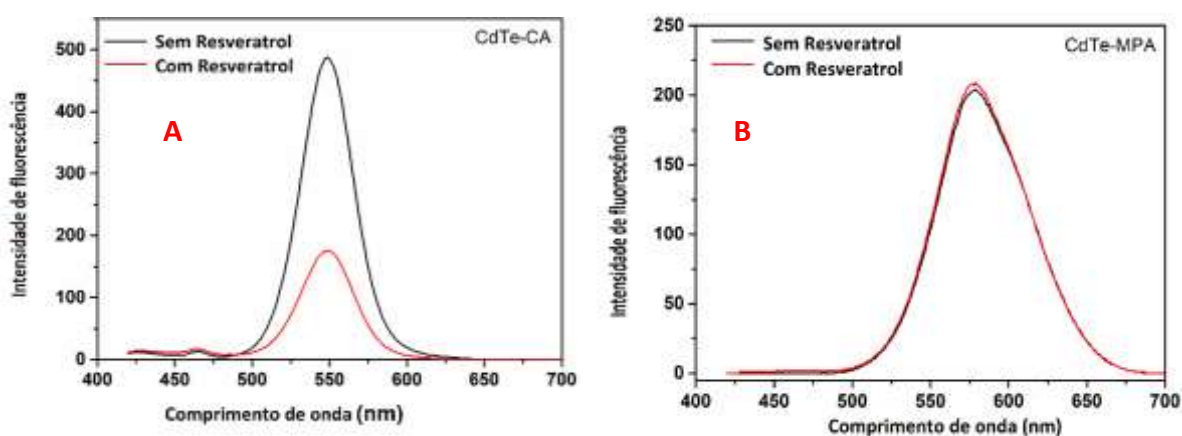
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram testados dois QDs: telureto de cádmio recoberto com cisteamina (CdTe-CA) e telureto de cádmio recoberto com ácido mercaptopropiônico (MPA) os quais ao interagirem com o resveratrol (2 mg L^{-1}) poderiam não reagir ou reagir ocasionando a supressão (*quenching*) ou aumento (*enhance*) do sinal analítico.

3.4.1 INTERAÇÃO DOS QDs CdTe-CA e CdTe-MPA COM O RESVERATROL

O resultado do estudo que avaliou a provável interação dos QDs de CdTe-CA e CdTe-MPA na ausência e na presença da solução padrão de resveratrol (2 mg L^{-1}) são mostrados na **Figura 18 (A e B)**.

Figura 18: Espectro de fluorescência dos dois QDs avaliados, com e sem resveratrol (2 mg L^{-1}). **A)** CdTe-CA, **B)** CdTe-MPA.



Fonte: A Autora (2018)

De acordo com a **Figura 18**, pode-se observar que, a reação do QDs CdTe-CA com o resveratrol, respondeu com a perda da luminescência, *quenching*, por outro lado, o QDs CdTe-MPA com ou sem resveratrol simplesmente permaneceu inalterado.

Muitos trabalhos sugerem os prováveis mecanismos que possam ocasionar a supressão da luminescência, entretanto, o mecanismo completo ainda não foi completamente compreendido. No entanto, é conhecido que a seletividade ou não do quantum dot e seu recobrimento e a reação com o analito dependerá da afinidade química entre ambos (AMELIA et al., 2012; FRIGERIO et al., 2012). Potenciais agentes redutores como o resveratrol, podem facilmente desencadear reações de transferência de elétrons com QDs. Portanto, o resveratrol sob determinadas condições de pH pode interagir com cisteamina cujo pKa é de 10,75. O resveratrol como doador de elétrons possibilita a transferência de elétrons para os centros dos éxcitons (elétrons-buracos) na banda de valência do QD, evitando a recombinação devido às alterações na superfície dos QDs, afetando a eficiência de luminescência e consequentemente, levando a uma perda de luminescência (RODRIGUES et al., 2017). Esta explicação pode ser adotada como um possível mecanismo que representa a interação entre resveratrol e CdTe-CA QDs e sua seletividade. Para uma compreensão completa deste mecanismo, mais estudos serão necessários.

Diante dos resultados obtidos, optou-se por utilizar o quantum dot de CdTe-CA para as análises posteriores.

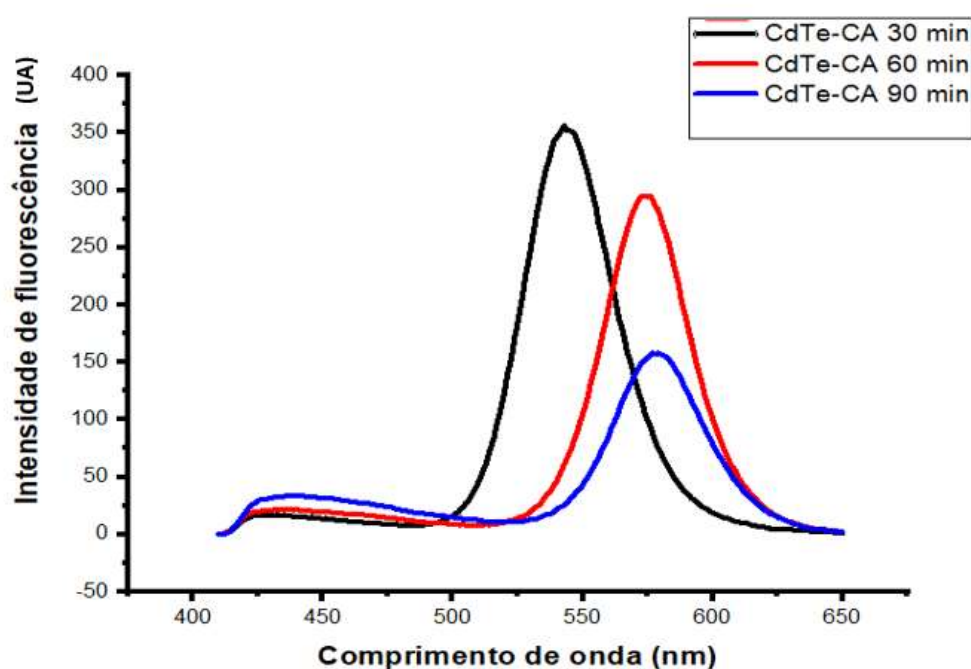
3.4.2 ESCOLHA DO TAMANHO DOS QDs

As características de fluorescência dos QDs estão relacionadas ao seu tamanho e à medida que seu tamanho diminui, a diferença de energia entre a banda de valência mais alta e a banda de condução mais baixa aumenta, resultando em uma mudança de cor de vermelho para azul na luz emitida.

O aumento do tamanho das nanopartículas é proporcional ao tempo de aquecimento da solução de CdTe-CA (DRBOHLAVOVA et al., 2009; RIBEIRO et

al., 2013; RIBEIRO et al., 2017). Com base nessas informações, foram realizados testes de caracterização dos QDs durante o período de síntese. Para isso, foram removidas três alíquotas (6 mL) de nanopartículas após tratamentos térmicos de 30, 60 e 90 minutos. A **Figura 19** mostra os espectros de fluorescência para cada alíquota de CdTe-CA.

Figura 19. Espectros de fluorescência obtidos do quantum dots CdTe-CA coletado após intervalos de tempo de 30, 60 e 90 min.



Fonte: A Autora (2018)

De acordo com a **Figura 4**, o comprimento de onda, onde a intensidade de fluorescência era máxima, aumentou com o tempo de aquecimento, comportamente este associado às propriedades de confinamento quântico. Assim, o espectro do QDs CdTe-CA coletados após os tempos de 30, 60 e 90 min de síntese corroboram com os dados descritos na literatura (FREITAS et al., 2014; PASSOS et al., 2016). O diâmetro médio (D , nm) dos QDs sintetizados foi calculado de acordo com a **Equação 2**, descrita por Yu et al. (2003):

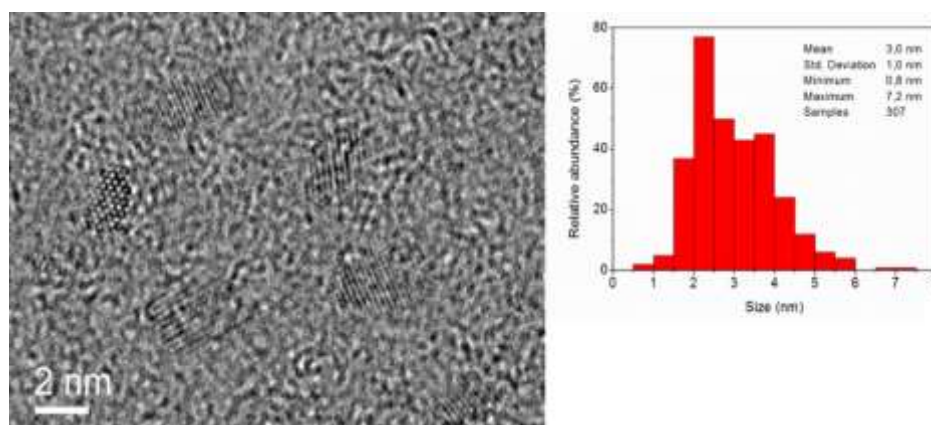
$$D = (9,8127 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3}) \lambda^2 + (1,0064) \lambda - 194,84 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde λ (nm) é o comprimento de onda do primeiro pico de absorção excitônica do QDs correspondentes.

Os diâmetros das nanopartículas foram estimados em 3,14, 3,27 e 3,39 nm, para as alíquotas submetidas a tempos de aquecimento de 30, 60 e 90 minutos, respectivamente. Os valores de largura à meia altura (FWHM, do inglês, full width at half maximum) foram de 45, 40 e 53 nm, para os pontos quânticos coletados após 30, 60 e 90 minutos, respectivamente dando evidências que a síntese dos nanocristais resultou em materiais com poucos defeitos na superfície (PASSOS et al., 2016). Os QDs de menores tamanhos revelaram uma baixa amplitude de sinal e baixa sensibilidade para o resveratrol. Os outros dois tipos apresentaram maior sensibilidade e melhor desempenho analítico. No entanto, o CdTe-CA mais sensível foi obtido após 60 minutos de síntese, com um diâmetro de 3,27 nm, o qual foi selecionado para os experimentos subsequentes.

Com o objetivo de obter informações sobre a morfologia, tamanho e estrutura do CdTe-CA selecionado, as nanopartículas foram caracterizadas usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e as imagens são mostradas na **Figura 20**.

Figura 20. Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra de QD de CdTe-CA sintetizado no tempo de 60 minutos (A) e valores de tamanho médio versus abundância do QDs (B) com diâmetro calculado de 3,27 nm.



Fonte: A Autora (2018)

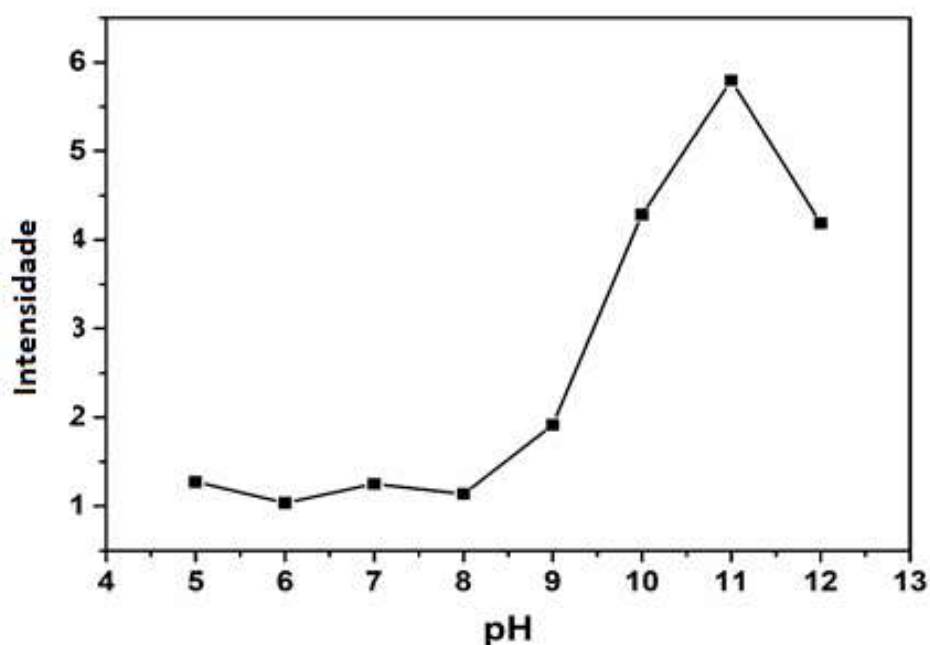
De acordo com a **Figura 20A**, as imagens de HR-TEM, para o QDs de CdTe-CA mostram como o QD CdTe estabilizado com cisteamina é uniforme e

com boa polidispersibilidade. O tamanho médio do quantum dot, **Figura 20B**, por contagem aleatória de 2 partículas e diferentes pontos da amostra foi de $3,0 \pm 1,0$ nm. Adicionalmente, planos bem resolvidos foram observados indicando assim que as nanopartículas possuíam uma estrutura altamente cristalina. Estes valores estão de acordo com dados calculados descritos por Passos e colaboradores (2016).

3.4.3 ESTUDO DO pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO

Os resultados obtidos no experimento que avaliou o efeito do pH da reação do CdTe-CA com resveratrol, no sinal (F_0/F) são mostrados na **Figura 21**.

Figura 21: Efeito do pH (2 a 12) na intensidade da fluorescência (F_0/F) do QD CdTe-CA na presença de resveratrol.



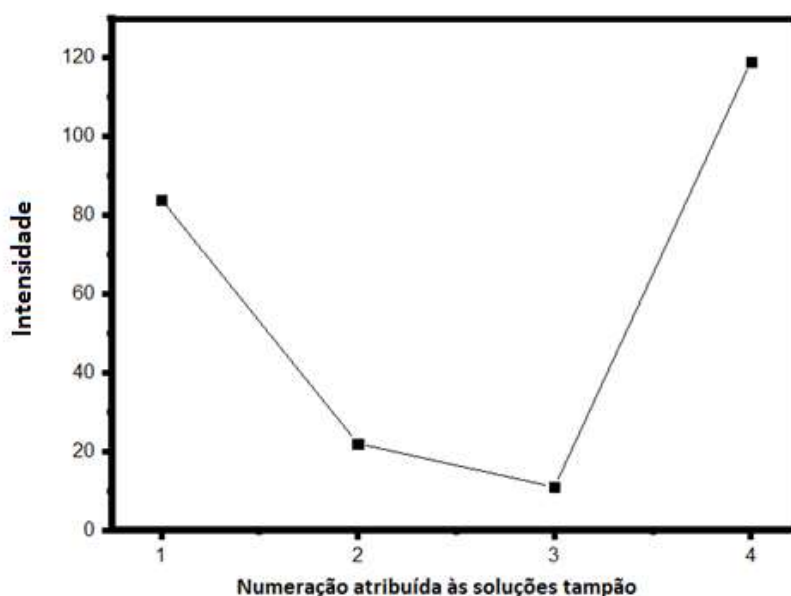
Fonte: A Autora (2018)

Conforme mostrado na **Figura 21**, a intensidade de fluorescência relativa (F_0/F), praticamente, não muda entre o pH 5,0 e 8,0 aumentando de pH 9,0 para 11,0, sugerindo que o sistema reacional se comporta mais adequadamente em pHs básicos. Neste sentido, a desprotonação do resveratrol é fundamental para o mecanismo de extinção CdTe-CA, portanto, explicando a perda de luminescência. Estes resultados são corroborados por vários estudos que propõem valores de pH do meio de 8,2 a 12,8 para a determinação do resveratrol (GALEANO-DIAZ et al., 2007 “B”; LÓPEZ-NICOLÁS & GARCÍA-CARMONA., 2008).

Os resultados mostraram que a variação dos valores de pH tem influência significativa na intensidade da fluorescência do presente sistema e diante dos dados obtidos, como também baseado em dados da literatura, a solução tampão pH 11 foi o que mais se sobressaiu sendo escolhida para as demais análises.

Após selecionar o pH 11 variou-se a composição da solução tampão, tendo como parâmetro a composição (pH 11) que resultou no valor máximo de F_0/F . Os resultados obtidos desta avaliação estão descritos na **Figura 22**.

Figura 22: Efeito da composição da solução tampão (pH 11) na relação de fluorescência.



Fonte: A Autora (2018)

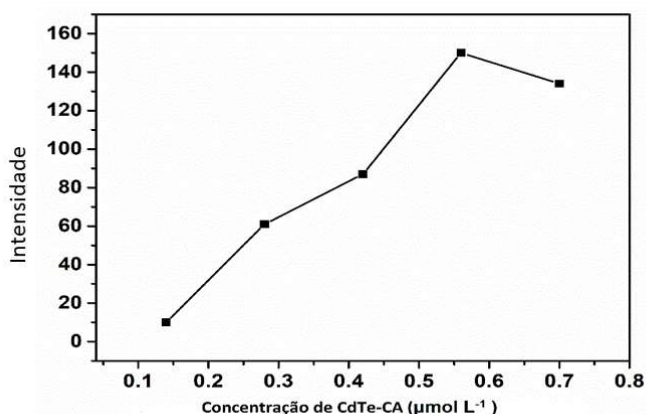
De acordo com os resultados obtidos na **Figura 7**, observa-se que as soluções tampão **(1)** e **(4)** compostas por $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$)/ NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaHCO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$)/ NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente foram as que demonstraram os maiores valores de F_0/F . Por outro lado, as soluções **(2)** e **(3)**, que consistem em H_3PO_4 ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$)/ NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) / NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente, apresentaram as menores razões de sinais. Portanto, a solução 4 foi selecionada para ser utilizada nos experimentos posteriores.

Neste teste, foi utilizada uma concentração fixa de resveratrol (2 mg L^{-1}). Após estabelecer o valor do pH, o desempenho analítico do sistema foi avaliado e uma relação linear entre a intensidade relativa de fluorescência e concentração de resveratrol, foi obtida para concentrações de resveratrol variando de $3,25$ a $75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Diante disso, os testes subsequentes foram realizados com $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de resveratrol

3.4.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE CdTe-CA

O resultado do estudo que avaliou a concentração de CdTe-CA em termos de razão volumétrica é mostrado na **Figura 23**.

Figura 23. Efeito da concentração de CdTe-CA na intensidade de fluorescência após reação com resveratrol.



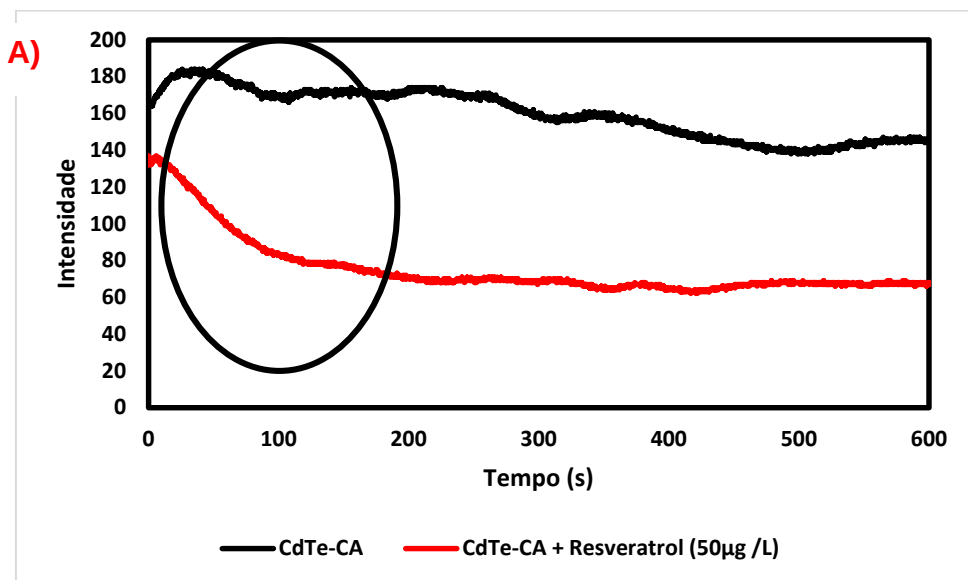
Fonte: A Autora (2018)

De acordo com a **Figura 23** a intensidade relativa de fluorescência para $0,56 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CdTe-CA QDs foi cerca de 10% acima da intensidade obtida na concentração de $0,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ (1 mL). Em maior concentração de QDs, a intensidade de fluorescência diminui devido ao efeito do filtro interno (IFE) uma vez que a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração do fluoróforo em soluções, para concentrações suficientemente baixas (absorvância < 0.1) a luz incidente é ligeiramente atenuada ao longo da cubeta. Já em concentrações altas, uma parte significativa da luz incidente é absorvida antes de chegar ao ponto onde a fluorescência é observada (efeito de filtro interno). Outra parte significativa da luz emitida também é reabsorvida antes desta sair da cubeta (efeito de filtro interno secundário), levando, em consideração algumas circunstâncias, há um aparente decréscimo da intensidade de fluorescência (KOC et al., 2017; SHAO et al., 2005). Assim, a concentração de $0,56 \mu\text{mol L}^{-1}$ (0,8 mL) de CdTe-CA QDs foi selecionado para futuras análises.

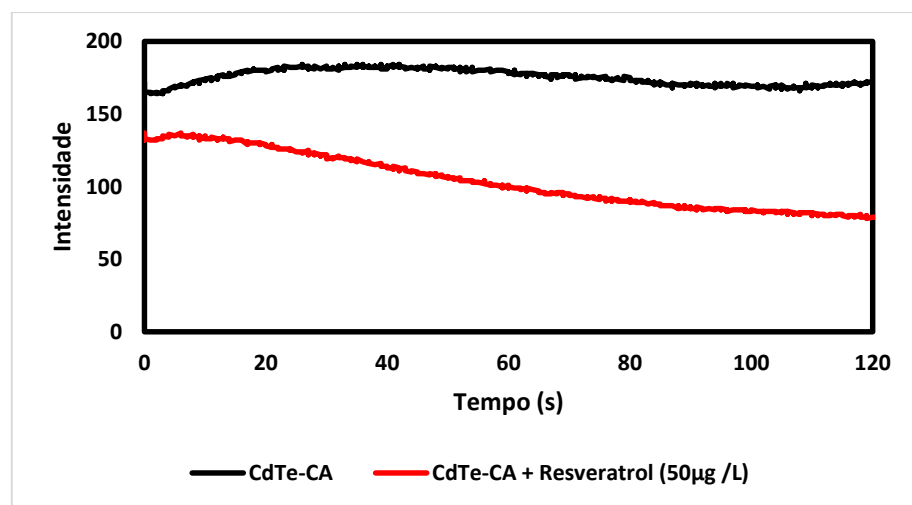
3.4.5 ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO

Na figura **24 (A e B)** são apresentados os resultados obtidos para o estudo que acompanhou o tempo de reação do QDs CdTe-CA na ausência e na presença de resveratrol ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) no tempo total de 10 minutos (600 s).

Figura 24. Estudo do tempo de reação do QDs CdTe-CA na presença e na ausência de solução padrão de resveratrol ($50 \mu\text{g L}^{-1}$). A) após 10 minutos, B) recorte da figura, para o intervalo de 2 minutos.



B)



Fonte: A Autora (2018)

De acordo com a **Figura 24 A e B**, observa-se que após os 2 minutos iniciais, o meio reacional contendo CdTe-CA como também o sistema CdTe-CA/resveratrol, ainda não estavam estáveis, entretanto, após 2 min, o sinal de

fluorescência foi completamente estabilizado. Sendo assim, optou-se por realizar a medida do sinal após 2 min, uma vez que se trata de um intervalo de tempo razoável. Relatos descritos na literatura utilizando quantum dots de CdTe, verificaram que os tempos de reação variaram de 5 a 15 minutos (CHEN et al., 2012; GUO et al., 2014; LIANG et al., 2014; DING et al., 2015).

3.4.6 EFEITO DE POSSÍVEIS SUBSTÂNCIAS INTERFERENTES

O experimento foi realizado avaliando cada substância interferente como uma amostra independente para averiguar individualmente a influência que cada substância tinha em relação ao QDs de CdTe-CA. O resultado do estudo de interferência com os analitos selecionados é mostrado na **Tabela 11**.

Tabela 11. Estudo de interferência para diferentes substâncias sobre a solução de CdTe-CA, em pH 11 (NaHCO_3 0,05 mol L⁻¹ / NaOH 0,1 mol L⁻¹).

Substância interferente	Concentração (µg L ⁻¹)	Mudança de intensidade de fluorescência (%)
Kaempferol	25,0	-2,83
Ácido arcórbico	37,5	-2,32
Catequina		-4,01
Epicatequina		-2,11
Frutose		-1,86
Ácido málico		-3,56
Miricetina		-3,87
Quercetina		-2,95
Sacarose		-2,21
Ácido tartárico	50,0	- 1,13
Ácido cítrico		- 4,11
Glicose		-4,65
Ca ²⁺		-2,35
Mg ²⁺		-1,34
Na ⁺		-4,59
Ácido gálico	75,0	-3,96
SO ₃ ²⁻		+4,12

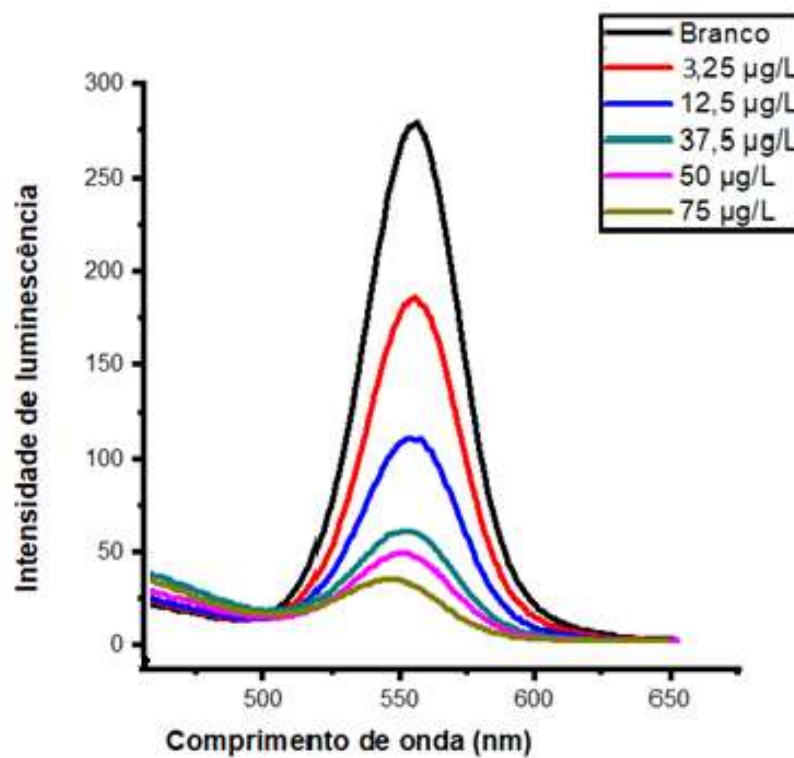
De acordo com a **Tabela 11**, observa-se que a maioria das substâncias testadas não interferem na determinação de resveratrol.

Assim, as razões molares entre o resveratrol e a concentração dos interferentes testados (resveratrol: interferente) que não apresentaram interferência foram: 1: 1 para ácido cítrico, glicose, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ ; 1: 2 para kaempferol; 1.5: 2 para ascórbico ácido, catequina, epicatequina, frutose, ácido málico, miricetina, quercetina, sacarose e ácido tartárico; e 3: 2 para ácido gálico e SO_3^{2-} desta forma, a partir dos resultados obtidos, pode-se indicar que o método é seletivo.

3.4.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO E ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS

Após as condições do método serem otimizadas, a determinação do resveratrol foi realizada. Foi adicionado 0,8 mL de solução de CdTe-CA QDs, 1 mL de solução tampão (pH 11, NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} e NaOH 0,1 mol L^{-1}) e quantidades apropriadas de solução padrão de resveratrol em tubo Falcon[®] de 5 mL. O volume do tubo foi completado com água ultra-pura e em seguida, agitado suavemente. A mistura foi mantida em temperatura ambiente e após 2 minutos, a intensidade de fluorescência da solução foi medida. Foram obtidos os espectros de CdTe-CA sem resveratrol e com concentrações variando de 3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$, **Figura 25**.

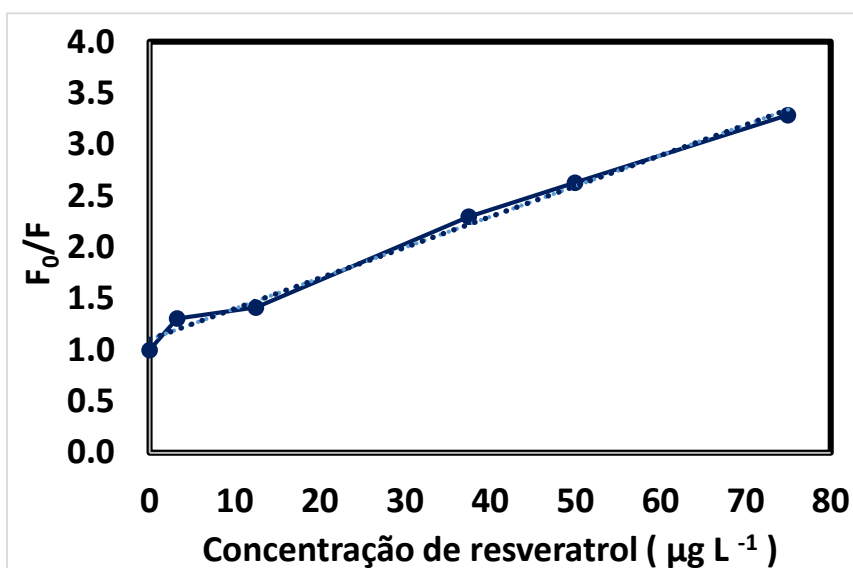
Figura 25. Espectro de fluorescência do QD CdTe-CA na ausência e presença de resveratrol, nas concentrações de 3,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2018)

A partir dos sinais de fluorescência de CdTe-CA com e sem adição de resveratrol foi traçada a curva de calibração, relacionando intensidade relativa de fluorescência com a concentração de resveratrol que variou de 3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$, **Figura 26.**

Figura 26. Curva de calibração para determinação de resveratrol (3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$) usando CdTe-CA na ausência e na presença de resveratrol, respectivamente.



Fonte: A Autora (2018)

Nestas condições, a equação de regressão linear obtida foi $F_0/F = (0,0978 \pm 0,0014) C + (1,0519 \pm 0,0056)$ com um coeficiente de determinação de 0,9984, desvio padrão relativo de 3,7% ($5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 10$) e limite de detecção, calculado de acordo com os critérios da IUPAC (AOAC & ISO & IUPAC, 1992), de $0,97 \mu\text{g L}^{-1}$ de resveratrol.

O método proposto foi aplicado à determinação do resveratrol em sete amostras de vinho e os resultados obtidos foram comparados com o método de referência que envolve CLAE (BELMIRO et al., 2017), conforme mostra a **Tabela 12**.

Tabela 12. Comparação dos resultados obtidos na determinação do resveratrol (mg L^{-1}) em amostras de vinho pelos métodos proposto e de referência (BELMIRO et al., 2017) ($n = 3$).

Amostra	Método proposto (mg L^{-1})	Método referência (mg L^{-1})
1	$2,00 \pm 0,2$	$1,86 \pm 0,4$
2	$3,18 \pm 0,4$	$4,14 \pm 0,2$
3	$3,35 \pm 0,3$	$3,30 \pm 0,3$
4	$6,14 \pm 0,5$	$5,10 \pm 0,2$
5	$1,97 \pm 0,6$	$1,74 \pm 0,4$
6	$2,24 \pm 0,5$	$1,88 \pm 0,1$
7	$1,82 \pm 0,3$	$2,06 \pm 0,3$

De acordo com os resultados obtidos na **Tabela 12**, os teores de resveratrol nos vinhos analisados variaram de $1,74 \text{ mg L}^{-1}$ a $6,14 \text{ mg L}^{-1}$. O teste t de Student foi aplicado para avaliar a exatidão dos resultados e não foram diferenças estatisticamente significativas entre os dois métodos, a um nível de confiança de 95% ($t_{\text{tabelado}} = 2,45$ e $t_{\text{calculado}} = 0,38$).

A precisão foi avaliada pela aplicação do teste F em um nível de confiança de 95% e não houve diferenças significativas entre os resultados obtidos pelo método proposto e o método de referência ($F_{\text{tabelado}} = 4,28$ e $F_{\text{calculado}} = 0,38$). O método proposto também demonstrou robustez e simplicidade em comparação com o método cromatográfico empregado como método de referência.

3.4.8 FIGURAS DE MÉRITO

O estudo de recuperação foi realizado com amostras de vinho tinto fortificadas em dois níveis de concentração ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de resveratrol). Os resultados são mostrados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Valores de recuperação obtidos na adição de resveratrol em dois níveis (10 e 50 µg L⁻¹) para amostras de vinho analisadas usando CdTe-CA.

Amostras	Adicionado (µg L ⁻¹)	Encontrado (µg L ⁻¹)	Recuperação (%)	RSD (%)
1	10	11,56	115,6	2,6
	50	50,06	101,2	3,5
2	10	9,84	98,4	4,4
	50	50,04	100,1	2,4
3	10	11,37	113,7	1,2
	50	48,90	97,8	3,9
4	10	12,10	121,0	2,1
	50	50,08	100,2	2,9
5	10	9,94	99,4	3,6
	50	49,30	98,6	2,1
6	10	11,15	111,5	3,5
	50	49,00	98,0	1,8
7	10	11,24	112,4	2,9
	50	50,11	100,2	0,9

De acordo com os dados obtidos, os níveis de recuperação para as amostras de vinhos variaram de 97,8% a 115,6% demonstrando que não houve efeito matriz na determinação do resveratrol na amostra analisada (MAPA, 2011).

Um estudo comparativo foi realizado entre o método desenvolvido para a determinação do resveratrol em vinhos usando CdTe-CA e detecção por fluorescência e outros métodos citados na literatura. Os parâmetros abordados estão descritos na **Tabela 14**.

Tabela 14. Comparação entre diferentes métodos analíticos desenvolvidos para determinação de resveratrol em amostras de vinho.

Técnica analítica	Preparo de amostra	Faixa linear (µg L ⁻¹)	Teor de resveratrol (µg L ⁻¹)	LOD (µg L ⁻¹)	LOQ (µg L ⁻¹)	Tempo (minutos)	Referência
FI-CE-DAD	SPE	50-100000	50-360	50	170	30	ARCE et al. (1998)

CG/MS	SPME	0,01-1000	0,23-33,5	0,005	N.A.	57	LUAN et al. (2000)
RP-HPLC -UV	Etanol 80%	10 -10000	916-6253	3	N.A.	-	KOLOUCHOVÁ-HANZLÍKOVÁ et al. (2004)
Micro HPLC-FLU	Filtração	15-2060	31-2070	5	15	30	LOPEZ et al. (2007)
HPLC-DAD ⁷	Sem etapa de tratamento	1-1000	150-280	0,29	0,97	20	GALEANO-DÍAZ et al. (2007)
Espectrofluorimetria	Extração líquido-líquido	0,040-0,242	1080	18	N.A.	5	GODOY-CABALLERO et al. (2010)
CG/MS	SPE Acetilação	5-5000	3,4-1810	N.A.	8	17	MONTES et al. (2010)
Espectrofluorimetria	SPE	30-1000	710-930	9,3	31	6,3	MOLINA-GARCÍA et al. (2011)
RP-HPLC-DAD	Filtração	1000-50000	1200-11070	4	N.A.	27	NOUR et al. (2012)
SBSE-TD-GC-MS	SBSE	0,1-15	3-230	0,014	N.A.	15,8	CACHO et al. (2013)
Espectrofluorimetria	Filtração	3,25-75	1740-5100	0,97	N.A.	2	Este trabalho

A **Tabela 14** mostra o método analítico, a estratégia de preparação da amostra, o tempo de análise e as figuras de mérito dos diferentes métodos descritos na literatura e aplicados na determinação de resveratrol em vinhos. Embora os métodos GC-MS (LUAN et al., 2000; CACHO et al., 2013) e HPLC-UV-DAD (GALEANO-DÍAZ et al., 2007) apresentem menores limites de detecção, o método fluorimétrico proposto apresenta faixa analítica adequada para a matriz a ser analisada (vinho) e é mais simples e mais rápido, pois só requer que as amostras sejam filtradas.

Em contraste, a maioria dos métodos descritos (ARCE et al., 1998; LUAN et al., 2000; KOLOUCHOVÁ-HANZLÍKOVÁ et al., 2004; GALEANO-DÍAZ et al. 2007; MONTES et al. 2010; GODOY-CABALLERO et al. 2010; MOLINA-GRACIA et al. 2011, CACHO et al. 2013) utilizam uma etapa de preparo de amostra, baseada em extração sólido-líquido ou extração líquido-líquido

envolvendo reagentes orgânicos, equipamento sofisticado e caro. Com relação aos métodos espectrofluorimétricos, o procedimento proposto é vantajoso porque apresenta menor LOD e tempo por análise, além do preparo da amostra requerer apenas filtração. Alguns métodos que empregam HPLC (LOPEZ et al., 2007; NOUR et al., 2012) empregam também, apenas a filtração de amostra, no entanto o equipamento utilizado é mais sofisticado e o valor de LOD e o tempo por análise são superiores ao método espectrofluorimétrico proposto.

3.5 CONCLUSÕES

Os QDs solúveis em água foram sintetizados pelo método eletroquímico no processo de um único recipiente sem o uso de solventes orgânicos. A metodologia proposta deu origem a sondas luminescentes de CdTe-CA QDs com alta sensibilidade. Um forte efeito de supressão da emissão fluorescente nos QDs do CdTe-CA foi promovida pela presença de resveratrol.

O QDs CdTe-CA mais sensível foi obtido após 60 minutos de síntese, com um diâmetro de 3,27 nm e largura à meia altura (FWHM) de 40 nm, o qual foi selecionado para os experimentos subsequentes.

Após as condições do método serem otimizadas estabeleceu-se que a determinação do resveratrol seria realizada adicionando 0,8 mL de solução de CdTe-CA QDs, 1 mL de solução tampão (pH 11, NaHCO_3 0,05 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹) e quantidades apropriadas de solução padrão de resveratrol em tubo Falcon[®] de 5 mL. O volume do tubo deverá ser completado com água ultra-pura e em seguida, agitado suavemente. A mistura deverá ser mantida em temperatura ambiente e após 2 minutos, as intensidades de fluorescência serão medidas.

Após otimização do método, as nanopartículas obtidas funcionaram como uma sonda (probe) dando origem à uma curva de calibração, linear na faixa de 3,25 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$ de resveratrol, com um coeficiente de correlação de 0,9984 e o limite de detecção de 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ de resveratrol. Não houve interferência de substâncias geralmente presentes nos vinhos.

O método proposto foi aplicado à determinação do resveratrol em sete amostras de vinho e os resultados obtidos foram comparados com o método de referência que envolve CLAE. Os teores de resveratrol nos vinhos analisados variaram de 1,74 mg L⁻¹ a 6,14 mg L⁻¹. O teste *t* de Student foi aplicado para avaliar a precisão dos resultados e não foram diferenças estatisticamente significativas entre os dois métodos, a um nível de confiança de 95% ($t_{\text{tabelado}} = 2,45$ e $t_{\text{calculado}} = 0,38$). A precisão foi avaliada pela aplicação do teste F em um nível de confiança de 95% e não houve diferenças significativas entre os

resultados obtidos pelo método proposto e o método de referência ($F_{\text{tabelado}} = 4,28$ e $F_{\text{calculado}} = 0,38$).

Portanto, o método de passivação por fluorescência de CdTe-CA QDs é uma alternativa adicional para detectar o resveratrol no nível de $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de vinhos. Além da sensibilidade, o método proposto, é simples, fácil de operar, rápido e ambientalmente amigável quando comparado com outros métodos alternativos para determinação de resveratrol em vinho.

REFERÊNCIAS

- ABE, L. T; DA MOTA, R. V; LAJOLO, F. M; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27, 2, 394-400, 2007.
- ALDEEK, F; BALAN, L; LAMBERT, J; EL SCHNEIDER, R. The influence of capping thioalkyl acid on the growth and photoluminescence efficiency of CdTe and CdSe quantum dots. **Nanotechnology**, 19, 475401, 2008.
- AMELIA, M.; LINCHENEAU, C.; SILVI, S.; CREDI, A. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. **Chemical Society Reviews**, 41, 5728–5743, 2012.
- ANIKEEVA, P. O; HALPERT, J. E; BAWENDI, M. G; BULOVIĆ, V. Electroluminescence from a Mixed Red–Green–Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer. **Nano Letters**, 7, 2196–2200, 2007.
- ARCE L; TENA M. T; RIOS A. Determination of *trans*-resveratrol and other polyphenols in wines by a continuous flow sample clean-up system followed by capillary electrophoresis separation. **Analytica Chimica Acta**, 359, 27-38, 1998.
- ARSLAN, G; YILMAZ, N. Determination of Trans-resveratrol levels in different fruits, vegetables and their skin by HPLC. **Asian Journal of Chemistry**, 25, 3 1225-1228, 2013.
- AUCÉLIO, R. R; PERÉZ-COROVÉS, A. I; IMA, J. L. X; ERREIRA, A. B. B; GUAS, A. M. E; DA SILVA, A. R. Determination of lapachol in the presence of other naphthoquinones using 3MPA-CdTe quantum dots fluorescent probe. **Spectrochimica Acta Part A**, 100, 155-160, 2013.
- BAJOROWICZ, B; KOBYLAŃSKI, M. P; GOŁĄBIEWSKA, A; NADOLNA, J; ZALESKA- MEDYNSKA, A; MALANKOWSKA. Quantum dot-decorated semiconductor micro- and nanoparticles: A review of their synthesis, characterization and application in photocatalysis. **Advances in Colloid and Interface Science**, 17, 2018.
- BELCASTRO, M; MARINO, T; RUSSO, N; SICILIA, W. Structure and Coordination Modes in the Interaction between Cd²⁺ and 3-Mercaptopropionic Acid. **Journal of Physical Chemistry A**, 108, 8407-8410, 2004.

- BELMIRO, T. M. C; PEREIRA C. F; PAIM A. P S. Red wines from South America: Content of pheno. lic compound and chemometric distinction by origin. **Microchemical Journal**, 133,114-120, 2017.
- BERA, D; QIAN, L; TSENG, T. K; HOLLOWAY, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials**, 3, 2260-2345, 2010.
- BERMAN, A. Y; MOTECHIN, R. A; WIESENFELD, M. Y; HOLZ, M. K. The therapeutic potential of resveratrol: a review of clinical trials. **NPJ Precision Oncology**, 1, 1-9, 2017.
- BIJU, V; ITOH, T; ANAS, A; SUJITH, A; ISHIKAWA, M. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 391, 2469–2495, 2008.
- BRADAMANTE, S.; BARENGHI, L.; VILLA, A. - Cardiovascular protective effects of resveratrol. **Cardiovascular Drug Reviews**, 22, 3, 169-188, 2004.
- BURNS, J; TAKAO YOKOTA, T; HIROSHI ASHIHARA, H; LEAN, M. E. J.; CROZIER, A. Plant Foods and Herbal Sources of Resveratrol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 3337–3340, 2002.
- CACHO, J. I; CAMPILLO, N; VIÑAS, P; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Stir bar sorptive extraction with gas chromatography–mass spectrometry for the determination of resveratrol, piceatannol and oxyresveratrol isomers in wines. **Journal of Chromatography A**, 1315, 21-27, 2013.
- CAI, K; YANGA,R; WANGA, Y; YUB, X; LIU, J. J. . Super fast detection of latent fingerprints with water soluble CdTe quantum dots. **Forensic Science International**, 226, 240-243, 2013.
- CALLAN, J. F; RAYMO, F. M. Quantum Dot Sensors: Technology and Commercial Applications. **CRC Press Taylor & Francis Group**. Boca Raton, 2013, 205 p.
- CHANDAN H. R, SCHIFFMAN, J. D. BALAKRISHNA, R. G. Quantum Dots as Fluorescent Probes: Synthesis, Surface Chemistry, Energy Transfer Mechanisms, and Applications. **Sensors and Actuators B**, 258, 1191-1414, 2018.

CHANG, S; KANG, B; LIU, X; DAI, Y; CHEN, D. The combined influence of surface modification, size distribution, and interaction time on the cytotoxicity of CdTe quantum dots in PANC-1 cells. **Acta Biochimica et Biophysica Sinica**, 44, 41–248, 2012.

CHEN, H; GONG, Y; HAN, R. Cadmium Telluride Quantum Dots (CdTe-QDs) and Enhanced Ultraviolet-B (UV-B) Radiation Trigger Antioxidant Enzyme Metabolism and Programmed Cell Death in Wheat Seedlings. **Plos One**, 9, 1-14, 2013.

CHEN, Q; YANG, D; XU, S. Conjugations between Cysteamine-Stabilized CdTe Quantum Dots and Single Stranded DNA. **Analytical Letters**, 41, 1964–1974, 2008.

CHEN, Z.; REN, X.; MENG, X.; ZHANG, Y.; CHEN, D.; TANG, F. Novel Fluorescence Method for Detection of α -L-Fucosidase Based on CdTe Quantum Dots. **Analytical Chemistry**, 84, 4077-4082., 2012.

CHEN, Z-Y.; ABDELHAMID, H. N.; WU, H.F.; Effect of surface capping of quantum dots (CdTe) on proteomics. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 30, 1403–1412, 2016.

CHENG, L; LIU, X; LEI, J; JU, H. Low-Potential Electrochemiluminescent Sensing Based on Surface Unpassivation of CdTe Quantum Dots and Competition of Analyte Cation to Stabilizer. **Analytical Chemistry**, 82, 3359–3364, 2010.

CHIANG, W; OKUHATA, T; USMAN, A; TAMAI, N; MASUHARA, H. Efficient Optical Trapping of CdTe Quantum Dots by Femtosecond Laser Pulses. **The Journal of Physical Chemistry B**, 118, 14010–14016, 2014.

CHIVA-BLANCHA, G; URPI-SARDAA, M; ROTCHÉS-RIBALTAA, M; ZAMORA-ROSA, R; LLORACHA, R; LAMUELA-RAVENTÓSA, R.; ESTRUCHB, R; ANDRÉS-LACUEVA, C. Determination of resveratrol and piceid in beer matrices by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1218, 698-705, 2011.

CHO, S. J; MAYSINGER, D; JAIN, M; RODER, B; HACKBARTH, S; WINNIK, F. M. Long-Term Exposure to CdTe Quantum Dots Causes Functional Impairments in Live Cells. **Langmuir**, 23, 1974-1980, 2007.

CHO, Y-J; HONG, J-Y; CHUN, Y. S; LEE, S. K; MIN, H-Y. Ultrasonication-assisted extraction of resveratrol from grapes. **Journal of Food Engineering**, 77, 3, 725-730, 2006.

COSTA-FERNÁNDEZ, J. M; PEREIRO, R; SANZ-MEDEL, A. The use of luminescent quantum dots for optical sensing. **Trends in Analytical Chemistry**, 25, 207- 218, 2006.

COUNET, C.; CALLEMIEN, D.; COLLIN, S. Chocolate and cocoa: New sources of trans- resveratrol and trans-piceid. **Food Chemistry**, 98, 4, 649-57, 2006.

CHRISTIE;AGATHA, Tragédia em três atos. **Ficções**, Londres:Editora Nova Fronteira: 256p, 2005.

CUNHA, C.R.A; OLIVEIRA, A.D.P.R; FIRMINO, T.V.C; TENÓRIO, D.P.L.A; PEREIRA, G; CARVALHO, L.B; SANTOS, B.S; CORREIA, M.T.S; FONTES, A. Biomedical applications of glyconanoparticles based on quantum dots. **Biochimica et Biophysica Acta**,1862, 3, 427-439, 2018.

DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products: a niossynthetic approach**. WILEY, 3º edição, 539p, 2010.

DI DONNA, L; TAVERNA, D; INDELICATO, S; NAPOL, A; SINDONA, G; MAZZOTTI, F. Rapid assay of resveratrol in red wine by paper spray tandem mass spectrometry and isotope dilution. **Food Chemistry**, 229, 354-357, 2017.

DING, X; QU, L; YANG, R; ZHOUA. Y; LIA, J. A highly selective and simple fluorescent sensor for mercury (II) ion detection based on cysteamine-capped CdTe quantum dots synthesized by the reflux method. **Luminescence**, 30, 465-471, 2015.

DONG, C; REN, J. Water-soluble mercaptoundecanoic acid (MUA)-coated CdTe quantum dots: one-step microwave synthesis, characterization and cancer cell imaging. **Luminescence**, 27, 199-203, 2012.

DRBOHLAVOVA J; ADAM, V; 2, KIZEK, R; HUBALEK, J. Quantum Dots - Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. **International Journal of Molecular Sciences**, 10, 656-673, 2009.

DUAN, J; SONG, L; ZHAN, J. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdTe Quantum Dots by Microwave Irradiation Reduction and Their Hg²⁺-Sensitive Properties. **Nano Resesrch**, 2, 61- 68, 2009.

- DURÁN, G. M; PLATA, M. R; ZOUGAGH, M; CONTENTO, A. M; RÍOS, A. Microwave-assisted synthesis of water soluble thiol capped CdSe/ZnS quantum dots and its interaction with sulfonylurea herbicides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 428, 235-241, 2014.
- DWIECKI, K; NOGALA-KAŁUCKA, M; POLEWSK, K. Determination of total phenolic compounds in common beverages using CdTe quantum dots. **Journal of Food Processing and Preservation**, 41, 1-7, 2017.
- ENSAFI, A. A; KAZEMIFARD, N; DEPARTMENT, B. R. A simple and sensitive fluorimetric aptasensor for the ultrasensitive detection of arsenic (III) based on cysteamine stabilized CdTe/ZnS quantum dots aggregation. **Biosensors and Bioelectronic**, 15, 499-504, 2016.
- EUTERPIO, M. A; PAGANO, I; PICCINELLI, A. L; LUCA RASTRELLI, L; CRESCENZI, C. Development and Validation of a Method for the Determination of (E)-Resveratrol and Related Phenolic Compounds in Beverages Using Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 61, 1640-1645, 2013.
- EWALD, P; DELKER, U; WINTERHALTER, P. Quantification of stilbenoids in grapevine canes and grape cluster stems with a focus on long-term storage effects on stilbenoid concentration in grapevine canes. **Food Research International**, 100, 326-331, 2017.
- FABJANOWICZ, M; PŁOTKA-WYSYŁKA, J; NAMIEŚNIK, J. Detection, identification and determination of resveratrol in wine. Problems and challenge. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 103, 23-33, 2018
- FAN, E; LIN, S; DU, D; JIA, Y; KANGD, L; ZHANG, K. Current separative strategies used for resveratrol determination from natural sources. **Analytical Methods**, 3, 2454-2462, 2011.
- FAN, X; LIU, S; HE, Y. Study on the interaction of CdTe quantum dots with coumaric acid and caffeic acid based on fluorescence reversible tune. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 88, 23-30, 2011.
- FILIP, V.; PLOCKOVA, M.; SMIDRKAL, J.; SPICKOVA, Z.; MELZUCH, K.; SCHMIDT, S. - Resveratrol and its antioxidant and antimicrobial effectiveness. **Food Chemistry**, 83, 4, 585-593, 2003.

FLAMINI, R. Recent Applications of Mass Spectrometry in the Study of Grape and Wine Polyphenols. **ISRN Spectroscopy**, 1-45, 2013.

FREITAS, A. A; DETONI, A. M; CLEMENTE, E; DE OLIVEIRA, C. C. Determinação de Resveratrol e Características Químicas Em Sucos de Uvas Produzidas Em Sistemas Orgânico e Convencional. **Revista Ceres**, 57, 1-5, 2010.

FREITAS, D. V.; DIAS, J. M. M.; PASSOS, S. G. B.; DE SOUZA, G. C. S.; NETO, E. T.; NAVARRO, M. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, 16, 3247-3254, 2014.

FRÉMONT, L. Biological effects of resveratrol. **Life Science**, 66, 8, 663-673, 2000.

FRIGERIO, C; RIBEIRO, D. S. M; RODRIGUES, S. S. M; ABREU, V. L.R.G; . BARBOSA, J. A. B; PRIOR, J. A. V; MARQUES, K. L; SANTOS, J. L. M. Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: A review. **Analytica Chimica Acta**, 735, 9- 22, 2012.

GALEANO-DÍAZ, T; DURÁN-MERÁS, I; AIRADO-RODRÍGUEZ. D. Determination of resveratrol in wine by photochemically induced second-derivative fluorescence coupled with liquid-liquid extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 387,1999-2007, 2007, "B".

GALEANO-DIAZ, T; DURN-MERS I; AIRADO-RODRIGUEZ D. Isocratic chromatography of resveratrol and piceid after previous generation of fluorescent photoproducts: Wine analysis without sample preparation. **Journal of Separation Science**, 30,3110-3119, 2007 "A".

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

GAPONIK, N; TALAPIN, D. V; ROGACH, A. L; HOPPE, K; SHEVCHENKO, E. V; KORNOWSKI, A; EYCHMU, A. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106, 7177-7185, 2002.

GARCIA-CORTES, M; FERNANDEZ-ARGUELLES, M. T; COSTA-FERNANDEZ, J. M. Sensitive prostate specific antigen quantification using dihydrolipoic acid surface functionalized phosphorescent quantum dots. **Analytica Chimica Acta**, 987,118-126, 2017.

GERBEC, J. A; MAGANA, M; WASHINGTON, A; STROUSE, G. G. Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, 127, 15791-15800, 2005.

GESZKE-MORITZ, M; MORITZ, M. Quantum dots as versatile probes in medical sciences: Synthesis, modification and properties. **Analytica Chimica Acta**, 735, 9-22, 2012.

GOCAN, S. Analysis of Stilbenes in Wine by HPLC: Recent Approaches. **Journal of Liquid Chromatography & Related Techniques**, 32,1598-1643, 2009.

GODOY-CABALLERO, P; AIRADO-RODRÍGUEZ, D; DURÁN-MERÁS, I; GALEANO-DÍAZ, T. Sensitized synchronous fluorimetric determination of trans-resveratrol and trans-piceid in red wine based on their immobilization on nylon membranes. **Talanta**, 82, 1733-1741, 2010.

GONÇALVES, J; CÂMARA, J. S. New method for determination of (E)-resveratrol in wine based on microextraction using packed sorbent and ultra-performance liquid chromatography, **Journal of Separation Science**, 34, 18, 2376-2384, 2011.

GRANZOTTO A, ZATTA P. Resveratrol and Alzheimer's disease: message in a bottle on red wine and cognition. **Frontiers in Aging Neuroscience**, 95, 6, 1-7, 2014.

GREEN, M. The nature of quantum dot capping ligands. **Journal of Materials Chemistry**, 20, 5797- 5809, 2010.

GUAMÁN-BALCÁZAR, M.C; SETYANINGSIH, A, B, W; PALMA, A, C, M; BARROSO, C.G. Ultrasound-assisted extraction of resveratrol from functional foods: Cookies and jams. **Applied Acoustics**, 103, 207–213, 2016.

GUO, A. J.; ZHANG, Y.; LUO, Y.; SHEN, F.; SUN, C. Efficient fluorescence resonance energy transfer between oppositely charged CdTe quantum dots and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of glyphosate. **Talanta**, 125, 385-392, 2014.

HAN, J; BU, X; ZHOU, D; ZHANG, H; YANG, B. Discriminating Cr (III) and Cr (VI) using aqueous CdTe quantum dots with various surface ligands. **RSC Advances**, 4, 32946-32952, 2014.

HAN, J; LIU, Z; GUO, Y; HAN, G; LI, W; CHEN, S; ZHANG, S. Determination of Superoxide Anion Radical by Modified CdTe Quantum Dots. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, 349, 1-6, 2017.

HE, Y; LU, H-T; SAI, L-M; LAI, W-Y; FAN, Q-L; WANG, L-H; HUANG. Synthesis of CdTe Nanocrystals through Program Process of Microwave Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 13352-13356, 2006.

HE, Y; SAI, L; LU, H; HU, M; LAI, W; FAN, Q; WANG, L; W, HUANG. Microwave-Assisted Synthesis of Water-Dispersed CdTe Nanocrystals with High Luminescent Efficiency and Narrow Size Distribution. **Chemistry of Materials**, 19, 359-365, 2007.

HE, Y; LU, HT; SAI, L-M; SU, Y-Y; HU, M; FAN, C-H; HUANG, W; WANG, L-H. Microwave Synthesis of Water-Dispersed CdTe/CdS/ZnS Core-Shell-Shell Quantum Dots with Excellent Photostability and Biocompatibility. **Advanced Materials**, 20, 3416- 3421, 2008.

JERKOVIC, V; COLLIN, S. Occurrence of resveratrol and piceid in American and European hop cones. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, 21 8754- 8758, 2007.

JING, L; KERSHAW, S. V; KIPP, T; KALYTCHUK, S; DING, K; ZENG, MINGXIA JIAO, J; SUN, X; MEWS, A; ROGACH, A. L; GAO, M. Insight into Strain Effects on Band Alignment Shifts, Carrier Localization and Recombination Kinetics in CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots. **Journal of the American Chemical Society**, 137, 2073–2084, 2015.

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

KUANG, H. ZHAO, Y; MA, W; XU, L; WANG, L; XU. Recent developments in analytical applications of quantum dots. **Trends in Analytical Chemistry**, 30, 10, 2011.

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

KANG, J; LI, J; TANG, J; LI, M; LI, X; ZHANG, Y. Sensitized chemiluminescence of Tween 20 on CdTe/H₂O₂ and its analytical applications for determination of phenolic compounds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 76, 259–264, 2010.

KELEBEK, H; SELLI, S; CANBAS, A ; CABAROGLU, T. HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. **Microchemical Journal** 91,187–192, 2009.

KING, R. E; BOMSER, J. A; MIN, D. B. Bioactivity of Resveratrol. **Comprehensive CReviews in Food Science and Food Safety**, 5, 65-70, 2006.

KOC M. A; RAJA, S.N; HANSON ,L.A; NGUYEN, S.C; BORYS, N. J; POWERS, A. S; WU, S; TAKANO, K; SWABECK, J. K; OLSHANSKY, J. H; LINL, RITCHIE, R. O; ALIVISATOS, A. P. Characterizing Photon Reabsorption in Quantum Dot-Polymer Composites for Use as Displacement Sensors. **American Chemical Society Nano**, 11, 2075-2084, 2017.

KOLOUCHOVÁ-, I; MELZUCH, M; FILIP, V; SMIDRKAL, J. Rapid method for resveratrol determination by HPLC with electrochemical and UV detections in wines. **Food Chemistry**, 87, 151-158, 2004.

LABEB, M; SAKRB, A-H; SOLIMANA, M; ABDEL-FETTAHC, T. M; EBRAHIM, S. Effect of capping agent on selectivity and sensitivity of CdTe quantum dots optical sensor for detection of mercury ions. **Optical Materials**, 79, 331–335, 2018.

LAMUELA-RAVENTOS, R. M; ROMERO-PEREZ, A. I; WATERHOUSE, A. L, TORRE-BORONAT, M. C Direct HPLC analysis of cis- and trans-resveratrol and piceid isomers in Spanish red Vitis vinifera wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 43, 281-283, 1995.

LEIRO, J. M.; VARELA, M.; PIAZZON, M. C.; ARRANZ, J. A.; NOYA, M.; LAMAS, J. - The anti- inflammatory activity of the polyphenol resveratrol may be partially

related to inhibition of tumour necrosis factor-alpha (TNF-alpha) pre-mRNA splicing. **Molecular Immunology**, 47, 1114-1120, 2010.

LI, J; LI, X; YANG, R; QU, L; HARRINGTON, P. B. Sensitive electrochemical chlorophenols sensor based on nanocomposite of ZnSe quantum dots and cetyltrimethylammonium bromide. **Analytica Chimica Acta**, 804, 76-83, 2013.

LI, L; QIAN, H; REN, J. Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. **Chemical Communications**, 4, 258- 530, 2005.

LI, S; GAO, Z; SHAO, N. Non-covalent Conjugation of CdTe QDs with Lysozyme Binding DNA for Fluorescent Sensing of Lysozyme in Complex Biological Sample. **Talanta**, 129, 86-92, 2014.

LIANG, H.; SONG, D.; KEY, J.G. Signal-on electrochemiluminescence of biofunctional CdTe quantum dots for biosensing of organophosphate pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**, 53, 363–369, 2014.

LIMA, A. S; RODRIGUES, S. S. M; KORN M. G. A; RIBEIRO, D. S. M; SANTOS, J. L. M; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of copper in biodiesel samples using CdTe-GSH quantum dots as photoluminescence probes. **Microchemical Journal**, 117, 144-148, 2014.

LIMA, M. B; ANDRADE, E. I. E; BARRETO, I; ARAÚJO, M. C. U. Automatic Flow-Batch Approach Using CdTe Quantum Dots for Fluorescent Determination of Ascorbic Acid in Fruit Juices. **Food Analytical Methods**, 7, 1598-1603, 2014.

LIN, F-C; CHEN, C-C; SHEN, C-C; CHUI, C-C; HUANG, W-L. Simultaneous Determination of Resveratrol Derivatives in Vitis thunbergii Plant by High Performance Liquid Chromatography. **Journal of Food and Drug Analysis**, 20, 495-500, 2012.

LIN, J; QU, W; ZHANG, S. Disposable biosensor based on enzyme immobilized on Au–chitosan-modified indium tin oxide electrode with flow injection amperometric analysis. **Analytical Biochemistry**, 360, 288-293, 2007.

LIU, J; YANG, X; WANG, K; YANG, R; JI, K; YANG, L; WU, C. A switchable fluorescent quantum dot probe based on aggregation/disaggregation mechanism. **Chemical Communications**, 47, 935-937, 2011.

- LIU, X; TENG, Z; ZHANG, Y; HUAN, M; ZHOU, S. High Performance Liquid Chromatography—Tandem Mass Spectrometric Determination of Resveratrol and Its Metabolites in Rat Tissues. **Analytical Letters**, 43,04, 557-569, 2010.
- LIU, X; TIAN, J; DAI, J; WANG, X Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe quantum dots and its photoluminescence enhancement via room temperature treatment with alkyl chain diamines. **Physica E** ,57, 56-62, 2014.
- LLORENT-MARTÍNEZ, E. J; MOLINA-GARCÍA, L; KWIATKOWSKI, R; RUIZ-MEDINA, A. Application of quantum dots in clinical and alimentary fields using multicommutated flow injection analysis. **Talanta**, 109, 203–208, 2013
- LOPEZ, R; DUGO, P; MONDELLO, L. Determination of trans-resveratrol in wine by micro- HPLC with fluorescence detection. **Journal of Separation Science**, 30, 669-672, 2007.
- LÓPEZ-NICOLÁS, J. M.; GARCÍA-CARMONA, F. Aggregation State and pKa Values of (E)-Resveratrol as Determined by Fluorescence Spectroscopy and UV-Visible Absorption. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 7600-7605, 2008.
- LOVRIĆ, J ; CHO, S. J; WINNIK, F. M; MAYSINGER, D. Unmodified Cadmium Telluride Quantum Dots Induce Reactive Oxygen Species Formation Leading to Multiple Organelle Damage and Cell Death. **Chemistry & Biology**, 12, 1227-1234, 2005, “A”.
- LOVRIĆ, J; BAZZI, H. S; CUIE, Y; FORTIN, G. R. A; WINNIK, F, M. Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots. **Journal of Molecular Medicine**, 83, 377-385, 2005, “B”.
- LU, Q; ZHAO, Q; YU, Q-W; YU-QI FENG, Y-Q. Use of Pollen Solid-Phase Extraction for the Determination of trans- Resveratrol in Peanut Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 63, 4771–4776, 2015.
- LUAN, T; LI, G; ZHANG, Z. Gas-phase postderivatization following solid-phase microextraction for rapid determination of trans-resveratrol in wine by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. 404 424: 19-25, 2000.
- LYONS, M. M.; YU, C.; TOMA, R. B.; CHO, S. Y.; REIBOLDT, W.; LEE, J.; VAN BREEMEN, R. B. - Resveratrol in raw and baked blueberries and bilberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, 20, 5867-70, 2003.

MA, F; LI, P; ZHANG, Q; YU, Q-W; FENG, Y-W; L. Zhang. Rapid determination of trans-resveratrol in vegetable oils using magnetic hydrophilic multi-walled carbon nanotubes as adsorbents followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, 178, 259–266, 2015.

MA, X; SUN, Z; LIU, Y; JIA, Y; ZHANG, B; ZHANG, J. Resveratrol improves cognition and reduces oxidative stress in rats with vascular dementia. **Neural Regeneration Research**, 22, 2050–2059, 2013.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasil. Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: **MAPA/ACS**, 72 p. 2011.

MEI, S; ZHU, J; YANG, W; WEI, X; ZHANG, W; CHEN, Q; HE, L; JIANG, Y; GUO, R. Tunable emission and morphology control of the Cu-In-S/ZnS quantum dots with dual stabilizer via microwave-assisted aqueous synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, 729, 1-8, 2017.

MENET, M. C; COTTART, C. H; COTTART, M; NIVET-ANTOINE, V; DARGÈRE, D; VIBERT, F; LAPRÉVOTE, O; BEAUDEUX, J. L. Ultra high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight analysis for the identification and the determination of resveratrol and its metabolites in mouse plasma. **Analytica Chimica Acta**, 761, 128-136, 2313.

MENDONÇA, M. C. M. Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe. **Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto**, Porto, 2008.

MOLINA-GARCÍA, L; RUIZ-MEDINA, A; CÓRDOVA, M. L. F. A novel multicommutated fluorimetric optosensor for determination of resveratrol in beer. **Talanta**, 83, 850- 856, 2011, “A”.

MOLINA-GARCÍA, L; RUIZ-MEDINA, A; CÓRDOVA, M. L. F. An automatic optosensing device for the simultaneous determination of resveratrol and piceid in wines. **Analytica Chimica Acta**, 689, 226–233, 2011, “B”.

MONTES, R; GARCÍA-LÓPEZ, M; RODRÍGUEZ, I; CELA, R. Mixed-mode solid-phase extraction followed by acetylation and gas chromatography mass spectrometry for the reliable determination of trans-resveratrol in wine samples. **Analytica Chimica Acta**, 673, 47–53, 2010.

- MUZZIO, M; HUANG, Z; HU, S; JOHNSON, W. D; MCCORMICK, D. L; KAPETANOVIC, I. M. Determination of resveratrol and its sulfate and glucuronide metabolites in plasma by LC–MS/MS and their pharmacokinetics in dogs. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 59, 1, 201-208, 2012.
- NEMCOVÁ, L; ZIMA, J; BAREKA, J; JANOVSÁ, D. Determination of resveratrol in grains, hulls and leaves of common and tartary buckwheat by HPLC with electrochemical detection at carbon paste electrode. **Food Chemistry**, 126, 374–378, 2011.
- NICOLETTI, I; DE ROSSI, A; GIOVINAZZO, G; CORRADINNI, D. Identification and quantification of stilbenes in fruits of transgenic tomato plants (*Lycopersicon esculentum* Mill.) by reversed phase HPLC with photodiode array and mass spectrometry detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55,9, 3304-3311, 2007.
- NOUR, V.; TRANDAFIR I.; MUNTEAN C. Ultraviolet Irradiation of Trans-Resveratrol and HPLC Determination of Trans-Resveratrol and Cis-Resveratrol in Romanian Red Wines. **Journal of Chromatographic**, 50. 10, 920-027. 2012.
- NSIBANDE, S. A & FORBES, P. B. C. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials – A review. **Analytica Chimica Acta**, 945, 2-22, 2016.
- PAIM, A. P. S; RODRIGUES, S. S. M; RIBEIROB, D. S. M; SOUSA, G. C. S; SANTOS, J. L. M; ARAÚJO, A. N; AMORIM, C. G; TEIXEIRA-NETO, E; SILVA, V. L; MONTENEGRO, M. C.B. S. M. Fluorescence probe for mercury(II) based on the aqueous synthesis of CdTe quantum dots stabilized with 2-mercaptoetanosulfonate. **New Journal of Chemistry**, 41, 3265- 3272, 2017.
- PASCUAL-MARTÍ, M. C; SALVADOR, A; CHAFER, A. BERNA, A. Supercritical fluid extraction of resveratrol from grape skin of *Vitis Tinifera* and determination by HPLC. **Talanta**, 54, 735–740, 2001.
- PASINETTI, G. M; WANG, J; HO, L; ZHAO, W; DUBNER, L. Roles of resveratrol and other grape-derived polyphenols in Alzheimer's disease prevention and treatment. **Biochimica et biophysica acta**, 1852, 6, 1202-1208, 2015.
- PASSOS, S. G. B.; FREITAS, D. V.; DIAS, J. M. M.; NETO,E. T.; Navarro, M. One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. **Electrochimica Acta**,190, 689–694, 2016.

PEI, J; ZHUA, H; WANGA, X; ZHANGB, H; YANGA, X. Synthesis of cysteamine-coated CdTe quantum dots and its application in mercury (II) detection. **Analytica Chimica Acta**, 757, 63– 68, 2012.

PENUMATHSA S.V; MAULIK, N. Resveratrol: a promising agent in promoting cardioprotection against coronary heart disease. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, 87, 275-286, 2009.

PEZET, R; PONT, V; CUENAT, P. Method to determine resveratrol and pterostilbene in grape berries and wines using high-performance liquid chromatography and highly sensitive fluorimetric detection. **Journal of Chromatography A**, 663,191-197, 1994.

PIÑEIRO, Z; PALMA, M; BARROSO, C. G. Determination of trans-resveratrol in grapes by pressurised liquid extraction and fast high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1110, 61–65, 2006.

POZNYAK, S. K.; OSIPOVICH, N. P.; SHAVEL, A.; TALAPIN, D. V.; GAO, M. Y.; EYCHMULLER, A.; GAPONIK, N. Size-dependent electrochemical behavior of thiol-capped CdTe nanocrystals in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109, 1094–1100, 2005.

QIAN, H; LI, L; REN, J. One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe–CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. **Materials Research Bulletin**, 40, 1726–1736, 2005.

QI-FAN, C; WEN-XING, W; YING-XIN, G; MENG-YING, L; SHU-KUN, X; XIU-JUAN, Z. Direct Aqueous Synthesis of Cysteamine-Stabilized CdTe Quantum Dots and Its Deoxyribonucleic Acid Bioconjugates. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 35, 135–138, 2007.

QI-HUI, S; YAN, L; MING-QIANG, Z; JIN-FENG, L. Ultrafast Microwave-hydrothermal Synthesis of CdTe Nanocrystal and Its Application to Fingerprint Detection. **Chemical Research in Chinese Universities**, 26, 880-883, 2010.

RATOLA, N; FARIA, J. L; ALVES, A. Analysis and Quantification of trans-Resveratrol in Wines from Alentejo Region (Portugal). **Food Technology and Biotechnology**, 42, 2, 125-130, 2004.

RENAUD, S; LORGERIL, M. “Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease”. **The Lancet**, 339, 8808, 1523-1526, 1992.

REZAEI, B; SHAHSHAHANIPOUR, M; ENSAFI, A. A. A simple and sensitive label-free fluorescence sensing of heparin based on CdTe quantum dots. **Luminescence**, 31, 958–964, 2016.

REZAEI, B; SHAHSHAHANIPOUR, M; ENSAFI, A. A; FARROKHPOUR, H. Development of highly selective and sensitive fluorimetric label-free mercury aptasensor based on cysteamine@CdTe/ZnS quantum dots, experimental and theoretical investigation. **Sensors and Actuators B**, 247, 400- 407, 2017.

RIBEIRO, R. T; DIAS, J. M. M; PEREIRA, G. A; FREITAS, D, V; MONTEIRO, M; FILHO, P. E. C; RAELE, R. A; FONTES, A; NAVARRO, M; SANTOS, B, S; Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, 15, 1061-1066, 2013.

ROGACH, A. L; KATSIKAS, L; KORNOWSKI, A; SU, D; EYCHMULLER, A; WELLER, H. Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, 100, 1772- 1778, 1996.

RIBEIRO, D. M. S; DE SOUZA, G. S. S; MELO, A; SOARES, J. X; RODRIGUES, S. S. M; ARAÚJO, A. N; MONTENEGRO, M. C. B. S M; SANTOS, J. L. M. Synthesis of distinctly thiol-capped CdTe quantum dots under microwave heating: multivariate optimization and characterization. **Journal of Materials Science**, 52, 3208-3224, 2017.

RIBEIRO, R. T; DIAS, J. M. M; PEREIRA, G. A; FREITAS, D, V; MONTEIRO, M; FILHO, P. E. C; RAELE, R. A; FONTES, A; NAVARRO, M; SANTOS, B, S; Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, 15, 1061-1066, 2013.

RODRIGUES, S. S. M; RIBEIRO, D. S. M; SOARES, J. X; PASSOS, M. L. C; SARAIVA, M. L. M. F. S. SANTOS, J. L. M. Application of nanocrystalline CdTe quantum dots in chemical analysis: implementation of chemo-sensing schemes based on analyte triggered photoluminescence modulation. **Coordination Chemistry Reviews**, 330, 127-143, 2017.

- SANDERS, T. H., MCMICHAEL, R. W., JR., & HENDRIX, K. W. Occurrence of resveratrol in edible peanuts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48, 4, 1243–1246, 2000.
- SERGIDES, C; CHIRILĂ, M; SILVESTRO, L; PITTA, D; PITTAS, A. Bioavailability and safety study of resveratrol 500 mg tablets in healthy male and female volunteers. **Experimental and Therapeutic Medicine**, 11, 1, 164-170, 2016.
- SHAO, N.; ZHANG, Y.; CHEUNG, S.; YANG, R.; CHAN, W.; MO, T.; LI, K.; LIU, F. Copper Ion-Selective Fluorescent Sensor Based on the Inner Filter Effect Using a Spiropyran Derivative. **Analitycal Chemistry**, 15, 7294-303, 2005.
- SHEN, Y; LIU, S; WANG, J; LI, D; HE, Y. Determination of ellagic acid by fluorescence quenching method with glutathione capped CdTe quantum dots as the probe. **Analytical Methods**, 5, 3228-3234, 2013.
- SINGH, S; SABRI, Y. M; JAMPAIAH, D; SELVAKANNAN, P. R; NAFADY, A; KANDJANI, A. E; BHARGAVA, S. K. Easy, one- step synthesis of CdTe quantum dots via microwave irradiation for fingerprinting application. **Materials Research Bulletin**, 90 260-265, 2017.
- SOTO, M. E; BERNAL, J; MARTÍN, M. T; HIGES, M; BERNAL, J. L; NOZAL, M. J. Liquid Chromatographic Determination of Resveratrol and Piceid Isomers in Honey. **Food Analytical Methods**, 5, 162–171, 2012
- SOUZA, G. C. S.; DE SANTANA, E. E. A.; DA SILVA. P. A. B.; DENILSON FREITAS, D. V.; NAVARRO, M.; PAIM, A. P. S.; LAVORANTE, A. F. Employment of electrochemically synthesized TGA–CdSe quantum dotsfor Cr³⁺ determination in vitamin supplements. **Talanta**, 144, 986–991, 2015.
- SOUZA, G. C. S; RIBEIRO, D. S. M; RODRIGUES S. S. M; PAIM, A. P. S; LAVORANTE, A. F; SILVA, V. L; SANTOS J. L. M; ARAUJO, N. A; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Clean photoinduced generation of free reactive oxygen species by silica films embedding MPA-CdTe quantum dots. **RSC Advances**, 6, 8563-8571, 2016.
- STERVBO, U.; VANG, O.; BONNESEN, C. - A review of the content of the putative chemopreventive phytoalexin resveratrol in red wine. **Food Chemistry**, 101, 2, 449-57, 2007.

- SUN, A. Y; WANG, Q; SIMONYI, A; SUN, G. Y. Botanical phenolics and brain health. **NeuroMolecular Medicine**, 10, 4 259–274, 2008.
- SWAYAMBUNATHAN, V; HAYES, D; SCHMIDT, K. H; LIAO, Y. X; MEISEL, D Thiol surface complexation on growing cadmium sulfide clusters. **Journal of the American Chemical Society**, 112, 3831–3837, 1990.
- TAN, X; LIU, S; SHEN, Y; HE, Y; YANG, J. Quantum dots (QDs) based fluorescence probe for the sensitive determination of kaempferol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 133, 66–72, 2014.
- TEDSANAA, W; TUNTULANIB, T. NGEONTAEA, W. A highly selective turn-on ATP fluorescence sensor based on unmodified cysteamine capped CdS quantum dots. **Analytica Chimica Acta**, 783, 65– 73, 2013.
- TIANYU, H; XU, Y; WEIDAN, N; XINGGUANG, S. Aptamer-based aggregation assay for mercury (II) using gold nanoparticles and fluorescent CdTe quantum dots. **Microchimica Acta**, 183, 2131–2137, 2016.
- TOKUSOGLU, O., UNAL, M. K., & YEMIS, F. Determination of the phytoalexin resveratrol (3,5,40-trihydroxystilbene) in peanuts and pistachios by high-performance liquid chromatographic diode array (HPLC-DAD) and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 53, 5003-5009, 2005.
- VASUDEVAN, D; GADDAM, R. R; TRINCHI, A; COLE, I. Core-Shell Quantum Dots: Properties and Applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 636, 5, 395–404, 2015.
- VIDAVALUR, R; OTANI, H; SINGAL, P. K; MAULIK, N. Significance of wine and resveratrol in cardiovascular disease: French paradox revisited. **Experimental and Clinical Cardiology**, 11, 217-225, 2006.
- VLASE, L; KISS, B; LEUCUTA, S. E; GOCAN, S. A rapid method for determination of resveratrol win wines by HPLC-MS. **Journal of Liquid Chromotography & Related Techniques**, 32, 2105-2121, 2009.
- VRIES, K; STRYDOM, M; STEENKAMP, V. Bioavailability of resveratrol: Possibilities for enhancement. **Journal of Herbal Medicine**, 11, 71–77, 2018.

- WANG, D. Y; C-T; WANG, C. Y; CHEN, P. Resveratrol content in strawberry fruit is affected by preharvest conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, 20, 8269-8274, 2007.
- WANG, J; YANA, Y; YANA, X; HUA, T; TANG, X; SU, X. Label-free fluorescent assay for high sensitivity and selectivity detection of acid phosphatase and inhibitor screening. **Sensors and Actuators B**, 234, 470-477, 2016.
- WANG, R; WANG, Y; FENG, Q; ZHOU, L; GONG, F; LAN, Y. Synthesis and characterization of cysteamine-CdTe quantum dots via one-step aqueous method. **Materials Letters**, 66, 1, 261–263, 2012.
- WANG, X; GUO, X. Ultrasensitive Pb^{2+} detection based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between quantum dots and gold nanoparticles. **Analyst**, 134, 1348-1354, 2009.
- WEINER; E. C; JAKOMIN, R; MICHA, D. N; XIE, H; SUE, P-Y; L.D. PINTO, L. D; PIRES, M. P; F.A. PONCE, F. A; SOUZA, P. L. Effect of capping procedure on quantum dot morphology: Implications on optical properties and efficiency of InAs/GaAs quantum dot solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 178, 240–248, 2018.
- WICINSKI, M; LEIS, K; SZYPERSKI, P; WECLEWICZ, M. M; MAZUR, E; PAWLAK-OSIŃSKA, K. Impact of resveratrol on exercise performance: A review. **Science and Sports**, 2018 (PROOF).
- XIANG, H. Y. LI, W. G. Electrochemical sensor for trans-resveratrol determination based on indium tin oxide electrode modified with molecularly imprinted self-assembled films. **Electroanalysis**, 21, 1207-1210, 2009.
- XIANG, L; XIAO, L; WANG, Y; LI, H; HUANG, Z; HE, X. Health benefits of wine: Don't expect resveratrol too much. **Food Chemistry**, 156, 258-263, 2014.
- XIAO, Y; JU, H; XIAN; CHEN, H. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase-labeled Au colloids immobilized on gold electrode surface by cysteamine monolayer. **Analytica Chimica Acta**, 391, 73-92, 1999.
- YANG, C., XIE, H., LI, Q. C., SUN, E. J., & SU, B. L. Adherence and interaction of cationic quantum dots on bacterial surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 450, 388-395, 2015.

YANG, W-H; LI, W-W; DOU, H-J; SUN, K. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe quantum dots capped by cysteamine. **Materials Letters**, 62, 2564–2566, 2008.

YU, W. W; QU, L; GUO, W; PENG, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 15, 2854-2860, 2003.

ZAMORA-ROS, R.; ANDRES-LACUEVA, C.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; BERENGUER, T.; JAKSZYN, P.; MARTINEZ, C.; SANCHEZ, M. J.; NAVARRO, C.; CHIRLAQUE, M. D.; TORMO, M. J.; QUIRÓS, J. R.; AMIANO, P.; DORRONSORO, M.; LARRANAGA, N.; BARRICARTE, A.; ARDANAZ, E.; GONZALES, C. A. Concentrations of resveratrol and derivatives in foods and estimation of dietary intake in a Spanish population: European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC)-Spain cohort. **British Journal of Nutrition**, 100, 188-196, 2008.

ZHANG, L.; XU, C.; LI, B. Simple and sensitive detection method for chromium(VI) in water using glutathione capped CdTe quantum dots as fluorescent probes. **Microchimica Acta**, 166, 61-68, 2009.

ZHANG, M.; CAO, X.; LI, H.; GUANA, F.; JGUOA, J.; SHENA, F; LUOA, Y.; SUNA, C.; ZHANG, L.; Sensitive fluorescent detection of melamine in raw milk based on the inner filter effect of Au nanoparticles on the fluorescence of CdTe quantum dots. **Food Chemistry**, 135, 1894–1900, 2012.

ZHANG, Q; QIAN, Q, HE, H; AN, Y; WANG, T. Analytical Methods Determination of trans -resveratrol in grape seed by coupling liquid extraction with micellar electrokinetic chromatography. **Analytical Methods**, 5, 3418-3421, 2013.

ZHANG, Z.; LI, Y.; LI, P.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; HU, X. Monoclonal antibody-quantum dots CdTe conjugate-based fluoroimmunoassay for the determination of aflatoxin B1 in peanuts. **Food Chemistry**, 146, 314–319, 2014.

ZHAO, Q.; RONG, X.; MA, H. Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources. **Journal of Materials Science**, 48, 2135–2141, 2013.

ZHOU, W., COLEMAN, J. J. Semiconductor quantum dots. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 3, 352-360, 2016.

ZHU, J.; PALCHIK, O.; CHEN, S.; GEDANKEN, A. Microwave Assisted Preparation of CdSe, PbSe, and Cu_{2-x}Se Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 7344- 7347, 2000.

ZHU, L.; ZHANG, Y.; LU, J. Phenolic Contents and Compositions in Skins of Red Wine Grape Cultivars among Various Genetic Backgrounds and Originations. **International Journal of Molecular Sciences**, 13, 3492-3510, 2012.

ZHU, M-Q; GU, Z.; FAN, J-B; XU, X-B; CUI, J.; LIU, J.H; LONG, F. Microwave-Mediated Nonaqueous Synthesis of Quantum Dots at Moderate Temperature. **Langmuir**, 25, pp 10189–10194, 2009.

ZIEGLER, J.; MERKULOV, A.; GRABOLLE, M.; RESCH-GENGER, U.; NANN, T. High-Quality ZnS Shells for CdSe Nanoparticles: Rapid Microwave Synthesis. **Langmuir**, 23, 7751-7759, 2007.

APÊNDICE A- SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE CsTe-Ca COM CISTEAMINA REALIZADAS NA OTIMIZAÇÃO.

Tabela 15. Resumo das sínteses das nanopartículas de CdTe-CA com cisteamina realizadas na otimização.

Síntese	Cd	Te	CA	pH
13	1	0,05	1	6,0
14	1	0,05	2	6,0
15	1	0,05	4	6,0
16	1	0,1	1	6,0
17	1	0,1	2	6,0
18	1	0,1	4	6,0
Síntese	Cd	Te	CA	pH
19	1	0,05	2	6,0
20	1	0,1	2	6,0
21	1	0,15	2	6,0
22	1	0,2	2	6,0
23	1	0,25	2	6,0
24	1	0,3	2	6,0
25	1	0,4	2	6,0
Síntese	Cd	Te	CA	pH
26	1	0,3	1	6,0
27	1	0,3	1,5	6,0
28	1	0,3	2	6,0
29	1	0,3	2,5	6,0
30	1	0,3	3,0	6,0
31	1	0,3	4	6,0
Síntese	Cd	Te	CA	pH
32	1	0,3	2	5,0
33	1	0,3	2	5,5
34	1	0,3	2	6,0
35	1	0,3	2	6,5
36	1	0,3	2	7,0
37	1	0,3	2	8,2

16	1:0,1:1	85	9,9	510	0,06221	540	154,219	33,658	2,90	$6,325 \times 10^{-6}$
		95	10,5	524	0,07378	552	112,925	38,5472	3,08	$6,052 \times 10^{-6}$
		105	9,6	548	0,06941	568	59,848	40,3848	3,17	$5,984 \times 10^{-6}$
		115	9,3	567	0,04082	586	30,371	51,0284	3,29	$5,847 \times 10^{-6}$
		125	9,0	589	0,04671	601	21,088	55,3580	3,38	$4,369 \times 10^{-6}$
17	1:0,1:2	85	13,9	521	0,088698	542	181,884	35,9123	2,83	$9,469 \times 10^{-6}$
		95	14,2	526	0,09852	549	124,913	37,9501	2,92	$9,355 \times 10^{-6}$
		105	14,5	538	0,08314	564	106,811	45,3650	3,01	$8,073 \times 10^{-6}$
		115	13,9	571	0,01254	583	109,296	50,1104	3,44	$8,948 \times 10^{-6}$
		125	13,5	600	0,03658	608	50,550	54,0441	3,66	$7,053 \times 10^{-6}$
18	1:0,1:4	85	13,4	520	0,08562	543	193,284	35,1422	2,85	$9,691 \times 10^{-6}$
		95	15,2	523	0,08692	552	130,314	38,5376	2,92	$9,388,10^{-6}$
		105	13,6	541	0,07358	562	148,011	42,1028	3,00	$9,025 \times 10^{-6}$
		115	13,9	573	0,02687	585	105,358	49,9034	3,45	$8,536 \times 10^{-6}$
		125	12,5	601	0,03681	606	52,852	54,4371	3,67	$8,072 \times 10^{-6}$
19	1:0,05:2	85	13,1	523	0,08581	545	179,328	34,8941	2,84	$9,776 \times 10^{-6}$
		95	13,0	525	0,06972	550	128,357	38,9014	2,90	$9,124 \times 10^{-6}$
		105	13,1	540	0,07238	559	102,587	41,0896	3,00	$9,013 \times 10^{-6}$
		115	12,7	574	0,03274	587	85,233	50,8735	3,42	$8,989 \times 10^{-6}$
		125	11,8	599	0,02931	603	40,259	53,6891	3,66	$8,220 \times 10^{-6}$
20	1:0,1:2	85	17,8	524	0,09341	547	288,858	37,1489	2,83	$3,151 \times 10^{-5}$
		95	17,0	530	0,07218	556	239,558	40,3578	2,98	$3,017 \times 10^{-5}$
		105	17,0	544	0,03649	570	202,125	42,8793	3,17	$3,046 \times 10^{-5}$
		115	16,9	579	0,02561	590	160,367	50,2879	3,50	$1,982 \times 10^{-5}$
		125	16,3	605	0,02375	614	109,365	55,0173	3,71	$1,668,10^{-5}$

31	1:0,3:4	85	21,1	525	0,07896	553	300,191	35,0078	2,64	$4,158 \times 10^{-5}$
		95	21,3	543	0,07804	564	210,344	39,0147	2,88	$3,958,10^{-5}$
		105	21,2	555	0,05801	582	198,011	48,1862	3,12	$3,958 \times 10^{-5}$
		115	21,8	581	0,02489	599	143,600	52,1478	3,46	$3,117 \times 10^{-5}$
		125	20,4	597	0,01254	619	100,645	56,0178	3,71	$2,356 \times 10^{-5}$
32	1:0,3:2	85	19,1	515	0,08021	543	303,558	35,8123	2,62	$5,312 \times 10^{-5}$
		95	19,9	527	0,08004	551	256,862	40,2879	2,94	$5,314 \times 10^{-5}$
		105	20,3	548	0,06321	568	230,315	42,9246	3,22	$4,981 \times 10^{-5}$
		115	19,8	567	0,03428	588	180,110	49,5736	3,40	$3,524 \times 10^{-5}$
		125	19,2	583	0,01358	616	144,142	50,,3780	3,54	$2,738,10^{-5}$
33	1:0,3:2	85	24,5	516	0,08314	548	300,781	361007	2,60	$5,269 \times 10^{-5}$
		95	23,7	525	0,07341	556	251,198	41,0893	2,93	$5,125 \times 10^{-5}$
		105	23,0	546	0,07035	566	240,202	44,0287	3,22	$5,001 \times 10^{-5}$
		115	23,6	568	0,04861	589	181,154	51,,0793	3,39	$4,821 \times 10^{-5}$
		125	22,9	583	0,02837	617	148,317	53,0448	3,56	$2,984 \times 10^{-5}$
34	1:0,3:2	85	26,7	517	0,07924	539	311,569	35,1078	2,62	$5,469 \times 10^{-5}$
		95	26,9	525	0,08008	555	259,423	40,8996	2,94	$5,189 \times 10^{-5}$
		105	26,4	549	0,06805	567	233,252	43,3870	3,24	$5,008 \times 10^{-5}$
		115	26,0	564	0,02584	584	185,009	51,0010	3,41	$4,287 \times 10^{-5}$
		125	25,5	586	0,02238	614	151,017	54,8234	3,55	$3,925 \times 10^{-5}$
35	1:0,3:2	85	26,4	516	0,07941	347	300,223	37,5561	2,64	$5,485 \times 10^{-5}$
		95	25,6	527	0,06789	553	266,258	40,0443	2,93	$5,021 \times 10^{-5}$
		105	26,1	546	0,04804	568	226,741	41,0106	3,21	$4,009 \times 10^{-5}$
		115	24,9	568	0,02597	586	184,220	46,5364	3,39	$3,925 \times 10^{-5}$
		125	25,0	581	0,02278	616	147,015	55,2206	3,55	$3,087 \times 10^{-5}$

36	1:0,3:2	85	25,0	516	0,06358	348	305,001	36,0018	2,62	$4,328 \times 10^{-5}$
		95	25,2	529	0,04267	551	268,146	40,8344	2,90	$4,485 \times 10^{-5}$
		105	27,4	545	0,05018	567	340,252	42,3841	3,20	$3,958 \times 10^{-5}$
		115	26,9	566	0,02378	588	190,526	46,8319	3,41	$3,047 \times 10^{-5}$
		125	24,4	587	0,02173	612	145,701	51,0038	3,53	$2,268 \times 10^{-5}$
37	1:0,3:2	85	22,7	513	0,04318	347	220,598	45,6783	2,65	$6,258 \times 10^{-6}$
		95	21,8	525	0,03482	550	160,874	48,2876	2,94	$6,025 \times 10^{-6}$
		105	22,6	546	0,04009	568	100,954	51,1327	3,22	$5,369 \times 10^{-6}$
		115	23,6	567	0,02709	589	82,691	57,3841	3,39	$5,224 \times 10^{-6}$
		125	22,5	585	0,01596	615	47,357	59,3017	3,54	$4,258 \times 10^{-6}$

Tabela 17. Rendimentos quânticos das nanopartículas de CdTe-CA sintetizados na razão molar (1:0.3:2) com o passar do tempo (1°, 10°, 20° e 30° dias).

Temperatura (°C)	1 ° DIA	10 ° DIA	20 ° DIA	30 ° DIA
85	26,7	27.3	26.2	25.1
95	26,9	27,0	26,0	25.2
105	26,4	26,0	25.6	24.8
115	26,0	25.2	24.5	24,0
125	25.5	24.8	24.5	23.7