



Juliana Machado de Carvalho

**Estudo do comportamento dos quantum
dots em meio aquoso e aplicação destes
nanomateriais como sonda para
determinação de rutina e quercetina**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
Co-orientadores: Profa. Andrea Rosane da Silva
Profa. Katia Christina Leandro

Rio de Janeiro
Abril de 2014



Juliana Machado de Carvalho

**Estudo do comportamento dos quantum
dots em meio aquoso e aplicação destes
nanomateriais como sonda para
determinação de rutina e quercetina**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Andrea Rosane da Silva

Co-orientador

CEFET/RJ

Profa. Andréa Fernandes Arruda

UFG

Prof. Wagner Felipe Pacheco

UFF

Profa. Adriana Gioda

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Aurora Pérez Gramatges

Departamento de Química - PUC-Rio

Profa. Fátima Ventura Pereira Meirellis

Departamento de Química - PUC-Rio

Dr. Sarzamin Khan

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico -PUC-Rio

Rio de Janeiro, 01 de Abril de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Juliana Machado de Carvalho

Formada em Química Industrial pela Universidade Federal Fluminense - Niterói, estagiou no Cenpes-Petrobrás e na Fundação Osvaldo Cruz. Possui Mestrado em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio.

Ficha Catalográfica

Carvalho, Juliana Machado de

Estudo do comportamento dos quantum dots em meio aquoso e aplicação destes nanomateriais como sonda para determinação de rutina e quercetina / Juliana Machado de Carvalho ; orientador: Ricardo Queiróz Aucélio ; co-orientadores: Andrea Rosane da Silva, Katia Christina Leandro. – 2014.

223 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2014.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Pontos quânticos. 3. Supressão de fotoluminescência. 4. Stern-Volmer. 5. Flavonóides. 6. Rutina. 7. Quercetina. I. Aucélio, Ricardo Queiróz. II. Silva, Andrea Rosane da. III. Leandro, Katia Christina. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. V. Título.

CDD: 540

Ao meu filho Arthur
Ao meu marido Sandro
Aos meus pais Julio e Tereza
A minha irmã Luciana

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus,

Aos professores Ricardo e Andrea pela orientação nestes anos,

A Kátia Christina e Andre Mazzei pela amizade e ajuda nas análises realizadas no INCQS-Fiocruz.

Aos amigos e à equipe do LEEA: Eliane, Ana Paula, Ana Catalina, Rafael, Cabrini, Anastácia, Vanessa, Leila, Adriana, Alessandra, Paulo, Sônia e Júnior pela amizade.

Aos professores participantes da banca examinadora,

Aos meus pais pela ajuda, incentivo e apoio que sempre me proporcionaram,

Ao meu marido Sandro pela compreensão e amor por todos estes anos,

À CAPES, pela bolsa concedida.

À FAPERJ, CNPq e PUC-RIO, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido concedido.

Resumo

Carvalho, Juliana Machado; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Estudo do comportamento dos quantum dots em meio aquoso e aplicação destes nanomateriais como sonda para determinação de rutina e quercetina.** Rio de Janeiro, 2014. 223p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As nanopartículas semicondutoras (pontos quânticos ou QDs), na forma de dispersões coloidais aquosas, foram usadas como sondas para determinação indireta de flavonóides. As características especiais desses materiais, decorrente do efeito de confinamento quântico alcançado nas estruturas cujas dimensões são da ordem de poucos nm de diâmetro, resultam em propriedades fotofísicas únicas que podem ser alteradas pelo ajuste do tamanho e/ou na modificação da superfície destes nanocristais. Uma vez que os flavonóides não fluorescem naturalmente, nanopartículas de CdS modificadas com ácido 2-mercaptopropiônico (sonda dos QDs de 2MPA-CdS) e de CdTe modificadas com ácido 3-mercaptopropiônico (sonda dos QDs de 3MPA-CdTe) foram sintetizadas em fase aquosa coloidal e usadas para a determinação indireta de rutina (RUT) e de quercetina (QUE) por meio de medição de decréscimo da fotoluminescência das sondas. A utilização dos QDs como sensores na quantificação destes compostos permitiu a realização de medições fotoluminescentes rápidas e simples, sem a necessidade do uso de complexos procedimentos de derivatização química, usulamente indicados para estes casos. Verificou-se, através do modelo de Stern-Volmer, que o sinal fotoluminescente dos QDs de 2MPA-CdS é atenuado pela presença de RUT, e esta supressão de sinal foi proporcional à concentração de analito na dispersões coloidas (faixa de resposta linear entre 0,5 e 4,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹), com limite de detecção (LD) de 1,2 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Observou-se também que a supressão de sinal fotoluminescente foi uma combinação da contribuição do efeito filtro (devido à absorção de parcial de radiação pelo analito no comprimento de onda de excitação) e de supressão estática (proveniente da ligação e troca de energia entre analito e QDs). A abordagem foi usada na determinação seletiva de RUT em formulação farmacêutica e em amostras simuladas contendo RUT e QUE ou em saliva fortificada com RUT, nesses dois últimos casos foi associando um método a uma separação prévia de componentes por cromatografia de camada fina. A

seletividade em relação a outros flavonóides também foi avaliada. A sonda de 3MPA-CdTe QDs foi usada para a determinação de QUE tanto na dispersão original quanto na dispersão organizada por surfactante (brometo de cetiltrimetilamônio ou CTAB). A QUE foi quantificada em meio não organizado e o método aplicado na análise de suplemento contendo QUE e ácido ascórbico e na análise de extratos de cebolas roxa e amarela. A técnica de cromatografia de camada fina foi utilizada com o intuito de separar a QUE de interferentes presentes na cebola. O modelo de Stern-Volmer foi utilizado para estabelecer uma relação linear entre a fotoluminescência medida na dispersão dos QDs e a quantidade de QUE adicionada na dispersão. A curva analítica cobriu a faixa de concentrações de QUE entre $0,5$ a $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com LD de $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Estudos realizados indicaram que a natureza do quenching formado é estático. Finalmente, um estudo sistemático da interação entre diversos flavonóides e o QDs de 3MPA-CdTe foi estudado de modo a se estabelecer a função do surfactante CTAB no processo de interação entre sonda e supressor. Verificou-se maior estabilidade de sinal da sonda neste meio, e interações analito-QDs distintas daquelas obtidas na ausência do surfactante.

Palavras-chave

Pontos quânticos; supressão de fotoluminescência; Stern-Volmer; flavonóides; rutina; quercetina.

Abstract

Carvalho, Juliana Machado; Aucélio, Ricardo Queiroz (Advisor). **Study of quantum dots in aqueous medium and their application as probes for the determination of rutin and quercetin.** Rio de Janeiro, 2014. 223p. Thesis of Doctorate - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The semiconductor nanoparticles (quantum dots or QDs), in the form of aqueous colloidal dispersions, were used as probes for the indirect determination of flavonoids. The special characteristics of these materials, due to the quantum confinement effect achieved in structures whose dimensions are of the order of a few nm, in diameter, result in unique photophysical properties that can be changed by adjusting the size and/or by surface modification of these nanocrystals. Since flavonoids do not present natural fluorescence, CdS nanoparticles modified with 2-mercaptopropionic acid (2MPA-CdS QDs probe) and CdTe modified with 3-mercaptopropionic acid (3MPA-CdTe QDs probe) have been synthesized in colloidal aqueous phase and used for indirect determination of rutin (RUT) and quercetin (QUE) by measuring the photoluminescence decreasing from the probes. The use of QDs as probes for the quantification of these compounds has allowed the quick and simple photoluminescence measurements without the need for complex chemical derivatization procedures, usually indicated in these cases. It was found, through the Stern-Volmer model, that the photoluminescence of the 2MPA-CdS QDs is attenuated by the presence of RUT, and such a signal suppression was proportional to the concentration of analyte in colloidal dispersion (linear response range between $0,5$ to $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), with limit of detection (LOD) of $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. It was also observed that photoluminescence suppression was a combination of the contribution of inner filter effect (due to partial radiation absorption by the analyte at the wavelength of excitation) and static suppression (from the binding and energy exchange between analyte and QDs). The method was used to the selective determination of RUT in pharmaceutical formulation and in simulated samples containing QUE/RUT and/or saliva fortified with RUT. For these former two samples, thin layer chromatography was used to

establish prior separation of components. The selectivity towards other flavonoids was also evaluated. The 3MPA-CdTe QDs probe was used to determine QUE in original dispersion and in dispersion containing surfactant (cetyltrimethylammonium bromide or CTAB). QUE was quantified in a non-organized environment (without surfactant) and the method was applied for the analysis in supplement containing QUE and ascorbic acid and for the analysis of purple and yellow onions. Thin layer chromatography was used in order to separate interfering present in onions. The Stern-Volmer model was used to establish a linear relationship between the photoluminescence measurement of the QDs dispersion and the amount of QUE added into the dispersion. The analytical curve covered the range of concentrations between 0.5 to $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ of QUE with LD $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Studies indicate that the nature of formed quenching is static. Finally, a systematic study of the interaction between various flavonoids and CdTe-3MPA QDs was studied in order to establish the CTAB surfactant function in the interaction between probe and quencher. It was observed more signal stability of the probe in this medium, and interactions distinct analyte-QDs from those obtained in the absence of surfactant.

Keywords

Quantum dots; photoluminescence supression; Stern-Volmer; flavonoids; rutin; quercetin.

Sumário

1 Introdução	35
1.1. Flavonóides	35
1.1.1. Biodisponibilidade e metabolismo dos flavonóides	38
1.1.2. Atividades biológicas dos flavonóides	39
1.2. Quercetina	40
1.2.1. Biodisponibilidade e metabolismos das quercetinas	42
1.3. Rutina	43
1.3.1.1. Absorção, biodisponibilidade de rutina	44
1.4. Métodos analíticos para determinação de flavonóides, com foco na quercetina e rutina	45
1.5. A nanotecnologia e os pontos quânticos	47
1.5.1. Fotoluminescência	49
1.5.2. Confinamento quântico e fotoluminescência dos QDs	50
1.5.3. Síntese dos pontos quânticos	53
1.5.4. Estrutura dos QDs e passivação da superfície	56
1.5.5. Toxicidade dos QDs	58
1.5.6. Uso dos QDs em detecções analíticas	59
1.6. Processos de Supressão de Luminescência	60
1.7. Cromatografia em camada fina	63
1.8. Contextualização	64
2 Objetivos	66
2.1. Objetivos gerais	66
2.2. Objetivos específicos	66
3 Experimental	68
3.1. Reagentes e Materiais	68

3.2. Instrumentação	69
3.3. Síntese dos QDs de 2MPA-CdS	70
3.4. Síntese dos QDs de 3MPA-CdTe	71
3.5. Medições de fotoluminescência e de absorção no UV-vis	72
3.6. Determinação do rendimento quântico	73
3.7. Determinação de Rutina	74
3.7.1. Preparo das soluções padrão, dispersões de trabalho e amostras	74
3.7.2. Cromatografia em camada fina para separação e isolamento de rutina em amostras simuladas contendo quercetina	76
3.7.3. Análises de cromatografia líquida de alta eficiência	77
3.8. Determinação de Quercetina	77
3.8.1. Preparo das soluções padrão, dispersões e amostras	77
3.8.2. Preparo dos extratos da cebola	79
3.8.3. Cromatografia em camada fina para separação e isolamento de quercetina em extratos de cebola	79
3.9. Sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio micelar na presença de flavonóides: Preparo das soluções padrão e dispersões	81
4 Resultado e Discussão: Determinação de Rutina com a sonda dos QDs de 2MPA-CdS	83
4.1. Caracterização dos QDs de 2MPA-CdS	84
4.2. Otimização das condições para realização das medições de fotoluminescência	87
4.3. Fotoluminescência dos QDs de 2MPA-CdS na presença de H ₂ O ₂ /HRP	92
4.4. Supressão de fotoluminescência e estudos de mecanismo de interação	94
4.5. Estudo de interferência de outros compostos fenólicos	101
4.6. Separação e isolamento de rutina por TLC em	

amostras simuladas contendo quercetina	102
4.7. Análise das amostras com o método proposto	104
5 Sensor dos QDs de 3MPA-CdTe: estudo da interação com diferentes flavonóides em meio organizado e não organizado	106
5.1. Síntese e caracterização de CdTe-3MPA	107
5.2. Avaliação dos perfis de absorção e de luminescência dos flavonóides	112
5.3. Otimização das condições para realização das medições de fotoluminescência em meio aquoso com a sonda dos QDs de 3MPA-CdTe	116
5.4. Avaliação do efeito causado pelos flavonóides na fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso	123
5.4.1. Supressão de fotoluminescência e estudos de mecanismos de interação entre os flavonóides rutina, canferol, morina, quercetina e miricetina e a sonda 3MPA-CdTe em meio aquoso	126
5.4.1.1. Estudo de interação pelo efeito do flavonóide canferol na fotoluminescência da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso	126
5.4.1.2. Estudo de interação pelo efeito do flavonóide morina na fotoluminescência da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso	130
5.4.1.3. Estudo de interação pelo efeito do flavonóide quercetina na fotoluminescência da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso	133
5.4.1.4. Estudo de interação pelo efeito do flavonóide rutina na fotoluminescência da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso	137
5.4.1.5. Estudo de interação pelo efeito do flavonóide miricetina na fotoluminescência da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso	140

5.4.2. Parâmetros de interação entre os flavonóides (canferol, morina, quercetina e rutina) e os QDs de 3MPA-CdTe: constantes de Stern-Volmer, constante de ligação e número de sítios	142
5.5. Otimização das condições para realização das medições de fotoluminescência dos QDs 3MPA-CdTe em meio organizado por surfactante	145
5.6. Avaliação dos perfis de luminescência e absorção dos flavonóides em meio organizado com CTAB	154
5.7. Avaliação do efeito causado pelos flavonóides na fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB	157
5.7.1. Supressão de fotoluminescência e estudos de mecanismo de interação entre os flavonóides favona, 3-hidroxi-flavona, 5-hidroxi-flavona, 6-hidroxi-flavona, 7-hidroxi-flavona rutina e miricetina e a sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB	160
5.7.1.1. Flavona	161
5.7.1.2. 3-Hidroxi-flavona	163
5.7.1.3. 5-Hidroxi-flavona	166
5.7.1.4. 6-Hidroxi-flavona	168
5.7.1.5. 7-Hidroxi-flavona	169
5.7.1.6. Rutina	172
5.7.1.7. Miricetina	175
5.7.2. Parâmetros de interação entre os flavonóides (flavona, 3-hidroxi-flavona, 7-hidroxi-flavona e rutina) e QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB: constantes de Stern-Volmer, constante de ligação e número de sítios	177
5.7.3. Comparação entre os resultados obtidos em meio aquoso e em meio aquosos organizado por CTAB	179
5.8. Determinação de quercetina através da supressão de fotoluminescência da sonda de QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso	181

5.8.1. Validação	185
5.8.2. Estudos de interferentes em dispersões dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso na presença de quercetina	187
5.8.3. Separação e isolamento de quercetina através de cromatografia em camada fina	190
5.8.4. Determinação de quercetina em amostras de extratos de cebola utilizando-se a abordagem TLC com detecção com sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso sem surfactante	195
5.8.5. Determinação de quercetina em suplemento alimentar contendo quercetina e ácido ascórbico	200
6 Conclusão	203
7 Referências Bibliográficas	206
Anexo 1	231
Referências Bibliográficas	232
Referências Bibliográficas	233

Lista de figuras

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura base de um flavonóide.	36
Figura 2 - Estruturas das principais subclasses dos flavonóides, adaptado de Hui et al.	36
Figura 3 - Estruturas de quercetinas glicosiladas: (A) quercetina-3-rutinosideo, (B) quercetina-4'-glicosideo e (C) quercetina-3-glicosideo e (D) quercetina aglicona.	41
Figura 4 - Simulação da estrutura de Quantum Dots de CdTe, adaptado de Olhar Nano.	48
Figura 5 - Diagrama de Jablonski, adaptado de Sotomayor <i>et al.</i> , 2008.	50
Figura 6 - Tamanho-dependência dos pontos quânticos luminescentes. Maiores QDs têm menores bandgap (vermelho) em relação aos QDs pequenos (azul). Adaptado de Torchynska <i>et al.</i> , Vorobiev (2011) e Sigma Aldrich (2013)	51
Figura 7 - Processo de síntese dos QDs de 2MPA-CdS	70
Figura 8 - Processo de síntese dos QDs de 3MPA-CdTe	72
Figura 9 - Procedimento de cromatografia em camada fina para separação e isolamento de rutina (RUT) em amostras simuladas contendo rutina e quercetina (QUE).	77
Figura 10 - Procedimento de cromatografia em camada fina para separação e isolamento de quercetina (QUE) em amostras de extratos de cebola.	81
Figura 11 - Espectros da dispersão aquosa dos QDs de 2MPA-CdS ($5,0 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹): (A) Fotoluminescência e (B) Absorção.	85
Figura 12 - Intensidade de fotoluminescência em função da absorvância integrada dos QDs de 2MPA-CdS e	

rodamina B.	86
Figura 13 - Dispersão dos QDs de 2MPA-CdS sob luz visível (A) e sob luz UV (B)	87
Figura 14 - Intensidade fotoluminescente da dispersão dos QDs de 2MPA-CdS em função da quantidade adicionada dispersão estoque ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) a uma solução contendo 1,0 mL tampão Tris-HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,4 e água para um volume total de 10,00 mL: (A) 30; (B) 60; (C) 80 e (D) 100 μL	88
Figura 15 - Efeito da presença dos tampões (A) borato, (B) tris-HCl e (C) fosfato, na intensidade da fotoluminescência da dispersão aquosa dos QDs de 2MPA-CdS. Condições: $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ tampão, $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 2MPA-CdS, 1,0 mL acetonitrila, 2,0 mL metanol e água para 10,00 mL.	89
Figura 16 - Influência da concentração do tampão Tris-HCl ((A) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; (B) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; (C) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) na intensidade fotoluminescente de $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 2MPA-CdS.	90
Figura 17 - Efeito da presença de solventes orgânicos (em 10,00 mL de volume total de dispersão) na fotoluminescência da dispersão de trabalho dos QDs de 2MPA-CdS ($6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) contendo água, tampão Tris-HCl (pH 7,4; $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e (a) 2,0 mL metanol e 1,0 mL acetonitrila; (b) 1,0 mL metanol e 1,0 mL acetonitrila; (c) 3,0 mL metanol; (d) 1,0 mL acetonitrila; (e) 2,0 mL metanol; (f) 1,0 mL metanol.	91
Figura 18 - Influência da concentração de H_2O_2 no sinal fotoluminescente da dispersão dos QDs de 2MPA-CdS.	93
Figura 19 - Fotoluminescência da sonda dos QDs de 2MPA-CdS ($6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) contendo H_2O_2 /HRP $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,035 \mu\text{g/mL}$ na ausência (linha sólida) e na presença de rutina (linha pontilhada).	94
Figura 20 - Espectro de absorção de uma solução $3,0 \times$	

$10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de rutina.

95

Figura 21 - (A) Espectros fotoluminescentes da sonda 2MPA-CdS na presença de diferentes concentrações de rutina: 0 (a); 0,5 (b); 0,7 (c); 0,9 (d); 1,0 (e); 2,0 (f); 3,0 (g) e (h) $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curvas analíticas (linha de tendência) e curva interligando os pontos em função da concentração crescente de rutina (0 a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) presentes em dispersões aquosas de 2MPA-CdS: (a) sem os valores de absorvância ($Y = 29069X + 0,950$ com $R^2 = 0,993$) e (b) com correção dos valores de absorvância ($Y = 10267X + 0,9994$ com $R^2 = 0,994$).

96

Figura 22 - Espectros de absorção da dispersão aquosa dos QDs de 2MPA-CdS ($6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) (a) na ausência de rutina na presença de rutina: $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (b); $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c); $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (d); $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e).

97

Figura 23 - Curva analítica do tipo Stern-Volmer (linha cheia) mostrando a supressão de fotoluminescência da sonda em função do aumento da concentração de rutina. Linha de união entre os pontos da curva (linha pontilhada).

98

Figura 24 - Perfis temporais de decaimento fotoluminescente dos QDs de 2MPA-CdS na presença (amarelo, A) e na ausência (B, azul) de rutina ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

100

Figura 25 - Espectro de absorção de soluções de hesperidina (HSPD) e hesperetina HSPT ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e de rutina (RUT) e quercetina (QUE) ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

101

Figura 26 - Cromatografia em camada fina de (A) solução padrão de rutina na concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (B) solução padrão de quercetina na concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (C) mistura de rutina e quercetina ambas na concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

L ⁻¹ , utilizando-se como eluente a mistura acetato de etila/hexano/ácido acético 24:15:1 v/v/v.	103
Figura 27 - (A) síntese do precursor NaHTe, (B) síntese das nanopartículas de 3MPA-CdTe, (C) dispersão estoque dos QDs de 3MPA-CdTe sob luz visível e (D) dispersão de 3MPA-CdTe sob luz UV no comprimento de onda de 254 nm.	108
Figura 28 - Espectros da dispersão aquosa dos QDs de 3MPA-CdTe ($1,2 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹): (A) emissão fotoluminescente com intensidade máxima em 527 nm e (B) perfil de absorção.	110
Figura 29 - Intensidade de fotoluminescência em função da absorvância integrada dos QDs de 3MPA-CdTe e rodamina B.	111
Figura 30 - Estruturas das substâncias flavona (FLAV), galangina (GAL), naringenina (NAR), hesperetina (HSPT), morina (MOR), catequina (CAT), taxifolin (TAX), quercetina (QUE), canferol (CAN), miricetina (MIR) e rutina (RUT).	113
Figura 31 - Espectro de absorção de soluções $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ na presença de tampão fosfato 0,01 mol L ⁻¹ , pH 7,4 de (A) catequina, flavona, hesperitina, naringenina e taxifolin; (B) galangina, quercetina, rutina, canferol, morina e miricetina.	114
Figura 32 - Estabilidade da fotoluminescência emitida pelas dispersões aquosas de 3MPA-CdTe ($9,2 \times 10^{-10}$ mol L ⁻¹) na presença de tampão Tris-HCl em pH 7,4 e nas concentrações (A) 0,01; (B) 0,02 e (C) 0,04 mol L ⁻¹ .	117
Figura 33 - Estabilidade da fotoluminescência emitida para dispersões aquosas de 3MPA-CdTe ($9,2 \times 10^{-10}$ mol L ⁻¹) na presença de tampão fosfato (pH 7,4) e nas concentrações de (A) 0,01; (B) 0,02 e (C) 0,04 mol L ⁻¹ .	118
Figura 34 - Estabilidade da fotoluminescência emitida para dispersões aquosas de 3MPA-CdTe ($9,2 \times 10^{-10}$ mol	

- L⁻¹) na presença de tampão fosfato 0,01 mol L⁻¹: (A) pH 5,0; (B) pH 6,0; (C) pH 7,0; (D) pH 7,4 e (E) pH 8,0. 119
- Figura 35 - Estabilidade da fotoluminescência emitida para dispersões aquosas de 3MPA-CdTe ($9,2 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹) na presença de alíquotas (A) 0,5; (B) 1,0 e (C) 1,5 mL de tampão fosfato (0,01 mol L⁻¹; pH 7,4). 120
- Figura 36 - Avaliação do efeito de metanol na fotoluminescência das dispersões aquosas de 3MPA-CdTe ($9,2 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹) na presença de alíquotas de 0 (A); 0,5 (B); 1,0 (C); 2,0 (D); 3,0 (E) e 4,0 mL (F) do solvente orgânico metanol. 122
- Figura 37 - Estrutura química do canferol com as hidroxilas referentes aos pK_{a1} e pK_{a2} circuladas em vermelho (A), desprotonação da primeira hidroxila (B), desprotonação da segunda hidroxila (C). 128
- Figura 38 - Estruturas canônicas de ressonância provenientes da desprotonação das duas hidroxilas do canferol (íon fenóxido). 128
- Figura 39 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de canferol. (A) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 5594x + 1,019$) e (B) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 5771x + 1,018$). 129
- Figura 40 - Estrutura química da morina com as hidroxilas referentes a pK_{a1}, pK_{a2} e pK_{a3} circuladas em vermelho (A), desprotonação da primeira hidroxila (B), desprotonação da segunda hidroxila (C) e desprotonação da terceira hidroxila (D). 132
- Figura 41 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de morina. (A) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 3134x + 1,014$) e (B) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 4027x + 1,014$). 133
- Figura 42 - Estrutura química da quercetina com as

hidroxilas referentes a pK_{a1} , pK_{a2} e pK_{a3} circuladas em vermelho (A), desprotonação da primeira hidroxila (B), desprotonação da segunda hidroxila (C).	135
Figura 43 - Oxidação da molécula de quercetina.	135
Figura 44 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de quercetina. (A) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 11293x + 1,015$) e (B) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 12400x + 1,009$).	136
Figura 45 - Estrutura química da rutina com as hidroxilas referentes a pK_{a1} , pK_{a2} e pK_{a3} circuladas em vermelho.	138
Figura 46 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de rutina. (A) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 3939x + 1,009$) e (B) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 4413x + 1,007$).	139
Figura 47 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de miricetina ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), em tampão fosfato 0,01 mol L ⁻¹ nos valores de pH: (A) 6,0, (B) 7,0, (C) 7,4 e (D) 8,0.	140
Figura 48 - Estrutura química da miricetina com as hidroxilas referentes a pK_{a1} , pK_{a2} e pK_{a3} circuladas em vermelho (A), desprotonação da primeira hidroxila (B), desprotonação da segunda hidroxila (C) e desprotonação da terceira hidroxila (D).	141
Figura 49 - Propostas de produtos formados gerados a partir das onizações da miricetina.	142
Figura 50 - Estruturas químicas dos flavonóides rutina, quercetina, canferol e morina.	144
Figura 51 - Estabilidade da intensidade da fotoluminescência medida de dispersões dos QDs de 3MPA-CdTe ($1,2 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹) na ausência ou presença de tampão (fosfato ou tris-HCl) ambos na concentração 0,01 mol L ⁻¹ e em pH 7,4 e contendo os surfactantes (A)	

CTAB; (B) Triton-X100; (C) Triton-X114 na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.	148
Figura 52 - Resposta fotoluminescente da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de tampão fosfato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e surfactante CTAB nas concentrações (A) $8,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (B) $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (C) $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (D) $8,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (E) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (F) $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (G) $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.	151
Figura 53 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe ($1,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) em função do pH do meio organizado tamponado com tampão fosfato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (A) pH 5,0; (B) pH 6,0; (C) pH 7,0; (D) pH 7,4 e pH (8,0).	152
Figura 54 - Estabilidade da fotoluminescência da sonda em função do tempo em dispersões contendo alíquotas de (A) 0,5; (B) 1,0 e (C) 1,5 mL do tampão fosfato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4.	153
Figura 55 - Estruturas químicas das substâncias 3-hidroxi-flavona (3Hf), 5-hidroxi-flavona (5Hf), 6-hidroxi-flavona (6Hf) e 7-hidroxi-flavona (7Hf).	154
Figura 56 - Espectro de absorção de soluções $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de tampão fosfato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4 e dos flavonóides flavona, 3Hf, 5Hf, 6Hf E 7Hf.	156
Figura 57 - Estrutura química da Favona.	162
Figura 58 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado, na presença de flavona. (A) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 35067x + 1,025$) e (B) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 35382x + 1,025$).	163
Figura 59 - Estrutura química da 3-hidroxi-flavona e do seu respectivo íon fenóxido.	165
Figura 60 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em organizado com surfactante, na presença de 3-hidroxi-flavona. (A) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 56710x + 1,032$)	

e (B) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 52849x + 1,030$).	166
Figura 61 - Estrutura da 5-hidroxi-Flavona sem ligação de hidrogênio (A) e com ligação de hidrogênio (B).	167
Figura 62 - Estrutura da 6-hidroxi-flavona e do seu respectivo íon fenóxido.	169
Figura 63 - Estrutura química da 7-hidroxi-flavona (A) e do seu respectivo íon fenóxido (B).	170
Figura 64 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado, na presença de 7-hidroxi-flavona. (A) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 36758x + 1,015$) e (B) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 35757x + 1,016$).	171
Figura 65 - Estruturas dos íons fenóxidos derivados da rutina provenientes a ionizações referentes a pK_{a1} (A), pK_{a2} (B) e pK_{a3} .	173
Figura 66 - Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB, na presença de rutina. (A) curva corrigida para potencial efeito filtro ($y = 34626x + 1,013$) e (B) curva não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 33262x + 1,008$).	174
Figura 67 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB na presença de miricetina ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) nos valores de pH (A) 6,0, (B) 7,0, (C) 7,4 e (D) 8,0.	176
Figura 68 - Gráficos de curvas de supressão da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado na presença de diferentes concentrações de rutina ($1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes temperatura: (A) 20°C ($y = 35749x + 1,012$); (B) 25°C ($y = 31551x + 0,998$); (C) 30°C ($y = 27433x + 1,000$) e (D) 35°C ($y = 22032x + 0,992$).	177

Figura 69 - Supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, na presença de quercetina nas concentrações de 0 (a); 0,5 (b); 1,0 (c); 2,0 (d); 3,0 (e); 4,0 (f); 5,0 (g) e 6,0 (h) $\times 10^{-5}$ mol L⁻¹. 182

Figura 70 - Espectros de absorção dispersões aquosas dos QDs de 3MPA-CdTe contendo quercetina na faixa de concentração de 0,5 (a); 1,0 (b) ; 2,0 (c); 3,0 (d); 4,0 (e); 5,0 (f) e 6,0 $\times 10^{-5}$ mol L⁻¹(g). 183

Figura 71 - (A) Curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe corrigida para potencial efeito filtro ($y = 10060x + 1,008$; $R^2 = 0,99$) e (B) curva de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe não corrigida para potencial efeito filtro ($y = 10958x + 1,01$; $R^2 = 0,993$). 184

Figura 72 - Curvas de supressão da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso na presença de diferentes concentrações de quercetina em diferentes temperatura de medição: (A) 20; (B) 24; (C) 28 e (D) 32 °C. 185

Figura 73 - Espectros de absorção de dispersões dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso na presença de (A) quercetina $2,0 \times 10^{-5}$ mol, (B) quercetina e ácido ascórbico, ambos na concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (C) na ausência de quercetina e de ácido ascórbico (dispersão branco). 190

Figura 74 - Curvas de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso após adição direta da solução de quercetina: (A) dia 1; (B) dia 2; (C) dia 3; (D) dia 4 e (E) dia 5. 194

Figura 75 - Curvas de supressão de fotoluminescência da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, após adição de quercetina recuperada das placas de TLC: (A) dia 1; (B) dia 2; (C) dia 3; (D) dia 4 e (E) dia 5. 194

Figura 76 - Cromatograma da separação por TLC de 15 µL de uma solução padrão de quercetina $2,0 \times 10^{-2}$ mol

L⁻¹ (A), 15 µL de uma amostra de extrato de cebola amarela (B), 15 µL de uma amostra de extrato de cebola roxa (C) e 15 µL de uma amostra de extrato de cebola branca (D).

196

Figura 77 - Espectros de absorção de extratos de cebola (15 µL de extrato de cebola em 10,00 mL de solução) e de solução padrão de quercetina: (A) cebola amarela sem separação prévia por TLC; (B) cebola amarela após separação prévia por TLC; (C) cebola roxa sem separação prévia por TLC; (D) cebola roxa após separação prévia por TLC; (E) cebola branca sem separação prévia por TLC; (F) cebola branca após separação prévia por TLC; (G) solução padrão de quercetina $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ sem passar na placa de TLC; (H) solução padrão de quercetina $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ após passagem na placa de TLC; (I) dispersão dos QDs de 3MPA-CdTe sem passar na placa de TLC; (J) branco da placa TLC reconstituída na dispersão dos QDs de 3MPA-CdTe.

197

Figura 78 - Fluxograma de preparação de amostras de suplemento alimentar, e análises através da sonda 3MPA-CdTe em meio aquoso e HPLC.

200

Figura 79 - Cromatogramas obtidos por HPLC mostrando os picos da quercetina e seus tempos de retenção (t_R) de (A) solução padrão de quercetina $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (em metanol) e (B) amostra do suplemento alimentar $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (em metanol).

202

Lista de tabelas

Tabela 1 - Principais subclasses dos flavonoides e fontes naturais	37
Tabela 2 - Exemplos de métodos analíticos desenvolvidos usando QDs como sensores.	63
Tabela 3 - Resultados de recuperações para amostras do medicamento Venocur Triplex e amostras de saliva fortificadas com RUT, em dois níveis de concentração $1,0 \times 10^{-5}$ e $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	105
Tabela 4 - Variações de pH de dispersões aquosas de 3MPA-CdTe ($9,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$) contendo alíquota de 0,1 a 2 mL de tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,4) na ausência e na presença de quercetina (QUE) $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	121
Tabela 5 - Resposta da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso em função da presença dos flavonoides flavona, catequina, hesperetina, taxifolin e naringenina, expressa pela razão L_0/L na presença de tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,0, 7,0 e 8,0).	125
Tabela 6 - Resposta da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio aquoso em função da presença dos flavonoides galangina, quercetina, rutina, miricetina, canferol e morina, expressa pela razão L_0/L na presença de tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,0, 7,0 e 8,0).	125
Tabela 7 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, em função da presença de canferol ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), expressa pela razão L_0/L na presença de 1,0 mL de metanol e tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0).	127
Tabela 8 - Dados das medições realizadas em	

dispersões de trabalho em meio aquoso (na condição otimizada) na presença de canferol ($5,0 \times 10^{-6}$ a $6,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹).	129
Tabela 9 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, em função da presença de morina ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), expressa pela razão L_0/L na presença de 1,0 mL de metanol e tampão fosfato ($0,01$ mol L ⁻¹ com pH 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0).	130
Tabela 10 - Dados das medições realizadas em dispersões de trabalho em meio aquoso (na condição otimizada) na presença de morina ($5,0 \times 10^{-6}$ a $6,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹).	133
Tabela 11 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, à presença de quercetina ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), expressa pela razão L_0/L na presença de tampão fosfato $0,01$ mol L ⁻¹ e 1,0 mL de metanol, nos valores de pH 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0.	134
Tabela 12 - Dados das medições realizadas em dispersões de trabalho em meio aquoso (na condição otimizada) na presença de quercetina ($5,0 \times 10^{-6}$ a $6,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹).	136
Tabela 13 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso, à presença de rutina ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), expressa pela razão L_0/L na presença de tampão fosfato $0,01$ mol L ⁻¹ e 1,0 mL de metanol, nos valores de pH 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0.	137
Tabela 14 - Dados das medições realizadas em dispersões de trabalho em meio aquoso (na condição otimizada) na presença de rutina ($1,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹).	139
Tabela 15 - Equações das curvas analíticas de Stern-Volmer com e sem correção para potencial efeito filtro para os flavonóides quercetina, canferol, morina e rutina em dispersões contendo tampão ajustado em pH 6,0.	143

Tabela 16 - Equações das curvas de $\log [(L_0-L)/L] \times \log [\text{flavonoide}]$, constantes de ligação e número de sítios para quercetina, rutina, canferol e morina	144
Tabela 17 - Variação do pH de dispersões aquosas de 3MPA-CdTe QDs na presença de quercetina (concentração final de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em meios não tamponados e tamponados com tampão fosfato ou Tris-HCl (concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,4), contendo diferentes surfactantes (CTAB, Triton X-100 ou Triton X-114).	149
Tabela 18 - Intensidades de fluorescência de soluções de flavonoides $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de CTAB e tampão fosfato, ambos na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.	155
Tabela 19 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado em relação a presença das substâncias flavona, 3-hidroxi-flavona, 5-hidroxi-flavona, 6-hidroxi-flavona, 7-hidroxi-flavona, catequina, hesperetina, taxifolin e naringenina, expressa pela razão L_0/L .	159
Tabela 20 - Resposta da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado em relação a presença das substâncias galangina, quercetina, rutina, miricetina e canferol, expressa pela razão L_0/L .	160
Tabela 21 - Resposta da sonda 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L_0/L) na presença de flavona ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	162
Tabela 22 - Dados das medições realizadas em dispersões dos QDs de 3MPA-CdTe em meio organizado por micelas de CTAB (na condição otimizada) na presença de flavona na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e com	

tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 6,0.	163
Tabela 23 - Resposta da sonda 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L_0/L) na presença de 3-Hidroxiflavona ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	164
Tabela 24 - Dados das medições realizadas nas dispersões de trabalho em meio organizado com micelas de CTAB na presença de 3-hidroxi-flavona ($1,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Dispersões contendo tampão fosfato com pH 6,0.	166
Tabela 25 - Resposta da sonda 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L_0/L) na presença de 5-Hidroxiflavona ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	168
Tabela 26 - Resposta da sonda 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L_0/L) na presença de 6-Hidroxiflavona ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	169
Tabela 27 - Resposta da sonda 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L_0/L) na presença de 7-Hidroxiflavona ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), tampão fosfato ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	169
Tabela 28 - Dados das medições realizadas nas dispersões de trabalho em meio organizado com micelas de CTAB na presença de 7-hidroxi-flavona ($1,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Dispersões contendo tampão fosfato com pH 6,0.	171
Tabela 29 - Dados das medições realizadas nas dispersões de trabalho em meio organizado com CTAB na presença de 7-hidroxi-flavona ($1,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-5}$	

mol L ⁻¹). Dispersões contendo tampão fosfato com pH 8,0.	172
Tabela 30 - Resposta da sonda 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L ₀ /L) na presença de rutina (1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹), tampão fosfato (0,01 mol L ⁻¹ , nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB (1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	173
Tabela 31 - Dados das medições realizadas nas dispersões de trabalho em meio organizado com micelas de CTAB na presença de rutina (1,0 x 10 ⁻⁶ a 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹). Dispersões contendo tampão fosfato com pH 6,0.	174
Tabela 32 - Resposta da sonda dos QDs 3MPA-CdTe em meio organizado com CTAB (expressa pela razão L ₀ /L) na presença de miricetina (1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹), tampão fosfato (0,01 mol L ⁻¹ , nos valores de pH de 6,0; 7,0; 7,4 e 8,0) e CTAB (1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	175
Tabela 33 - Equações das curvas de Stern-Volmer com e sem correção para potencial efeito filtro para os flavonóides flavona, 3-hidroxi-flavona, 7-hidroxi-flavona e rutina, em meio organizado contendo tampão ajustado em pH 6,0.	178
Tabela 34 - Equações, constantes de ligação e número de sítios obtidos através de cálculos com os dados de RUT, FLA, 3Hf e 7Hf em meio organizado.	178
Tabela 35 - Dados das medições realizadas em dispersões de trabalho em meio aquoso na presença de quercetina (5,0 x 10 ⁻⁶ a 6,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹).	183
Tabela 36 - Testes de interferência em dispersões contendo quercetina (5,0 x 10 ⁻⁶ , 3,0 x 10 ⁻⁵ e 6,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em função da presença dos demais flavonóides nas proporções quercetina:flavonóide de 1:1 e 1:2, expressos pelas recuperações de quercetina na sonda dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso.	188

Tabela 37 - Resultados dos testes de interferência em dispersões contendo quercetina $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e ácido ascórbico, nas proporções molares de 1:1; 1:2; 1:5; 1:10 e 1:20 (quercetina:ácido ascórbico), expressos em termos de recuperação.	189
Tabela 38 - Modelos matemáticos para as curvas analíticas de quercetina não corrigidas e curvas com correção do efeito filtro, e coeficientes de determinação, para os cinco dias de análise.	192
Tabela 39 - Valores de L_0/L obtidos para a curva analítica de supressão de fotoluminescência após adição de solução de quercetina diretamente nas dispersões dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso (cinco dias diferentes).	193
Tabela 40 - Valores de L_0/L obtidos para a curva analítica de supressão de fotoluminescência após adição de quercetina, previamente adicionadas na placa de TLC, nas dispersões dos QDs de 3MPA-CdTe em meio aquoso (cinco dias diferentes).	193
Tabela 41 - Modelos matemáticos obtidos a partir de curvas analíticas de quercetina por TLC e sem TLC, em diferentes dias.	195
Tabela 42 - Recuperações de quercetina em amostras de extratos de cebola roxa e amarela através da sonda 3MPA-CdTe em meio aquoso.	198
Tabela 43 - Concentrações de quercetina (mol L^{-1} e em mg por 10 g de casca de cebola) presentes em extratos de cebola roxa usando duas abordagens diferentes para as curvas analíticas do tipo Stern-Volmer: (i) com padrões de calibração adicionados diretamente na sonda e (ii) com adição dos padrões de calibração após reconstituídas da cromatoplaca.	199
Tabela 44 - Concentrações de quercetina (mol L^{-1} e em mg por 10 g de amostra) presentes em extratos de	

cebola amarela usando duas abordagens diferentes para as curvas analíticas do tipo Stern-Volmer: (i) com padrões de calibração adicionados diretamente na sonda e (ii) com adição dos padrões de calibração após reconstituídas da cromatoplaca.	200
Tabela 45 - Recuperações (Rec) obtidas para quantificação de quercetina em amostras de suplemento alimentar através do método da sonda dos QDs de 3MPA-CdTe por HPLC.	201

Lista de anexos

Anexo 1 – Tabela de Cochran: Valores de G, segundo o número de determinações (K), o grau de liberdade (ν) e $\alpha = 5\%$.	221
Anexo 2 – Valores de t, segundo os graus de liberdade e o valor de α .	222
Anexo 3 – Valores de F para $\alpha = 5\%$, segundo o número de graus de liberdade do numerador e do denominador.	223

Lista de abreviaturas

3HF - 3-Hidroxi-flavona
5HF - 5-Hidroxi-flavona
6HF - 6-Hidroxi-flavona
7HF - 7-Hidroxi-flavona
BC - Banda de Condução
BV - Banda de Valência
CAN - Canferol
CAT - Catequina
CIS - Cruzamento intersistemas
CoA - Coenzima A
CTAB - Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DAD - Detector do tipo arranjo de diodo
FLAV - Flavona
FWHM - Largura da banda na meia altura
GAL - Galangina
HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HRP - enzima horseradish peroxidase
HSPD - Hesperidina
HSPT - Hesperitina
LD - Limite de detecção
LQ - Limite de quantificação
MIR - Miricetina
MOR - Morina
NAR - Naringenina
ODS - Octadecilsílica
PTFE - Politetrafluoretileno
PVP - poli(vinilpirrolidona)
QDs - Quantum Dots
QUE - Quercetina
RUT - Rutina

TAX - Taxifolin

TLC - Thin Layer Chromatography

TOP - Trioctilfosfina

TOPO - Oxido de trioctilfosfina

UV-Vis - Ultra violeta