



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Danielle das Chagas Santos

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM QUIMIOSSENSOR
BASEADO NO LIGANTE BINUCLEAR BASE DE *SCHIFF* N,N',N'',N''' -
(1,2,4,5-BENZENOTETRAILTETRANITRILO)TETRAFENOL
IMOBILIZADO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVC

Presidente Prudente
2017

Danielle das Chagas Santos

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM QUIMIOSSENSOR
BASEADO NO LIGANTE BINUCLEAR BASE DE *SCHIFF* N,N',N'',N''' -
(1,2,4,5-BENZENOTETRAILTETRANITRILO)TETRAFENOL
IMOBILIZADO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVC

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antônio Marques de Lima

Presidente Prudente
2017

Santos, Danielle das Chagas.

Desenvolvimento e aplicação de um quimiossensor baseado no ligante binuclear base de Schiff *N,N',N'',N'''*-(1,2,4,5-benzenotetraailtetrinitrilo) tetrafenol imobilizado em membranas poliméricas de PVC / Danielle das Chagas Santos. -- São José do Rio Preto, 2017

87 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Coorientador: Sergio Antônio Marques de Lima

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Schiff, Bases de. 3. Luminescência. 4. Espectroscopia de luminescência. 5. Quimiossensor. 6. Optodo. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 543.426

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE

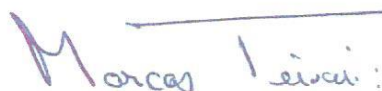
UNESP - Campus de São José do Rio Preto

Danielle das Chagas Santos

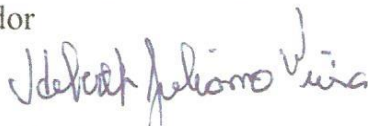
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM QUIMIOSSENSOR
BASEADO NO LIGANTE BINUCLEAR BASE DE *SCHIFF*
N,N',N'',N'''-(1,2,4,5-BENZENOTETRAILTETRANITRILO)
TETRAFENOL IMOBILIZADO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE
PVC

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Química, junto ao Programa de Pós-
Graduação em Química, do Instituto de
Biotecnologia, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho", Campus de São José do
Rio Preto.

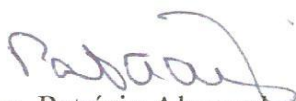
Comissão examinadora



Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Presidente Prudente
Orientador



Prof. Dr. Heberth Juliano Vieira
UFGD – Dourados



Prof. Dra. Patrícia Alexandra Antunes
UNOESTE – Presidente Prudente

08 de junho de 2017

AGRADECIMENTO

Muitas pessoas são dignas de agradecimento pelas contribuições destinadas a realização deste trabalho. Este que não teve início apenas nos dois anos anteriores a esta data, que é o tempo do curso de mestrado, mas sim no início de minha graduação com a minha formação acadêmica que me levaram a desejar a continuar contribuindo singelamente para o desenvolvimento da ciência. Desde então muitas pessoas passaram por esse processo me apoiando e contribuindo de alguma forma para o alcance de mais esta conquista. No entanto essas páginas consistem num pequeno espaço para agradecer a todos e por isso que o destaque será maior a aqueles que mais se envolveram com esse trabalho. Assim, agradeço

- À Deus pela vida e oportunidades a mim oferecidas;
- Aos meus pais **Valdir e Maria Santos**, meus irmãos **Aline, Eduardo, Thais** e a minha sobrinha linda **Beatriz Emi** pela força, apoio e incentivo mesmo que em meio a brigas fraternais e dificuldades enfrentadas (financeiras e emocionais);
- Ao **Henrique Lanutti Ruani**, pessoa que me acompanhou em todos os anos da graduação e sempre me incentivou a continuar os estudos e seguir carreira acadêmica. Embora não façamos mais parte um da vida do outro, o agradecimento é sincero.
- Ao **Pedro Henrique Domingos Santos**, pela amizade, carinho, compreensão e incentivo nessa árdua tarefa que é fazer pós-graduação e pelo estímulo nessa nova jornada que vou encarar que é o Doutorado. Agradeço e espero que durante muito tempo você permaneça ao meu lado com todo esse incentivo;
- Aos meus professores da graduação e pós-graduação em especial ao professor Dr. **Celso Xavier Cardoso** pela imensa contribuição, conversas científicas, intermédio de análises como as de microscopia confocal e análise térmica e pelo cuidado com todos do laboratório no tempo em que o orientador estava fora do país realizando o pós-doutoramento;
- Aos membros da banca da qualificação e aos membros da banca da defesa dessa dissertação: Prof. Dr. **Heberth Juliano Vieira**, Prof.^a Dra. **Patrícia Alexandra Antunes**, Prof.^a **Ana Maria Pires** e Prof. **Fernando Heering Bartoloni**;
- Ao professor Prof. Dr. **Marcos Fernando de Souza Teixeira** pela orientação, confiança no trabalho e desafios lançados e pela nossa parceria de ensino/pesquisa/extensão que ocorre desde 2009 e se manterá por mais alguns anos,

uma vez que seguirei com o curso de doutorado tendo o prof. Marcos ainda como orientador;

- *Prof. Dr. **Sérgio Antônio Marques Lima** pela orientação e discussão científica sobre os comportamentos não esperados do material em estudo e pela oportunidade de utilização dos equipamentos do Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores, oportunidade esta que se iniciou com a Prof.^a Ana Maria Pires também responsável pelo mesmo laboratório;*
 - *Aos meus amigos e colegas do grupo de pesquisa GPES: **Diego, Marcos (Tone), André, Camila (Cafer), Amanda, Nátaly, Jéssica, Kaio e Nayara Alves**. Obrigada pelas ótimas tardes no laboratório em nossas discussões científicas, debates filosóficos entre cafés e pipocas servidos durante esses períodos;*
 - *As companheiras de mestrado **Fernanda Cristina, Laís Maroubio e Natíza Borsato**. Obrigada pela parceria e enfrentamentos neste curso que apesar das aulas, provas e horas de trabalho no laboratório, muita coisa aprendemos juntas e questionamos juntas sobre como fazer e o que fazer, pois cada curso é um curso diferente e esse nosso, não é muito fácil não (risos);*
 - *Aos meus amigos de graduação **Wesley Machini, Flávia Fernandes, Camila Rizzardi, Talita Perez e Nati Virag** pela amizade, parceria, discussões, companheirismo e força para seguir em frente tanto no tempo da graduação como agora na pós-graduação. Embora não estejamos mais em convívio direto, sei e sinto que todo o apoio que vocês me concedem é verdadeiro e recíproco;*
 - *Aos meus amigos da Nata da UNESP, **Leonardo Mendes, Thais Vargas, Rafaela Regina Fantatto e Renan Fragelli** pela aventura que realizamos na Argentina, na Jornada dos Jovens Investigadores e pela amizade insana que se mantém até hoje;*
 - *Ao pós graduando **Airton Germano Bispo Junior**, que consiste na pessoa mais inteligente, humilde e prestativa que já conheci. Agradeço pelo auxílio durante a graduação e pela parceria ininterrupta durante as medidas no espectrofluorímetro;*
 - *A **Glenda** técnica responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, ao pós-graduando **José Diego** responsável pelas análises no laboratório de Microscopia Confocal, ambos da FCT/UNESP;*
 - *Aos meninos do Laboratório de Dispositivos e Sensores Orgânicos do Prof. Neri Alves (FCT/UNESP) pelo auxílio na obtenção dos filmes pela técnica de spin-coating;*
- Enfim, obrigada a todos!*

“Sem socar a parede, não se entende o significado da ação e reação”.

RESUMO

SANTOS, D. C. **Desenvolvimento e aplicação de um quimiossensor baseado no ligante binuclear base de Schiff N,N',N'',N''' -(1,2,4,5-benzenotetraitetranitrito) tetrafenol imobilizado em membranas poliméricas de PVC.** 2017. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas e Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto e Presidente Prudente.

Os ligantes do tipo base de Schiff apresentam grandes sistemas π -conjugados e geralmente exibem alta intensidade de fluorescência com ou sem a incorporação de íons metálicos, o que possibilita o estudo desta classe de ligantes como sensores químicos ópticos. Assim, este trabalho, consiste no desenvolvimento de um quimiossensor óptico (optodo) baseado no ligante binuclear base de Schiff N,N',N'',N''' -(1,2,4,5-benzenotetraitetranitrito)tetrafenol (BTF) imobilizado em membranas poliméricas de PVC para determinação de íons metálicos. O ligante BTF foi sintetizado e a confirmação da estrutura obtida foi realizada através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). As membranas de PVC contendo o ligante BTF também foram caracterizadas por Espectroscopia de UV-Vis e Luminescência. Posteriormente, verificou-se a interação do ligante imobilizado nessas membranas na detecção dos íons metálicos Al^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} e Zn^{2+} por meio do espectro de emissão de luminescência. Com os resultados obtidos foi possível classificar o ligante BTF como um quimiossensor do tipo *turn-off* para os íons de Cu^{2+} , uma vez que a interação do ligante apenas com este cátion metálico resultou na supressão da luminescência do BTF. A detecção dos íons cobre não foi afetada pela presença de outros metais e adicionalmente, o limite de detecção para o quimiossensor foi de aproximadamente $2,86 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto os parâmetros analíticos foram determinados para o quimiossensor em solução, haja vista que os estudos com o BTF imobilizado em membrana não apresentou reprodutibilidade nos resultados. Desta forma uma investigação sobre a morfologia e afinidade de membrana do PVC com o material sensório se fez importante e alguns resultados obtidos por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Confocal evidenciaram que a membrana produzida não era homogênea interferindo assim nos estudos analíticos. Contudo o ligante BTF mostrou-se bastante sensível frente à presença dos íons cobre em solução o que permitiu a continuidade do estudo, evidenciando a promissora aplicação do ligante BTF como um quimiossensor.

Palavras-chaves: Base de Schiff. Quimiossensor. Luminescência. Optodo.

ABSTRACT

The ligands of the Schiff base type feature large conjugated π -systems and generally exhibit high fluorescence intensity with or without the incorporation of metal ions, which makes the study of this class of ligands such as optical chemical sensors. Thus, this work consist in the development of an optical chemosensor (optode) based on binuclear Schiff base ligand N, N', N', N'''-(1, 2, 4, 5-benzenetetraailtetranitrile) tetrafenol (BTF) immobilized in PVC polymeric membranes for determination of metal ions. The BTF ligand was synthesized and the confirmation of the structure obtained was performed through the techniques of absorption Spectroscopy in the ultraviolet-visible (UV-Vis) and spectroscopy in the Fourier transform infrared (FT-IR). PVC membranes containing the BTF ligand were also characterized by UV-Vis spectroscopy and Luminescence. Later, it was found the immobilized ligand interaction in these membranes in the detection of metallic ion Al^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} and Zn^{2+} through the spectrum of UV-Vis absorption and fluorescence. With the obtained results it was possible to classify the BTF ligand as a chemosensor of type turn-off to the ions Cu^{2+} , since the only ligand interaction with this metallic cation resulted in the suppression of the luminescence of the BTF. The detection of copper ions was not affected by the presence of other and additionally, the limit of detection for the chemosensor was approximately $2.86 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ however the analytical parameters were determined for the quimiossensor solution, since the studies with the BTF immobilized on membrane did not submit results reproducibility. A research on the morphology and PVC membrane affinity with the ligand became important and some results obtained by means of Scanning Electron Microscopy and Confocal Microscopy showed that membrane produced was not interfering in homogeneous analytical studies. However, the BTF ligand showed sensitive front of the presence of copper ions in solution which allowed the continuity of the study, highlighting the promising application of BTF ligand as a chemosensor.

Keywords: Schiff Base. Chemosensor. Luminescence. Optode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura de um quimiossensor e princípio de funcionamento na presença do analito-alvo. Adaptado de [5].	20
Figura 2: Representação da formação de uma base de <i>Schiff</i> genérica: condensação entre aldeído e amina (formação do grupo imina).	22
Figura 3: Estrutura de diferentes ligantes a base de Schiff. A: do tipo <i>Salen</i> , B: do tipo <i>Salophen</i> , C: do tipo quiral <i>Salen</i> . Adaptado de [39].	23
Figura 4: Princípio de funcionamento de um quimiossensor (A) tipo “ <i>turn-on</i> ”: em que após a interação com o analito, o quimiossensor apresenta alta intensidade relativa de emissão e (B) tipo “ <i>turn-off</i> ”: em que o quimiossensor inicialmente apresenta alta intensidade relativa de emissão e após a interação com o analito, ocorre a supressão da luminescência. Adaptado de [53].	24
Figura 5: Ilustração do deslocamento Stokes para o espectro de excitação (linha azul) e espectro de emissão (linha vermelha). Adaptado de [55].	25
Figura 6: Representação estrutural do ligante BTF: Estrutura em 3D do ligante N, N', N'', N'''-(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo) tetrafenol (BTF). Ciano: Carbono; Azul: Nitrogênio, Vermelho: Oxigênio, Branco: Hidrogênio.	28
Figura 7: Esquema reacional da síntese do ligante BTF: desalogenação do precursor: amina	34
Figura 8: Esquema reacional da síntese do ligante BTF: reação de condensação.	34
Figura 9: Espectro de UV-Vis para a solução do ligante BTF $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em THF. ...	35
Figura 10: Espectro de UV-Vis para a solução na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em THF do ligante BTF (linha preta) e da solução de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em THF do precursor tetracloreto de 1,2,4,5-tetraaminobenzeno (linha azul).	36
Figura 11: Esquema ilustrativo dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas do grupo (A) C=N e (B) da ligação C=C (do anel aromático fenólico). Adaptado de [71].	37
Figura 12: Espectro de FT-IR para a pastilha de BTF:KBr (proporção 1:1000), no intervalo espectral de análise de 400 a 4000 cm ⁻¹ .	38
Figura 13: Espectro de luminescência para a solução do BTF $1,0 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹ em solvente de THF. Espectro de excitação no intervalo de 250 nm a 400 nm (linha vermelha); espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 355 nm (linha pontilhada preta) e espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 375 nm (linha azul).	

Fenda de emissão e excitação 5,0 nm com filtro em 290 nm para a excitação e 430 nm para a emissão.	39
Figura 14: Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema luminescente de Jablonski. Adaptado de [73].	40
Figura 15: Espectro de UV-Vis para a solução tampão TRIS (pH = 7) contendo $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ do ligante BTF livre (linha preta) antes e após a adição de diferentes cátions metálicos em concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹	42
Figura 16: Espectros de UV-Vis para a solução de TRIS, pH 7, contendo $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ do ligante BTF livre (linha preta) antes e após (linha vermelha) a adição da solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ dos cátions metálicos: A) Mn ²⁺ , B) Cr ³⁺ , C) Co ²⁺ e D) Al ³⁺	43
Figura 17: Membrana de composição 5 (conforme Tabela 3), contém material sensatoivo BTF.	45
Figura 18: Ligante BTF em solução de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em THF e membrana de composição 5 sob a luz UV.	46
Figura 19: Espectro de luminescência para a membrana contendo apenas o PVC e DBF (linha tracejada preta) e espectros de luminescência para a membrana contendo $5,0 \times 10^{-9}$ mol de BTF e L ⁻¹ . Espectros de excitação no intervalo de 250 nm a 400 nm (linha vermelha); espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 375 nm (linha verde) e espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 357 nm (linha azul). Fenda de emissão e excitação 5,0 nm com filtro em 290 nm para a excitação e 430 nm para a emissão.	47
Figura 20: Esquema da interação entre o ligante BTF (incorporado à membrana de PVC) com cátion metálico (M ²⁺ , em solução aquosa). Ciano: Carbono; Azul: Nitrogênio, Vermelho: Oxigênio, Cinza: cátion metálico.	49
Figura 21: Gráfico de barras da razão entre A ₀ (área integrada da banda de emissão do BTF na membrana) antes e A (área integrada da banda de emissão do BTF na membrana) após a imersão nas soluções com diferentes valores de os pH: 5 a 11.	50
Figura 22: Sobreposição dos espectros de luminescência para a membrana contendo BTF antes (linha cinza) e após a imersão na solução tampão TRIS pH 6 (linha tracejada vermelha), fenda de excitação e emissão 3,0 nm. Filtro de 290 nm para a excitação e 430 nm para a emissão.	51
Figura 23: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções de diferentes cátions metálicos, nas concentrações: $1,0 \times 10^{-5}$	

mol L ⁻¹ (linha vermelha), 2,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (linha azul), 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (linha verde). Fenda de excitação e emissão 6,0 nm. A) Cr ³⁺ , B) Cd ²⁺ e C) Zn ²⁺	52
Figura 24: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções de diferentes cátions metálicos, nas concentrações: 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (linha azul), 2,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (linha vermelha), 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (linha verde). Fenda de excitação e emissão 4,0 nm para o Co ²⁺ e de 6 nm para os demais cátions. A) Al ³⁺ , B) Ba ²⁺ , C) Fe ³⁺ ; D) Co ²⁺ ; E) Mg ²⁺ , F) Mn ²⁺ , G) Sr ²⁺ e H) Li ⁺	53
Figura 25: Representação estrutural do ligante BTF e as possibilidades de movimentos rotacionais da molécula (setas curvas). Ciano: Carbono, Azul: Nitrogênio, Vermelho: Oxigênio, os Hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da imagem.....	55
Figura 26: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções de cobre(II) nas concentrações: 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (linha azul), 2,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (linha vermelha), 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (linha verde). Fenda de excitação e emissão 6,0 nm.	56
Figura 27: Esquema representativo da interação entre o ligante BTF com o cátion metálico Co ²⁺ , formando o complexo bicoordenado Co(II) ₂ -BTF, que confere o incremento da intensidade reativa de emissão do ligante.....	57
Figura 28: Esquema representativo da interação entre o ligante BTF com o cátion metálico Cu ²⁺ , formando o complexo bicoordenado Cu(II) ₂ -BTF, que confere a supressão da intensidade reativa de emissão do ligante.....	57
Figura 29: Espectros de emissão para o BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções Cu ²⁺ na faixa de concentração 0,5 x 10 ⁻⁵ a 0,5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	60
Figura 30: Gráfico de <i>Stern-Volmer</i> para a supressão de luminescência pela interação de íons Cu ²⁺ , em 486 nm.....	61
Figura 31: Esquema representativo reversibilidade da interação do ligante BTF frente ao cátion metálico: supressão da luminescência e após a interação deste com o EDTA.....	62
Figura 32: Espectros de emissão para ligante BTF antes (linha preta), após a imersão na solução de Cu ²⁺ (linha vermelha) e após a imersão na solução contendo EDTA (linha azul). Fenda de excitação e emissão de 8,0 nm.	63
Figura 33: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão na solução de 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de cobre nos tempos de imersão: 5 (linha vermelha), 10 (linha azul), 15 (linha verde), 20 (linha pink), 25 (linha amarelo escuro) e 30 (linha azul marinho) minutos. Fenda de 10,0 nm.	64

Figura 34: Gráfico da relação da intensidade relativa de emissão (480 nm) pelo tempo de imersão da membrana na solução contendo o Cu^{2+}	65
Figura 35: Gráfico de barras para a interferência de diferentes íons metálicos (proporção 1:1, cobre:interferente) na intensidade relativa de luminescência na determinação de íons Cu^{2+} para o ligante BTF imobilizado em membrana polimérica de PVC.....	66
Figura 36: Espectros de emissão para o ligante BTF antes (linha preta), após as adições das soluções contendo o cátion metálico Cu^{2+} (linha vermelha) e adições das soluções contendo os interferentes: Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}	68
Figura 37: Curva analítica para a determinação de íons Cu^{2+}	71
Figura 38: Espectros de luminescência para a membrana contendo BTF lado interno (linha preta) e lado externo (linha azul). Excitação em 375 nm, emissão em 485 nm, fenda de emissão e excitação de 6,0 nm.	74
Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a membrana de PVC contendo o ligante BTF. Escala de 10 μm	75
Figura 40: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a membrana contendo apenas o PVC e plastificante DBF (membrana de referência). Escala de 10 μm	75
Figura 41: Imagem de microscopia confocal por fluorescência da membrana contendo ligante BTF, com comprimento de onda de excitação de 561 nm, com diferentes focos de imagem: lado externo. Escala de 100 μm	76
Figura 42: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o vidro de quartzo A: recoberto com a membrana contendo o ligante BTF depositado pela técnica de spin-coating, B: quartzo sem a membrana de PVC. Escala de 300 nm.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Característica dos reagentes utilizados.....	27
Tabela 2: Atribuições bandas do espectro de UV-Vis para a solução do ligante BTF a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em THF.....	35
Tabela 3: Composição das membranas poliméricas contendo o BTF (mol L^{-1}).....	45
Tabela 4: Razão da área integrada do espectro de emissão do BTF (A_0) antes e após a imersão nas soluções em diferentes pH (A).....	49
Tabela 5: Dados experimentais da interação optodo com solução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos cátions metálicos.....	54
Tabela 6: Dados área integrada da intensidade relativa de emissão para cálculo da K_{aparente} e os valores da constante.....	59
Tabela 7: Dados de intensidade relativa de emissão e valores de ER.....	69
Tabela 8: Parâmetros da determinação de Cu^{2+}	71
Tabela 9: Comparação do quimiossensor BTF com alguns apresentados na literatura para detecção de íons Cu^{2+}	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FCT	Faculdade de Ciência e Tecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BTF	<i>N,N',N'',N'''</i> -(1,2,4,5-benzenotetraíltetranitrilo)tetrafenol
PVC	Poli(cloreto de vinila) – sigla do inglês <i>polyvinyl chloride</i>
THF	Tetrahidrofurano anidro
DBF	<i>N</i> -dibutilftalato
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível
FT-IR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com a Transformada de <i>Fourier</i> – sigla do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
TEE	Transferência eletrônica de energia
TEF	Transferência de energia fotoinduzida
$K_{aparente}$	Constante de associação aparente (Benesi-Hildebrand)
K_a	Constante de ligação
K_{troca}	Constante de troca iônica (sistema membrana:solução)
K_{SV}	Constante de supressão de <i>Stern-Volmer</i>
ΔG	Energia de Gibb's
F	Intensidade relativa de emissão
F_0	Intensidade relativa de emissão do material sensatoivo
A	Área integrada da banda de emissão de luminescência
A_0	Área integrada da banda de emissão de luminescência do material sensatoivo
At	Área integrada da banda de emissão de luminescência do material sensatoivo
α	Intensidade de absorção/emissão relativa
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
$\emptyset$	Diâmetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. Quimiossensores	20
2.2. Bases de <i>Schiff</i>	22
2.3. Princípio das análises fluorimétricas	23
3. OBJETIVOS.....	26
3.1 Objetivo geral	26
3.2 Objetivos específicos	26
4. METODOLOGIA	27
4.1 Reagentes e precursores.....	27
4.2 Síntese do ligante <i>N,N',N'',N'''</i> -(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo)tetrafenol (BTF)	28
4.3. Caracterização físico-química do ligante BTF	28
4.4. Caracterização Espectrofotométrica do ligante BTF frente a íons metálicos de interesse analítico.....	29
4.5. Síntese e estudo da composição das membranas poliméricas de PVC.....	29
4.6. Caracterização das membranas poliméricas contendo ligante BTF	30
4.7. Estudo da influência do pH.....	31
4.8. Interação do ligante BTF incorporado à membrana de PVC frente a diferentes cátions metálicos com interesse analítico	31
4.9. Estudo da reversibilidade do quimiossensor.....	32
4.10. Estudo do tempo de resposta do optodo	32
4.11. Estudo de interferentes	32
4.12. Avaliação analítica do ligante BTF como quimiossensor	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Síntese e caracterização do ligante <i>N,N',N'',N'''</i> -(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo)tetrafenol (BTF)	34

5.2. Caracterização Espectrofotométrica do ligante BTF frente a íons metálicos de interesse analítico.....	41
5.3. Síntese e caracterização das membranas poliméricas contendo ligante BTF ..	44
5.4. Estudo da influência do pH na intensidade relativa de emissão do ligante BTF incorporado a membrana de PVC	48
5.5. Estudo da interação do ligante BTF incorporado à membrana de PVC frente a diferentes cátions metálicos com interesse analítico	52
5.6 Determinação da constante de associação aparente ($K_{aparente}$).....	58
5.7 Determinação da constante de extinção de Stern-Volmer (K_{ST})	59
5.8. Estudo da reversibilidade do ligante BTF como quimiossensor	62
5.9. Estudo do tempo de resposta do optodo	63
5.10. Estudo de interferentes	65
5.10.1. Estudo de interferentes para a determinação de cobre com o ligante BTF imobilizado em membrana polimérica de PVC	66
5.10.2. Estudo de interferentes para a determinação de cobre com o ligante BTF em solução de THF	67
5.11. Avaliação analítica do quimiossensor	70
5.11. Investigação da homogeneidade da membrana contendo o material sensório BTF	72
6. CONCLUSÃO.....	78
7. ATIVIDADES FUTURAS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO

Os sensores químicos do tipo ópticos têm ganhado destaque no monitoramento de metais potencialmente tóxicos, tais como Hg [1], Cd [2] e Zn [3], pois possibilitam a detecção destes de modo rápido, fácil e de baixo custo comparado às técnicas mais sofisticadas, como, por exemplo, a espectroscopia de absorção atômica. Estes sensores podem ser aplicados como ferramentas analíticas na área ambiental, médica e bioquímica, bem como, na indústria [4, 5]. Para o desenvolvimento de sensores ópticos, membranas poliméricas baseadas em poli(cloreto de vinila) (sigla do inglês: PVC) tem sido utilizadas, por apresentar características únicas, tais como a sua inércia para a maioria das espécies químicas, boas propriedades mecânicas e uma boa interação com o agente plastificante, além de ser opticamente transparente e apresentar simplicidade de preparação das membranas poliméricas [6, 7].

Dentre os compostos sensotivos utilizados na imobilização em membranas poliméricas, destacam-se os ligantes do tipo Base de *Schiff*. Essa classe de compostos tem sido amplamente utilizada devido à presença do grupo cromóforo em sua estrutura (grupo azometina, C=N) [8], além da capacidade de acomodar um, dois ou mais íons metálicos originando sistemas polinucleares [9], os quais desempenham um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação, formando complexos estáveis com diferentes metais de transição [10]. O desenvolvimento de um quimiossensor baseado no ligante do tipo Base de *Schiff* com dois centros coordenantes, ainda não foi relatado na literatura. Acredita-se que a aplicação deste tipo de ligante como um quimiossensor, possivelmente, irá lhe conferir maior seletividade e estabilidade frente à detecção de íons metálicos, por exemplo.

A vantagem de incorporar esses compostos chamados de “materiais sensotivos” em membranas poliméricas é conferir maior robustez ao optodo que contém o quimiossensor e permitir maior reversibilidade nas análises, aumentando assim o tempo de utilização do mesmo, uma vez que o material sensotivo se encontra em uma fase diferente do analito, e por interação com um agente altamente complexante será possível realizar a descoordenação do íon metálico, liberando os centros coordenantes do ligante para uma nova análise.

Os íons de metais de transição têm um papel importante em muitos processos biológicos e ambientais e seu monitoramento se faz necessário e constitui uma área de pesquisa muito importante na Química. Este monitoramento pode muitas vezes ser realizado por Espectroscopia de UV-Vis [11, 12] (onde uma alteração de cor é observada numa solução do ligante, devido à presença de um íon metálico) e Luminescência [13] (supressão ou

aumento da luminescência do ligante) fornecendo informações importantes sobre a detecção de íons metálicos.

Muitos pesquisadores estão em busca de formas de avaliar a concentração de íons metálicos que têm papel biológico importante, mas que em elevadas concentrações se tornam um problema ambiental [14]. Com isso veem a necessidade de uma análise sistemática para um controle desses contaminantes no meio ambiente, e como alternativa encontrada está a elaboração de compostos para exercer o papel de sonda fluorescente ou uma plataforma sensorial por meio de técnicas espectrofotométricas.

A utilização das técnicas espectrofotométricas tem estimulado as pesquisas no desenvolvimento de novas metodologias que possam ser aplicadas a esse tipo de equipamento devido à característica de serem técnicas simples, de custo não tão elevado e com curto tempo de resposta e por permitirem desprezar um tratamento prévio para a análise de contaminantes presentes nas amostras.

Dentro deste panorama tem-se a importância em ampliar os conhecimentos nessa direção para o desenvolvimento de novas alternativas que contribuam no avanço dos métodos analíticos.

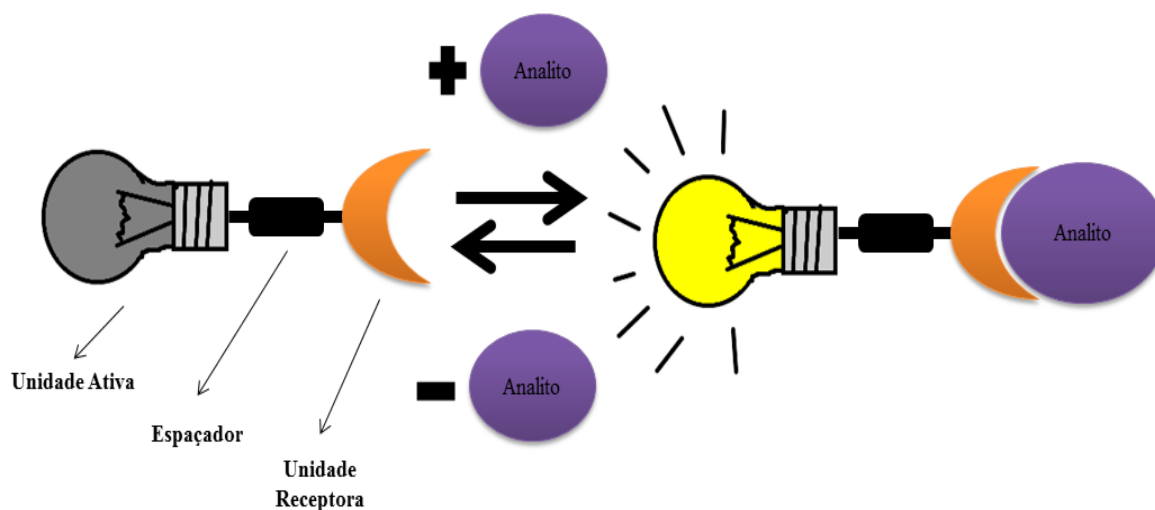
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Quimiossensores

Um sensor químico (ou quimiossensor), de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [4], é um dispositivo que transforma a informação química, variando desde a concentração de um componente específico da amostra, bem como sua composição total, em um sinal analiticamente útil. São constituídos de duas unidades funcionais básicas: receptor e um transdutor. Na parte receptiva do sensor a informação química é transformada em uma forma de energia que pode ser medida pelo transdutor. Esses sensores são classificados de acordo com o tipo do transdutor que podem ser eletroquímicos (voltamétricos, potenciométricos), piezoelétricos (microbalanças), termométricos (termistores) e ópticos (absorção, reflectância, luminescência) [4, 15].

Basicamente, um quimiossensor do tipo óptico é constituído por uma molécula responsável pela interação seletiva com o analito (unidade receptora), um espaçador molecular que será responsável pela comunicação entre a unidade receptora e unidade ativa, além de ser responsável pela mudança na geometria molecular para o ajuste na configuração eletrônica e uma molécula de emissão (unidade ativa) para as perturbações eletrônicas causadas pela unidade receptora [8]. A Figura 1 ilustra o esquema básico de funcionamento de um quimiossensor.

Figura 1: Representação da estrutura de um quimiossensor e princípio de funcionamento na presença do analito-alvo. Adaptado de [5].



De acordo com Zimmermann-Dimer e Machado [16], a associação do analito ao sítio de ligação (ou unidade receptora) provoca uma perturbação no microambiente do quimiossensor, que se traduz em mudanças nas propriedades da unidade de sinalização podendo ser uma alteração de coloração ou alterações no seu rendimento quântico e/ou no seu máximo de emissão. Desta forma os quimiossensores ópticos podem ser divididos de acordo com a sua natureza e estrutura em cromogênicos e fluorogênicos [17]. Os quimiossensores cromogênicos possuem como sinal óptico a mudança de coloração, através de alterações no espectro de absorção na região do UV-Vis da molécula em estudo. Já os quimiossensores fluorogênicos são caracterizados pela alteração na energia de emissão, podendo ser detectada com a utilização de aparelhos específicos, como por exemplo, espectrofluorímetro.

No planeamento de um quimiossensor é importante salientar que a fase que contém o material sensório é o elemento primordial no seu desenvolvimento, pois é constituída pelo reagente imobilizado, que deve possuir características adequadas para uma determinada aplicação que se deseja estudar [9]. O reagente deve estar acessível para interação com o analito, favorecendo uma resposta rápida, sem, entretanto, sofrer lixiviação [18]. Este aspecto é fundamental no desenvolvimento de sensores ópticos merecendo a atenção contínua dos pesquisadores da área, os quais têm proposto estratégias de imobilização como, por exemplo, em membranas poliméricas [19], sol-gel [20] e polímeros moleculares impressos [10] para a construção de optodos.

Os optodos oferecem vantagens relacionadas às propriedades inerentes destes sensores, tais como são facilmente miniaturizáveis [19], o que constitui uma vantagem em termos de concepção de dispositivos portáteis para análise *in situ* e também quando se dispõe de volume reduzido da amostra. Adicionalmente, podem responder a mais de um analito simultaneamente [21-23], usando vários reagentes imobilizados, com resposta em diferentes comprimentos de onda.

Diferentes tipos de cromóforos e fluoróforos têm sido imobilizados em matrizes poliméricas (como as membranas de PVC) no desenvolvimento de optodos de membrana para a detecção de diferentes íons metálicos, como por exemplo, Cu^{2+} [24], Al^{+3} [7], Ni^{2+} [25], Zn^{2+} [26] e Hg^{2+} [27]. A utilização do PVC tem sido a principal escolha para a preparação de optodos à base de membrana para a detecção de cátions metálicos, por apresentar características únicas tais como a sua inércia para a maioria das espécies químicas, boas propriedades mecânicas e uma boa interação com o agente plastificante [7].

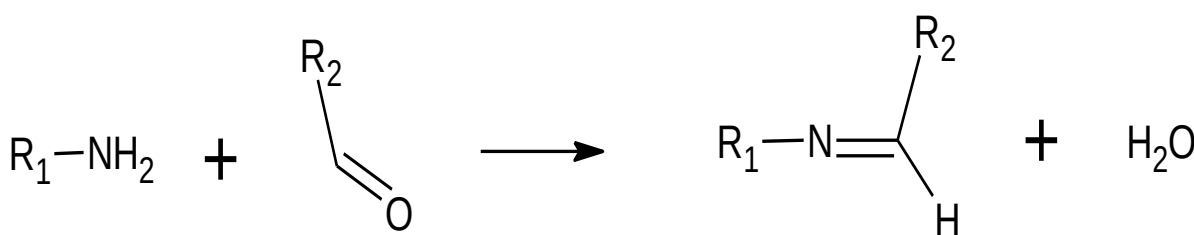
2.2. Bases de Schiff

O estudo das organizações moleculares e supramoleculares [16, 28] tem impulsionado o interesse pela descoberta de novas propriedades físico-químicas com caráter óptico para diferentes aplicações. Por esse motivo têm sido desenvolvidas estruturas capazes de serem aplicadas como quimiossensores para detecção de analitos de interesse, como por exemplo, cátions de metais potencialmente tóxicos na área ambiental [29], biológica [13] e médica [30].

Dentre os compostos que têm sido estudados para a concepção desses sensores químicos, tem-se destacado o uso de ligantes do tipo base de *Schiff*. Esses ligantes têm sido amplamente estudados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos pelo Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores desta Faculdade [31-35]. E, atualmente vem crescendo o interesse destes no desenvolvimento de quimiossensores devido à presença do grupo cromóforo azometina (C=N) em sua estrutura [26, 36, 37].

São denominadas “bases de *Schiff*” os produtos da reação de condensação entre um aldeído e uma amina, como ilustrado genericamente na Figura 2. O produto desta reação constitui uma classe de ligantes capazes de coordenar metais pelo grupo imínico e por grupos funcionais da molécula condensada [38].

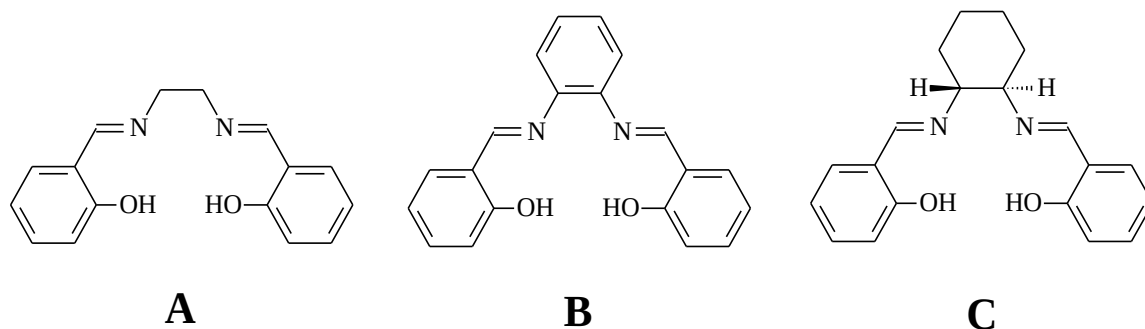
Figura 2: Representação da formação de uma base de *Schiff* genérica: condensação entre aldeído e amina (formação do grupo imina).



Fonte: Autoria própria.

Também denominada azometina, uma base de *Schiff* é um grupo funcional que contém carbonos ligados duplamente a um átomo de nitrogênio, onde todos estão conectados a um grupo aril ou alquil [39]. A condensação de salicialdeídos ou derivados do mesmo com 1,2-diaminas leva à formação de uma classe extremamente importante de ligantes do tipo base de *Schiff*, sendo que uma das mais conhecidas é o *N,N'*-etilenobis(salicilimina) ou *Salen* [38]. A Figura 3 apresenta algumas estruturas conhecidas para esta classe de ligantes. O termo geral *Salen* é usado na literatura para descrever o tipo de classe $[O^{\wedge}N^{\wedge}N^{\wedge}O]$ ligantes bifuncionais a base de *Schiff* [39-41].

Figura 3: Estrutura de diferentes ligantes a base de Schiff. A: do tipo *Salen*, B: do tipo *Salophen*, C: do tipo quiral *Salen*. Adaptado de [39].



Essa classe de compostos tem sido utilizada na preparação de ligantes com a capacidade de acomodar dois ou mais íons metálicos originando sistemas polinucleares [40, 42-45]. Em função desta característica, os ligantes de *Schiff* do tipo *Salen* e de estruturas semelhantes vem sendo aplicados no desenvolvimento de sensores fluorescentes na detecção de diversos íons metálicos [46, 47].

Esta classe de ligantes é dita “privilegiada” exatamente pelo fato de se coordenarem a vários tipos de cátions metálicos (diferentes tamanho de raio iônico e estado de oxidação), no entanto a modulação do sinal óptico destes ligantes frente à interação com os íons metálicos será diferente o que viabiliza seu estudo como quimiossensores tanto em solução [48] como suportado em matrizes poliméricas, cujo sinal de reconhecimento poderá ser mensurado através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível e Espectroscopia de Luminescência [49].

2.3. Princípio das análises fluorimétricas

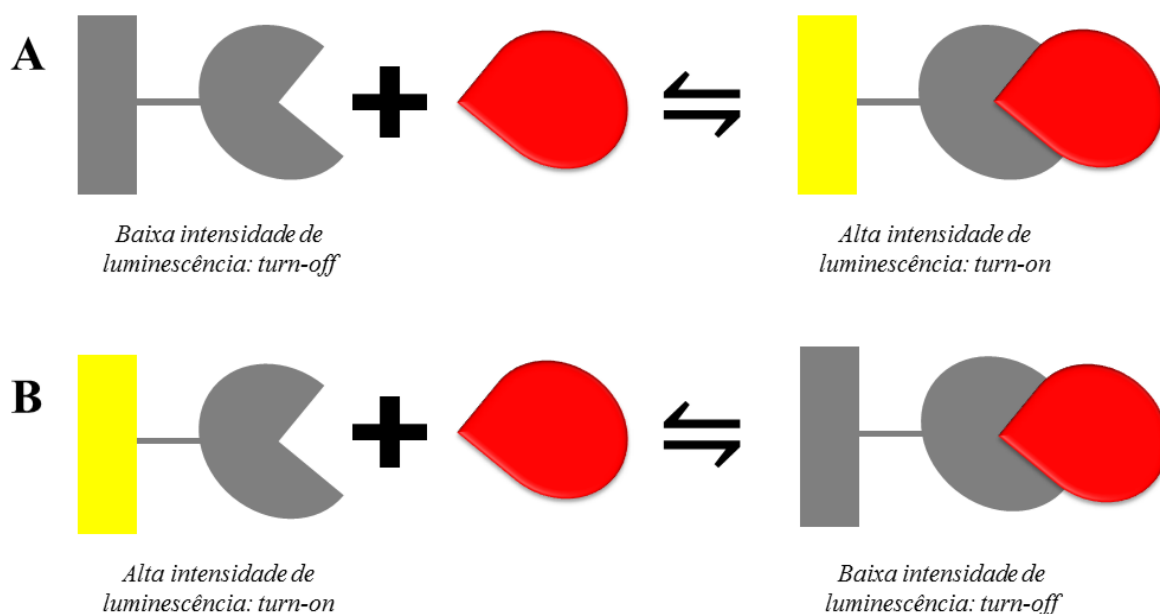
Para o planejamento do design de um ligante que venha atuar como um quimiossensor tem-se o estudo dos mecanismos envolvidos na detecção de analitos com base em diferentes processos fotofísicos e mecanismos de detecção convencionais. Dentre elas incluem-se a transferência de elétrons fotoinduzida, a transferência intramolecular de carga, transferência de carga do tipo metal:ligante, transferência de carga intramolecular trançada, transferência eletrônica de energia, transferência de energia de ressonância de fluorescência, isomerização da ligação C=N [50-52]. Os mecanismos de transferência eletrônica fotoinduzida (do inglês *photo-induced electron transfer*, *PET*) e transferência eletrônica de energia (do inglês *electronic energy transfer*, *EET*) são os mais comuns que ocorrem em moléculas que apresentam grupos cromóforos ou fluoróforos [23]. Por meio destes mecanismos é que ocorre o aumento ou a supressão da intensidade relativa de emissão do quimiossensor quando este está em contato com um analito de interesse. Dependendo da

modulação do sinal óptico do quimiossensor, este pode ser classificado em dois tipos principais, sendo eles:

- I. Tipo *Turn-on*: em que a luminescência dos grupos cromóforos/fluoróforos presentes na molécula do quimiossensor sofre um aumento de intensidade de emissão quando o quimiossensor está interagindo com o analito e,
- II. Tipo *Turn-off*: em que ocorre uma supressão da intensidade relativa de emissão do quimiossensor quando este interage com o analito de interesse.

A Figura 4 ilustra a interação entre um quimiossensor do tipo *turn-on* e *turn-off* com um analito. A partir deste mecanismo, pode-se atribuir o conceito básico de análise fluorimétrica com o uso de quimiossensores, em que por meio do incremento ou supressão de luminescência do receptor, se tem um sinal óptico mensurável de detecção da presença ou não do analito.

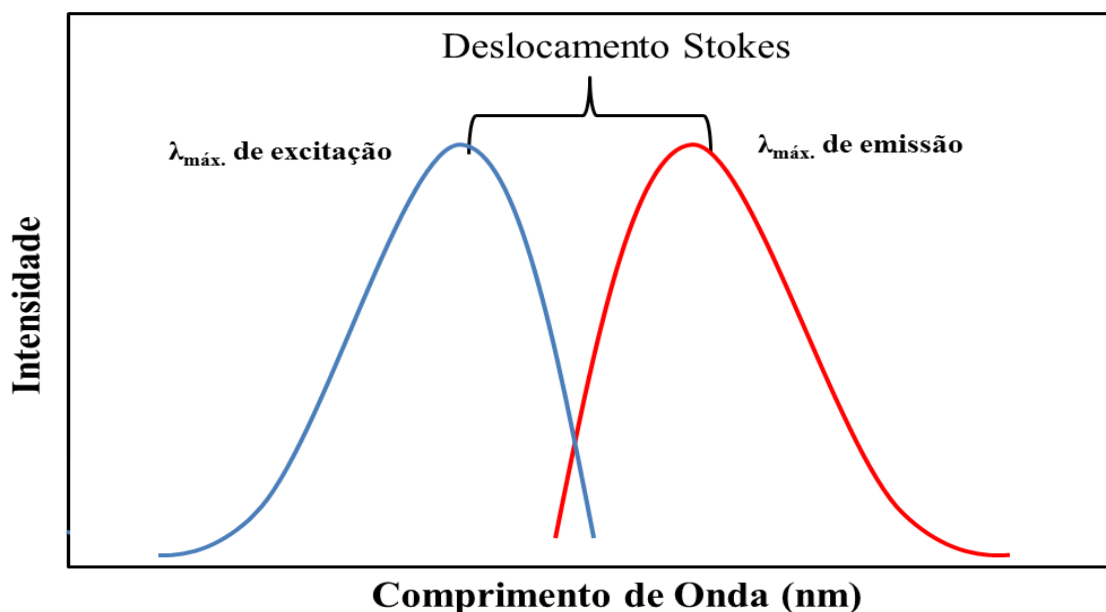
Figura 4: Princípio de funcionamento de um quimiossensor (A) tipo “*turn-on*”: em que após a interação com o analito, o quimiossensor apresenta alta intensidade relativa de emissão e (B) tipo “*turn-off*”: em que o quimiossensor inicialmente apresenta alta intensidade relativa de emissão e após a interação com o analito, ocorre a supressão da luminescência. Adaptado de [53].



Para a quantificação do analito, outros parâmetros devem ser analisados como, por exemplo, o deslocamento *Stokes*. Esse fenômeno decorre da diferença entre os comprimentos de onda de excitação e de emissão, da mesma transição eletrônica [54]. Em que, a emissão fluorescente ocorre em um comprimento de onda maior do que a excitação. Essa característica

óptica é importante para diferenciar os espectros de absorção e emissão para cada molécula estudada. A Figura 5 ilustra o deslocamento *Stokes* para os espectros de excitação e de emissão de um composto que apresenta a luminescência.

Figura 5: Ilustração do deslocamento Stokes para o espectro de excitação (linha azul) e espectro de emissão (linha vermelha). Adaptado de [55].



Fonte: Autoria própria.

A diferença dos comprimentos de onda nos máximos das bandas de excitação e de emissão é que geram o valor desse deslocamento. Para a aplicação de um composto como um quimiossensor na detecção de íons [54], por exemplo, o deslocamento *Stokes* ($\Delta\lambda$) deve ser grande o suficiente, pois um valor pequeno (< 40 nm) pode causar a auto extinção de luminescência [56] diminuindo a intensidade de emissão e consequentemente a sensibilidade do quimiossensor. Para aplicações em sistemas biomédicos e biológicos é necessário que os espectros de absorção e emissão sejam localizados em comprimentos de onda distintos no espectro eletromagnético para que haja uma facilidade na detecção de fluorescência por parte da instrumentação [57]. A natureza do solvente e o ambiente local produzem profundos efeitos sobre o espectro eletrônico das moléculas. Esses efeitos podem influenciar o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda$). Outro fator que influencia a sensibilidade considerando o deslocamento Stokes é a resolução espectral do equipamento a ser utilizado, como fenda de emissão e de excitação e incremento, sendo estes parâmetros ajustados e otimizados experimentalmente.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O projeto de mestrado teve como objetivo principal o desenvolvimento de sensor químico óptico baseado no ligante binuclear base de *Schiff* *N,N',N'',N'''*-(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo)tetrafenol (BTF) imobilizado em membranas poliméricas de PVC para determinação de íons metálicos potencialmente tóxicos em amostras ambientais.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente projeto foram:

- Realizar a síntese e caracterização do ligante que apresenta dois centros coordenantes do tipo base de *Schiff* octacoordenado;
- Sintetizar a membrana polimérica de poli(cloreto de vinila) contendo o ligante BTF sintetizado;
- Caracterizar morfologicamente e por meio de espectroscopia a membrana de PVC contendo o BTF;
- Estudo da interação do ligante BTF frente a diferentes íons metálicos com interesse analítico;
- Estudar a interação do ligante BTF quando incorporado à membrana de PVC frente a diferentes íons metálicos com interesse analítico;
- Verificar o comportamento luminescente do ligante BTF na sua forma “livre” e coordenado a diferentes íons metálicos;
- Determinar os parâmetros analíticos, como limite de sensibilidade (detecção) do quimiossensor óptico contendo o BTF.

4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes e material de partida

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste projeto, em sua maioria, foram de alto grau de pureza analítica. A característica dos reagentes utilizados foi sumarizada na Tabela 1.

Tabela 1: Característica dos reagentes utilizados

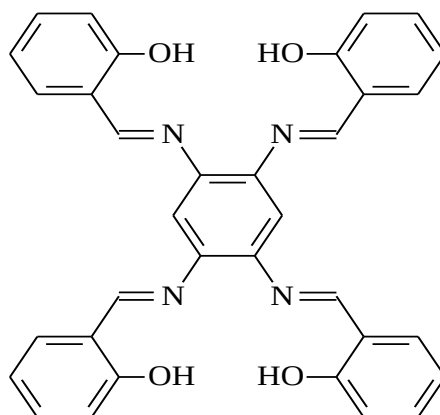
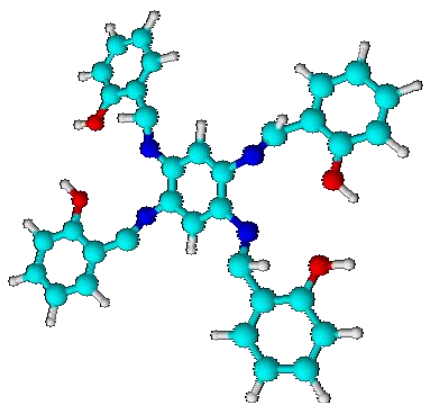
	Nome	Marca	Massa Molar (g/mol)
1	Salicilaldeído	Sigma-Aldrich	122,12
2	Tetracloridrato 1,2,4,5-tetraaminobenzoato	Sigma-Aldrich	282,02
3	Metanol	Sigma-Aldrich	32,04
4	Tetrahidrofurano anidro	Synth	72,11
5	Clorofórmio	Synth	119,38
6	Ácido clorídrico	Synth	36,46
7	Hidróxido de sódio	Vetec	40,00
8	Brometo de Potássio	Sigma-Aldrich	167,00
9	<i>N</i> -dibutilftalato	Sigma-Aldrich	278,34
10	Poli(cloreto de vinila)	Sigma-Aldrich	Alto peso molecular
11	Tris(hidroximetil)aminometano	Sigma-Aldrich	121,14
12	Nitrato de lítio	Vetec	68,94
13	Nitrato de níquel hexahidratado	Sigma-Aldrich	290,79
14	Nitrato de prata	Vetec	169,87
15	Nitrato de zinco hexahidratado	Synth	267,49
16	Nitrato de manganês tetrahidratado	Sigma-Aldrich	251,01
17	Nitrato de chumbo	Sigma-Aldrich	331,21
18	Nitrato de cromo nonahidratado	Sigma-Aldrich	400,15
19	Nitrato de cobre	Sigma-Aldrich	241,60
20	Nitrato de cádmio tetrahidratado	Sigma-Aldrich	308,48
21	Nitrato de magnésio hexahidratado	Cinética	256,41
22	Nitrato de estrôncio	Sigma-Aldrich	211,63
23	Nitrato de alumínio nonahidratado	Micro Bioquímica	375,13
24	Nitrato de cobalto hexahidratado	Sigma-Aldrich	291,03
25	Nitrato de bário	Sigma-Aldrich	261,34
26	Nitrato de ferro (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	179,85
27	Nitrato de sódio anidro	Sigma-Aldrich	84,99
28	Nitrato de potássio	Sigma-Aldrich	101,10
29	Ácido etilenodiamino tetra-acético	Sigma-Aldrich	292,24

Fonte: Autoria própria

4.2 Síntese do ligante *N,N',N'',N'''*-(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo)tetrafenol (BTF)

O ligante BTF, cuja estrutura é apresentada na Figura 6, foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura [58].

Figura 6: Representação estrutural do ligante BTF: Estrutura em 3D do ligante *N, N', N'', N'''*-(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo) tetrafenol (BTF). Ciano: Carbono; Azul: Nitrogênio, Vermelho: Oxigênio, Branco: Hidrogênio.



Fonte: Autoria própria. Representação estrutural desenvolvida com o auxílio do software ChemSketch (ACDLabs Freeware 2015).

De acordo com o procedimento, inicialmente foi realizada a desprotonação de 1,0 g (3,5 mmol) de tetracloridrato de 1,2,4,5-tetraaminobenzoato pela adição de 100,0 mL de uma solução de metóxido de sódio (14,0 mmol) em metanol, com aquecimento e agitação e sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, foi adicionado 1,47 mL (14,0 mmol) de salicilaldeído gota-a-gota. A mistura resultante foi mantida em refluxo e aquecimento (60 °C) por 10 horas, que após foi filtrada e lavada com metanol gelado e recristalizado em clorofórmio.

4.3. Caracterização físico-química do ligante BTF

Após síntese, a confirmação da estrutura obtida para o ligante BTF foi realizada através da Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). A caracterização luminescente do ligante foi realizada por meio da Espectroscopia de emissão.

A caracterização por UV-Vis foi realizada em um Espectrofotômetro UV-Visível (PerkinElmer, modelo Lambda 25), utilizando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos para solução do ligante preparada em tetrahidrofurano anidro (THF), na concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do BTF, o intervalo de análise espectral utilizado foi de 250 a 900 nm.

A caracterização do ligante por FT-IR foi realizada em um Espectrofotômetro com Transformada de Fourier (Shimadzu, IRAffinity-1) utilizando um intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 *scans*. A pastilha contendo o ligante BTF, foi preparada com a diluição do BTF_(s) em KBr_(s) na proporção de 1:1000 (Amostra:KBr). As medidas de luminescência foram realizadas em um Espectrofluorímetro (PerkinElmer LS55) equipado com lâmpada de xenônio pulsante de 9,9 watt de potência e detecção via fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda escala e sincronicidade, utilizando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. O espectro foi obtido para solução de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante em temperatura ambiente, sendo os parâmetros de excitação, fenda de excitação e de emissão e filtro de interrupção ajustados experimentalmente.

4.4. Caracterização espectrofotométrica do ligante BTF frente a íons metálicos de interesse analítico

Esta caracterização consistiu na avaliação do ligante BTF como um quimiossensor em solução, em que para esta finalidade o BTF atua como uma sonda. Através de medidas de Espectroscopia UV-Vis a interação do receptor frente a diferentes íons metálicos foi avaliada. Assim, preparou-se 50,0 mL de uma solução aquosa contendo 0,01 mol L^{-1} de tampão tris(hidroximetil)aminometano contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante BTF dissolvido em metanol (0,1% v/v) [21]. Prepararam-se também soluções aquosas de diferentes íons metálicos na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sendo eles: Cu^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{3+} ; Zn^{2+} , Ag^{+} ; Mn^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Na^{+} ; Ba^{2+} , Cr^{3+} ; Al^{3+} ; Cd^{2+} ; Li^{+} e Sr^{2+} . Após o preparo das soluções adicionou-se em pequenos tubos de ensaio cerca de 3,0 mL da solução de TRIS contendo o BTF e cerca de 666,0 μL das soluções de diferentes cátions, garantindo a proporção de 2:1 (mol/mol) do metal:ligante. Considerando que os dois centros coordenantes do ligante BTF foram ocupados pelos cátions metálicos, consistindo em um complexo binuclear ou bicoordenado, contendo dois equivalentes do cátion metálico para um do ligante, 2:1 (metal:ligante).

4.5. Síntese e estudo da composição das membranas poliméricas de PVC

As membranas poliméricas de PVC foram sintetizadas de acordo com o procedimento descrito na literatura [38]. Este é um procedimento geral que descreve a preparação de membranas poliméricas em que se utiliza 33 % (m/m) do poli(cloreto de vinila) (PVC) e 66 % (m/m) do plastificante *N*-dibutilftalato (DBF) e 1 % (m/m) do material sensório (ligante BTF).

A partir deste procedimento geral, realizou-se um estudo da composição da membrana de PVC contendo o material sensório (ligante BTF) em que se variou a concentração do ligante que foi incorporado na membrana. Foram preparadas soluções do ligante em tetrahidrofurano anidro (THF) nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade de PVC e do plastificante DBF foi mantida fixa em 34% e 66%, respectivamente e cada membrana preparada tinha como massa total 0,3 g. Após, as massas do PVC e DBF foram dissolvidas em de 5,0 mL de solução do ligante em THF. A mistura foi mantida sob agitação até completa homogeneização. Em seguida, pelo método *casting* [59], acondicionou-se a mistura a uma placa de Petri (diâmetro de 40,0 mm) e esta foi colocada no dessecador, em temperatura ambiente, até completa evaporação do THF.

Após, as membranas foram cortadas e acondicionadas em uma das extremidades de pequenos suportes de tubos de PVC (diâmetro de 20,0 mm e 1,0 cm de altura), constituindo o suporte de membrana. De modo a se ter um parâmetro de referência, preparou-se uma membrana contendo apenas o PVC e o DBF, sem a incorporação do material sensório, constituindo assim a membrana de referência e o procedimento de síntese foi similar ao descrito anteriormente, com massa total da membrana de 0,3 g e as proporções de PVC e DBF eram de 34% e 66% (m/m), respectivamente.

Para todos os estudos descritos na seção de resultados, as membranas utilizadas foram sintetizadas pelo método *casting*. No entanto, apenas para a caracterização morfológica das membranas é que fez-se uso de outra técnica de preparo para comparar os métodos de síntese da membrana. O outro método utilizado para a síntese das membranas foi o *spin-coating* que consistiu na deposição da mistura reacional, descrita acima, em um substrato de quartzo (área $2,0 \text{ cm}^2$) com rotação de 1000 rpm, tempo de deposição de um minuto e alíquota da mistura reacional adicionada de 1,0 mL. Fez-se uso de um equipamento compacto de Spin-Coater, (modelo VTC 100A, MTI Corporation), acoplado a uma bomba de vácuo. Essa técnica foi utilizada para o preparo uniforme da uma membrana com espessura menor que a obtida pela técnica de *casting* a fim de se obter maior dispersão e homogeneidade do filme polimérico obtido.

4.6. Caracterização das membranas poliméricas contendo ligante BTF

Inicialmente, as membranas de referência (contendo apenas o PVC e o plastificante DBF) e as membranas contendo o ligante BTF foram caracterizadas por meio da Espectroscopia de luminescência (emissão) e por duas técnicas de microscopia, sendo elas: Microscopia Confocal de Luminescência (Nikon eclipse ti) no modo reflexão (MCR), com

comprimento de onda de excitação de 561 nm e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante, com a metalização em ouro (*sputtering*) das amostras analisadas.

A espessura da membrana sintetizada (método *casting*) foi determinada por meio de um Micrômetro Digital (Mitutoyo 0.25 mm). A técnica espectroscópica foi utilizada para a caracterização das membranas de PVC com a confirmação da presença do ligante BTF nas membranas, tendo como comparação os espectros obtidos para o BTF em solução. A técnica de microscopia foi utilizada para a caracterização da morfologia da membrana sintetizada, em que foi observada a homogeneidade da membrana e a dispersão do ligante BTF em toda a matriz polimérica.

4.7. Estudo da influência do pH

Neste estudo verificou-se qual a influência do pH do meio sobre o sinal de luminescente do ligante BTF quando incorporado à membrana polimérica de PVC. Esse estudo foi realizado com adaptações dos procedimentos relatados na literatura [26, 60, 61]. Desta forma, foram sintetizadas 6 membranas contendo o material sensório e estas membranas foram imersas em soluções tampão tris(hidroximetil)aminometano 0,1 mol L⁻¹ nos diferentes valores de pH: 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11, ajustados com o pHmetro da Metrohm (Unitrode, modelo 781). Por meio da Espectroscopia de emissão, obtiveram-se os espectros para as membranas antes e após a imersão em cada solução. O tempo de imersão das membranas em cada solução foi fixado em 5 minutos.

4.8. Interação do ligante BTF incorporado à membrana de PVC frente a diferentes cátions metálicos com interesse analítico

Após a definição dos parâmetros de composição da membrana de PVC, avaliaram-se as modificações fotofísicas do polímero contendo o ligante em relação à adição de diversos metais tóxicos e não tóxicos. Assim, realizaram-se os ensaios de Espectroscopia de emissão em que se fez uso de soluções tamponadas, pH 6, nas concentrações de 1,0 x 10⁻⁵, 2,0 x 10⁻⁵, 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de nitratos dos cátions: Al³⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Li⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺ e Zn²⁺. Para cada solução utilizou-se um optodo diferente em que a concentração do ligante BTF foi de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. O tempo de imersão em cada ensaio foi fixado em 5 minutos e os parâmetros físicos foram ajustados experimentalmente.

4.9. Estudo da reversibilidade do quimiossensor

Neste estudo foi determinada a sensibilidade de detecção do optodo frente às espécies de interesse em que se preparou solução dos cátions que apresentaram maior interação com o ligante BTF quando incorporado à membrana de PVC. Assim foi sintetizada uma membrana contendo o BTF para cada ensaio, em que inicialmente obteve-se o espectro de emissão desta antes e depois da imersão na solução tampão TRIS em pH 6 contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de cobre (II). Após o tempo de 5 minutos de imersão, foi realizada medida da intensidade relativa de emissão para esta membrana.

A reversibilidade do quimiossensor consistiu na imersão do optodo na solução do cátion de interesse e após a análise espectroscópica, esta mesma membrana foi imersa em uma solução de ácido etilenodiaminotetraacético sal dissódico (EDTA) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (pH 10, Y^{4-} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$)[62]. Com este procedimento, verificou-se como variou a intensidade relativa de emissão do ligante na membrana antes e após a interação com o cátion; e se esta intensidade inicial (I_0) foi restabelecida pela ação do EDTA na retirada do cátion metálico nos centros coordenantes do ligante BTF. Os parâmetros de excitação, fenda de excitação e de emissão e filtro de interrupção foram ajustados experimentalmente. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

4.10. Estudo do tempo de resposta do optodo

O tempo de resposta do optodo foi realizado para o cátion metálico em que o ligante BTF apresentou maior interação (sinal óptico mais significativo)[26, 63]. Neste procedimento se determinou qual o menor tempo de imersão necessário para que o optodo apresentasse um sinal óptico relacionado à interação do ligante BTF contido na membrana frente ao Cu^{2+} . Este estudo ocorreu concomitantemente aos demais, haja vista que o tempo de 5 minutos fixados nos estudos descritos anteriormente, consistiu no resultado deste estudo. Desta forma, utilizou-se uma membrana e fez-se a imersão desta em uma solução de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão TRIS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do Cu^{2+} . O tempo de imersão estudado variou 5 minutos, seguido de 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.

4.11. Estudo de interferentes

Para este estudo foram sintetizadas 7 membranas contendo o ligante BTF de modo que cada membrana foi utilizada para verificar a influência de diferentes cátions metálicos frente ao cátion que o ligante BTF apresentou melhor interação (cobre). Assim foram preparadas soluções aquosas na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos cátions: Ag^+ , Co^{2+} ,

Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} [64]. Cada membrana foi condicionada a um pH 6,0 conforme estudo descrito na seção 4.7. A imersão na solução tampão pH 6, década cátion foi durante o tempo de 5 minutos e em seguida essas membranas foram imersas nas soluções dos cátions contendo 2 equivalentes de Cu^{2+} e 2 equivalentes dos demais cátions que poderiam atuar como interferentes. Essa proporção, de 2 equivalentes de cada cátion em relação a quantidade de matéria do ligante BTF na membrana foi proposta de modo a garantir a interação de cada cátion com os dois centros coordenantes do ligante, 2:1 (metal:ligante). A imersão de cada membrana nas soluções de análise foi realizada durante o tempo de 5 minutos e após foram realizadas as medidas de intensidade relativa de emissão.

Adicionalmente a este estudo com o ligante BTF imobilizado em membrana, avaliou-se também a influência dos cátions já mencionados frente à interação do ligante BTF com os íons Cu^{2+} em solução. Foi preparada uma solução do ligante em THF na concentração de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, retirou-se uma alíquota de $4,0 \times 10^{-3} \text{ L}$ ($4,0 \times 10^{-2} \text{ nmol}$) e adicionou-a em uma cubeta de quartzo. A essa alíquota do ligante foram adicionados $80 \text{ }\mu\text{L}$ ($8,0 \times 10^{-11} \text{ nmol}$) da solução aquosa de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do cátion e fez-se a leitura da intensidade relativa de emissão do BTF. Em seguida, adicionou-se $80 \text{ }\mu\text{L}$ ($8,0 \times 10^{-11} \text{ nmol}$) de uma solução aquosa de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ dos diferentes cátions interferentes e fez-se novamente a leitura no Espectrofluorímetro. As leituras foram realizadas após 1 minuto de reação.

4.12. Avaliação analítica do ligante BTF como quimiossensor

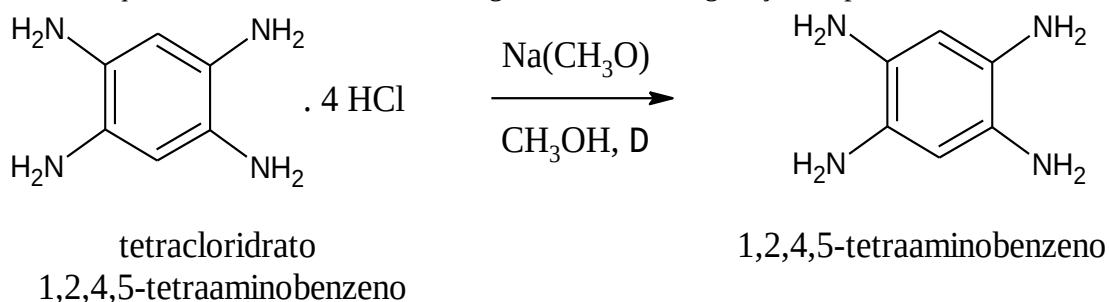
De modo a evidenciar a sensibilidade do ligante BTF como um quimiossensor, inicialmente foi investigado a interação deste em solução com os íons Cu^{2+} . Assim preparou-se $25,0 \text{ mL}$ de uma solução de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,5 \times 10^{-1} \text{ nmol}$) do ligante em THF e preparou-se uma solução aquosa do cátion metálico de interesse na concentração $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, verificou-se qual a influência na intensidade relativa de emissão do ligante BTF frente a sucessivas adições de alíquotas de $50 \text{ }\mu\text{L}$ ($5,0 \times 10^{-4} \text{ nmol}$) do cátion metálico [65]. Assim foi possível estabelecer uma curva de analítica para o quimiossensor e por meio dos valores do recíproco da concentração do cátion metálico pela intensidade relativa de emissão do ligante BTF estabelecer o parâmetro de limite de detecção (LD).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e caracterização do ligante N,N',N'',N''' -(1,2,4,5-benzenotetraailtetranitrilo)tetrafenol (BTF)

A síntese do ligante BTF foi realizada de acordo com procedimento descrito na literatura [58] em que se obteve um sólido de coloração laranja, com rendimento de 72% de síntese. A reação de obtenção do BTF procedeu em duas etapas principais, em que a primeira consistiu na desalogenação do reagente precursor tetracloridrato de 1,2,4,5-tetraaminobenzeno por meio da reação deste com metóxido de sódio e resultou no produto correspondente “amina” conforme apresentado no esquema da Figura 7.

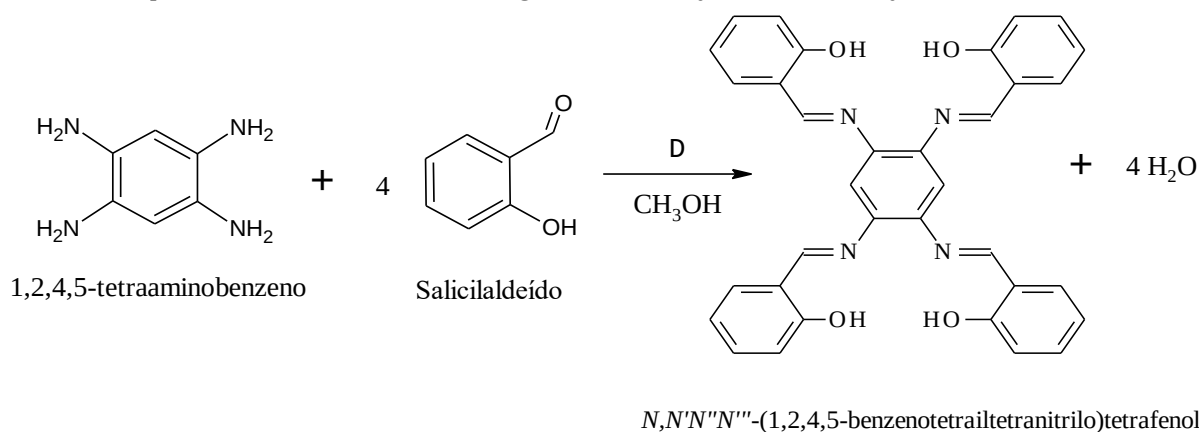
Figura 7: Esquema reacional da síntese do ligante BTF: desalogenação do precursor: amina



Fonte: Autoria própria.

Em seguida, fez-se a adição de 4 equivalentes do precursor salicilaldeído ao 1,2,4,5-tetraaminobenzeno desalogenado, como ilustrado na Figura 8. A reação consistiu na condensação entre um grupo funcional amina e um aldeído, cujo produto consiste em uma Base de *Schiff* do tipo N_4O_4 contendo 4 grupos imina ($C=N$) e dois centros coordenantes.

Figura 8: Esquema reacional da síntese do ligante BTF: reação de condensação.



Fonte: Autoria própria.

Após a síntese, realizou-se a caracterização do produto obtido através da Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta (UV-Vis) e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com a Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia de emissão. O espectro de UV-Vis para o ligante BTF foi obtido utilizando uma solução de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do BTF no solvente tetrahidrofurano anidro (THF). No espectro apresentado na Figura 9, observam-se três bandas de absorção no intervalo de comprimento de onda entre 330 a 382 nm, atribuídas às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 9: Espectro de UV-Vis para a solução do ligante BTF $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em THF.

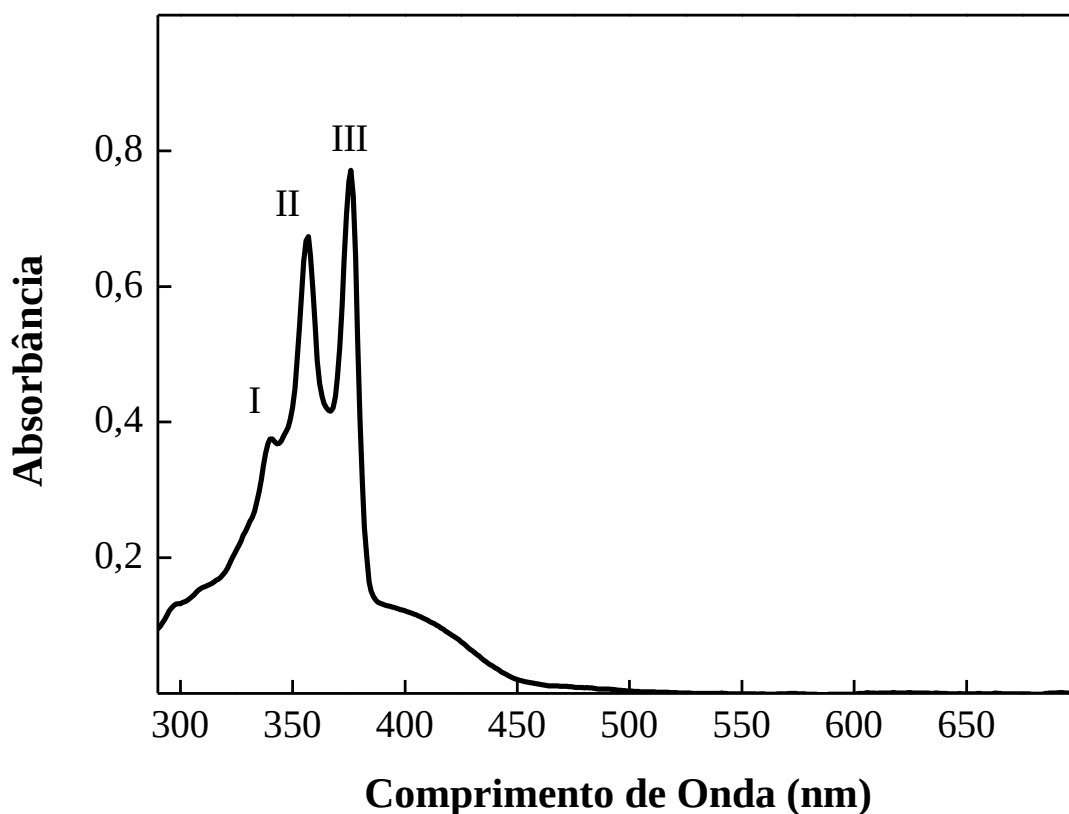


Tabela 2: Atribuições bandas do espectro de UV-Vis para a solução do ligante BTF a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em THF.

Banda	Transição	λ (nm)
I	$\pi \rightarrow \pi^*$	339
II	$\pi \rightarrow \pi^*$	356
III	$n \rightarrow \pi^*$	375

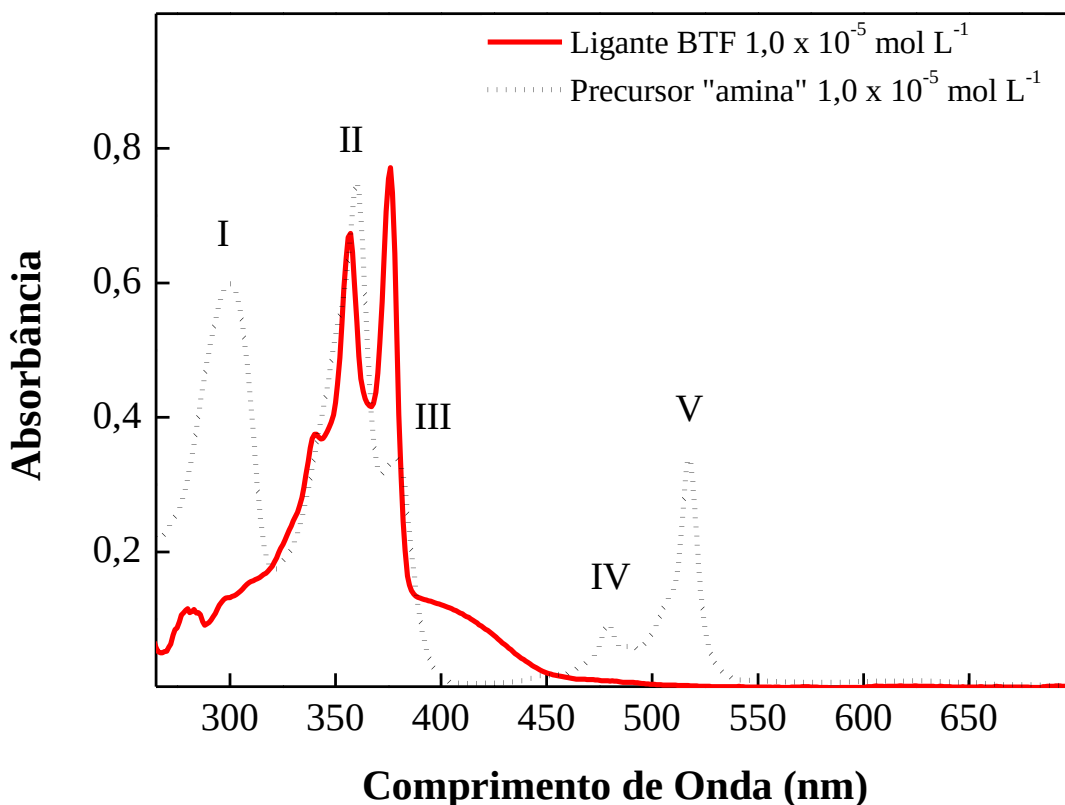
Fonte: Autoria própria

As atribuições de cada banda de absorção estão apresentadas na Tabela 2, em que a banda I observada em 339 nm é atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, dos elétrons provenientes de

um orbital π para um orbital molecular π^* característico de sistemas π -conjugado dos anéis aromáticos [66, 67]. A banda II (356 nm) é atribuída às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N) para um orbital antiligante do anel aromático [68, 69]. A banda III (375 nm), de mais alta intensidade de absorbância, é atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ de um elétron do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo cromóforo, característico das Bases de *Schiff*, para um orbital antiligante do grupo imina [67, 70].

Realizaram-se também as medidas de absorbância para o material de partida da síntese do ligante BTF para confirmar que a estrutura do ligante em questão foi obtida. A Figura 10 apresenta os espectros de absorbância obtidos tanto para o ligante como para o material de partida tetracloridrato de 1,2,4,5-tetraaminobenzeno (amina). De acordo com a Figura 8, esta unidade é que sofre condensação para a formação da ligação imina, que caracteriza a base de *Schiff*.

Figura 10: Espectro de UV-Vis para a solução na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em THF do ligante BTF (linha preta) e da solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em THF do precursor tetracloridrato de 1,2,4,5-tetraaminobenzeno (linha azul).

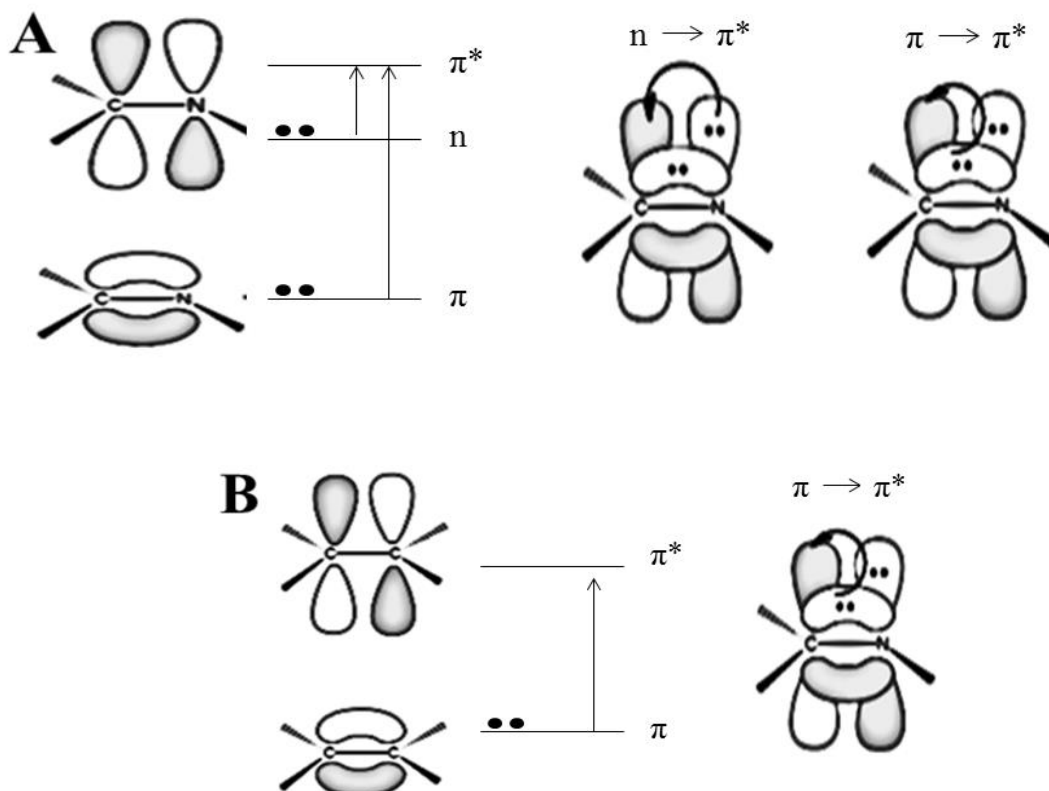


Foi possível observar um deslocamento das bandas atribuídas às transições do tetracloridrato 1,2,4,5-tetraaminobenzeno (banda indicada por I e II) e o desaparecimento de

duas transições na região do visível (IV e V) que para o ligante BTF essas bandas não são mais observadas. Também é possível observar que para o material de partida a banda atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$, em 375 nm é menos intensa, devido à protonação do nitrogênio do grupo amina. Com a reação de condensação, esse nitrogênio estabelece uma ligação π com o carbono da unidade do salicilaldeído (Figura 8), formando a ligação imina. Essa ligação tem absorção de alta intensidade, devido à transição $n \rightarrow \pi^*$, observada para o ligante BTF, produto da síntese.

Para melhor compreensão das transições eletrônicas observados no espectro, na Figura 11 se tem a representação esquemática das transições eletrônicas do tipo A: transição eletrônica de um elétron do par isolado do nitrogênio presente no grupo cromóforo (C=N) para um orbital antiligante da imina ($n \rightarrow \pi^*$), transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do grupo C=N para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$) e B: transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do sistema π -conjugado para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$).

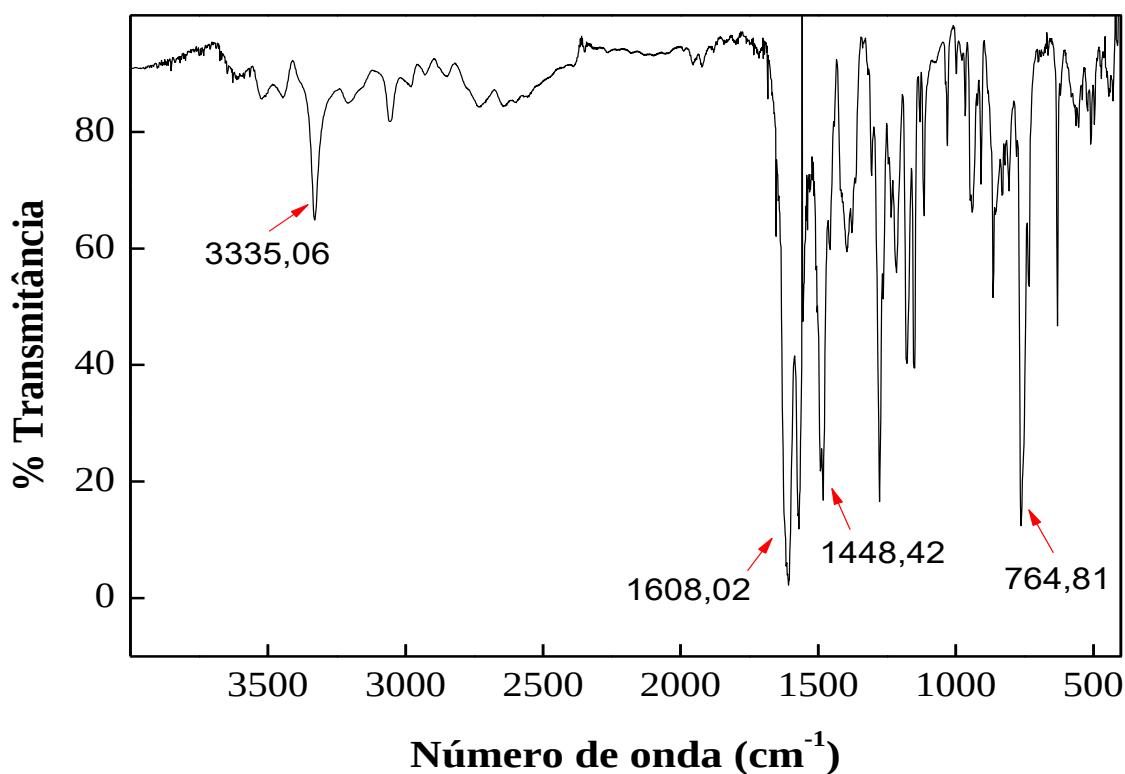
Figura 11: Esquema ilustrativo dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas do grupo (A) C=N e (B) da ligação C=C (do anel aromático fenólico). Adaptado de [71].



Para o grupo cromóforo do ligante BTF, as transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ requerem menor energia (conforme a relação: $E = hc/\lambda$) e, portanto, são observadas em comprimentos de onda maiores, em 375 nm. A presença dessa banda em 375 nm referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo C=N confirma que o grupo imina foi formado com o procedimento de síntese realizado, indicando que a estrutura do BTF proposta foi obtida.

De modo a corroborar o indicio de que o ligante BTF foi obtido, a Figura 12 apresenta o espectro de FT-IR obtido para a pastilha de BTF:KBr (proporção 1:1000), no intervalo espectral de análise na região do infravermelho médio, de 400 a 4000 cm^{-1} .

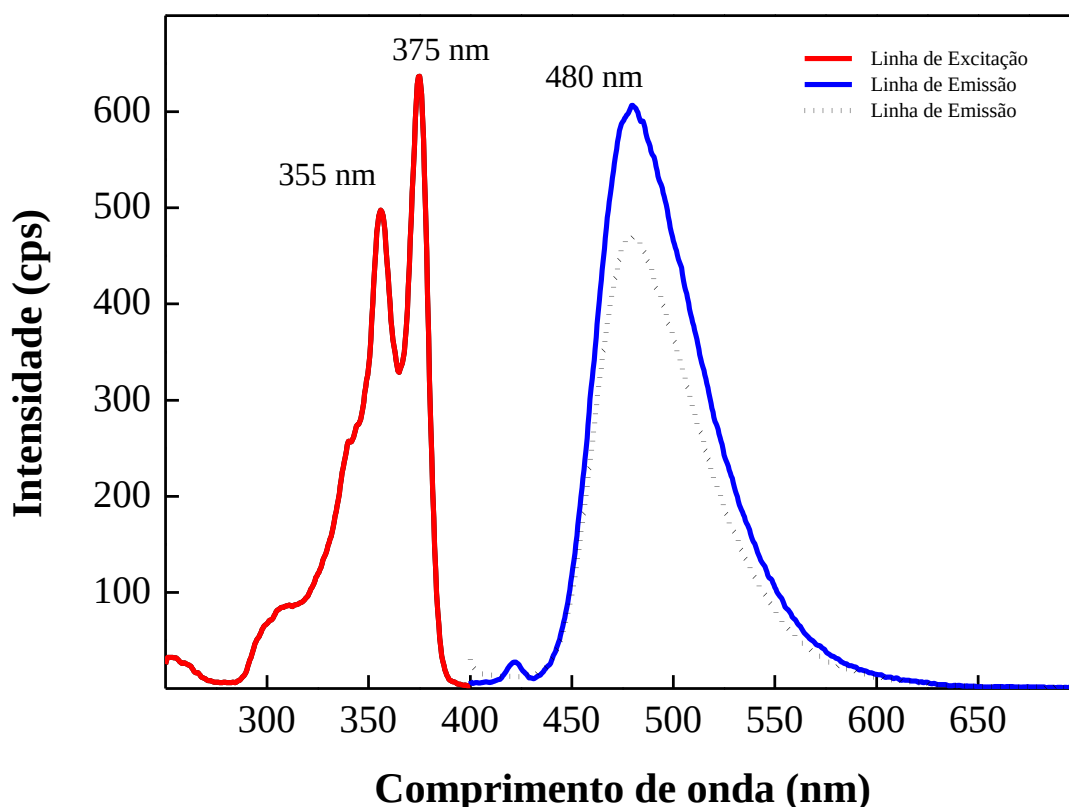
Figura 12: Espectro de FT-IR para a pastilha de BTF:KBr (proporção 1:1000), no intervalo espectral de análise de 400 a 4000 cm^{-1} .



Neste espectro, foi possível identificar os principais modos vibracionais correspondentes às bases de *Schiff*, o que mais uma vez confirma que a estrutura do ligante sintetizado foi obtida. O estiramento da ligação C=N do grupo imina foi observado em 1608 cm^{-1} [69, 70] e o estiramento do grupo $\text{OH}_{\text{fenólico}}$, esperado em 3100-3800 cm^{-1} , foi observado em 3335 cm^{-1} [70]. Também puderam ser atribuídas as bandas aos estiramentos das ligações $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$ e $\nu\text{C-H}$ aos números de onda, 1448,42 e 764,81, respectivamente [18, 72].

Realizou-se, também, a caracterização do ligante BTF através da Espectroscopia de emissão. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos para soluções na concentração de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em THF e são apresentados na Figura 13.

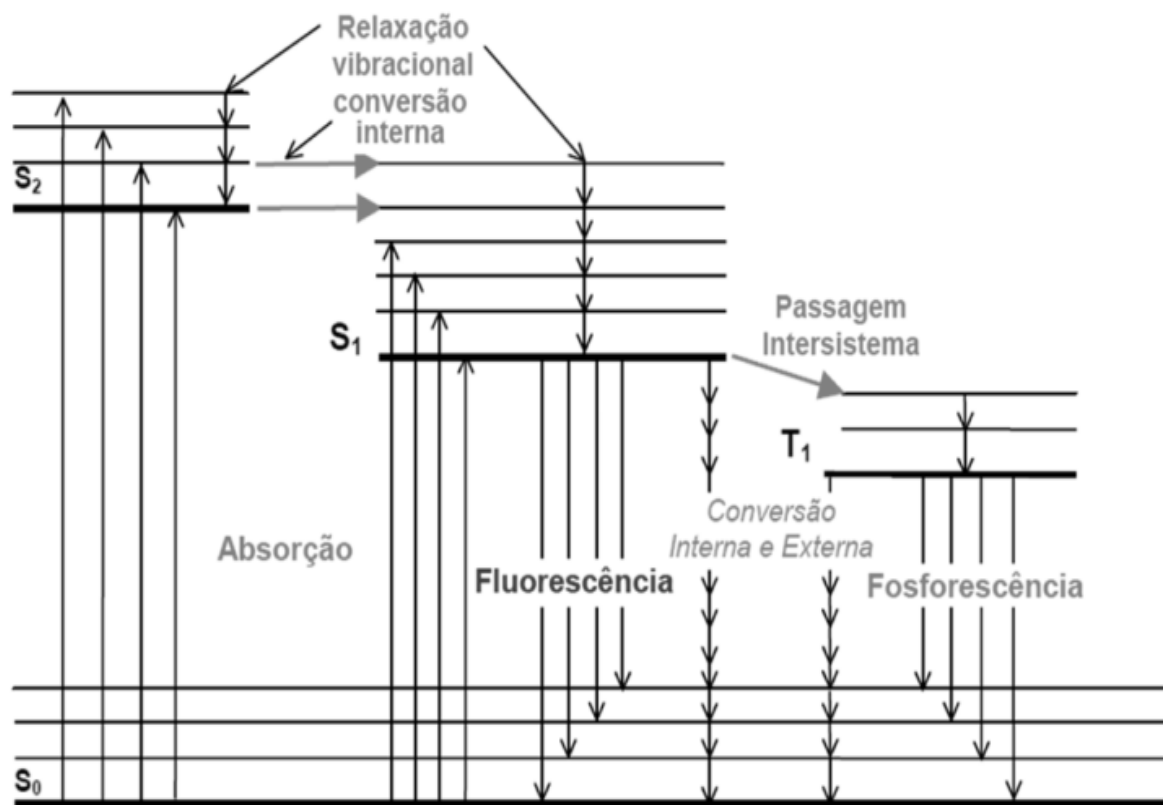
Figura 13: Espectro de luminescência para a solução do BTF $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em solvente de THF. Espectro de excitação no intervalo de 250 nm a 400 nm (linha vermelha); espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 355 nm (linha pontilhada preta) e espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 375 nm (linha azul). Fenda de emissão e excitação 5,0 nm com filtro em 290 nm para a excitação e 430 nm para a emissão.



No espectro de excitação foram observadas duas bandas bem definidas e de alta intensidade, cujos máximos foram utilizados para gerar os espectros de emissão. Nos dois espectros de emissão é observada apenas uma banda de emissão, com comprimento de onda máximo em 480 nm. O que caracteriza um processo de luminescência do tipo fluorescente com deslocamento *Stokes*, em que o $\lambda_{\text{emissão}} > \lambda_{\text{absorção}}$ (105 nm).

A Figura 14 que apresenta o Diagrama de Energia de *Jablonski* que melhor elucida a discussão dos processos de excitação e emissão observados.

Figura 14: Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema luminescente de Jablonski. Adaptado de [73].



Por meio do diagrama, é possível observar que a energia absorvida pela molécula é emitida por processos radiativos que resultam em emissão de fóton em comprimentos de onda maiores que o de excitação e por conversões internas (processos não radiativos) que são independentes do comprimento de onda de excitação.

Em geral, a excitação, em compostos que apresentem duplas ligações conjugadas, como o ligante BTF, consiste na promoção de um elétron do orbital π (ligante) para π^* (antiligante), com mais facilidade por esses elétrons estarem mais livres que nas ligações σ , resultando na luminescência deste composto.

Desta forma, o ligante BTF apresenta uma intensidade relativa de emissão, uma vez que a luminescência de um composto depende intrinsecamente da sua estrutura por ser um fenômeno associado ao sistema eletrônico deste e a banda de emissão observada na Figura 13, é atribuída aos processos de relaxação vibracional.

Com isso as substâncias que possuem estruturas rígidas com duplas ligações conjugadas, como os anéis aromáticos, apresentam uma maior intensidade relativa de luminescência em relação às estruturas alifáticas. E, para as moléculas que apresentam um grupo substituinte doador de elétrons ligado ao anel (OH, NH₂), em que os elétrons não

doadores participam das estruturas ressonantes, é observada uma maior intensidade de fluorescência [73, 74].

5.2. Caracterização Espectrofotométrica do ligante BTF frente a íons metálicos de interesse analítico

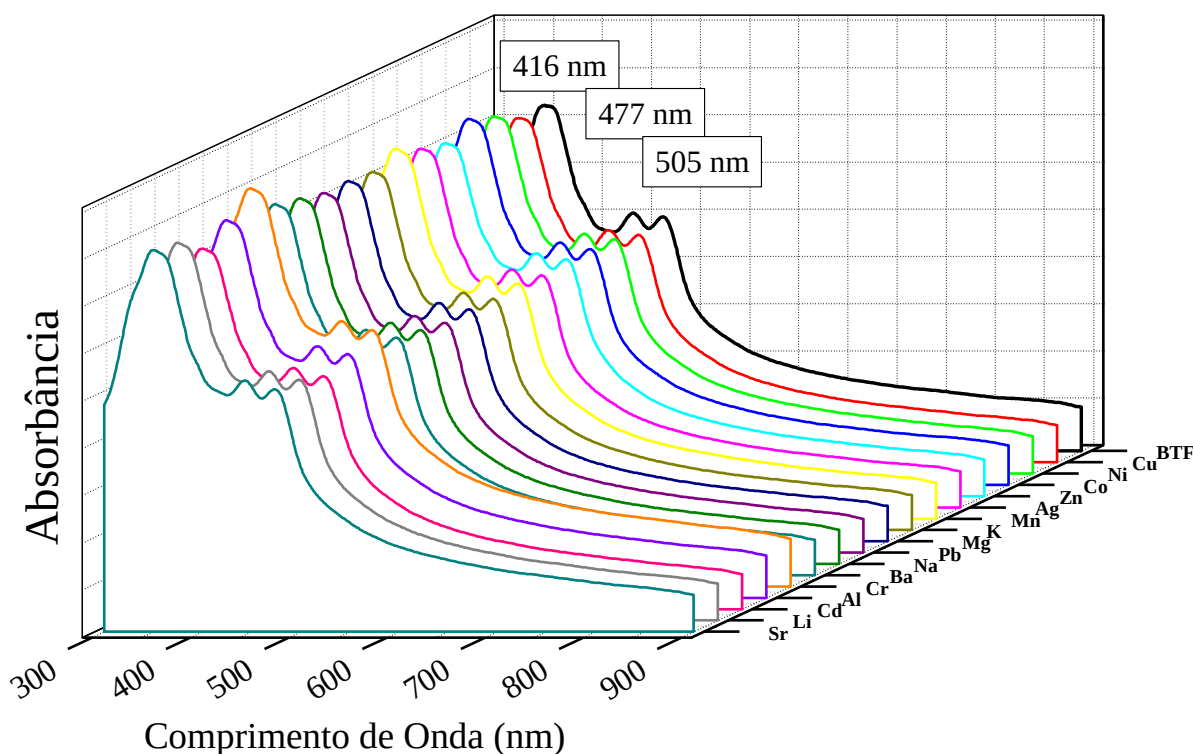
Avaliou-se, com esta caracterização, a interação do ligante BTF em solução frente a diversos íons metálicos, entre os quais alguns são classificados como potencialmente tóxicos e outros com menor risco de toxicidade tanto ambiental quanto humana, mas todos com interesse analítico.

Alguns autores apresentam estudos semelhantes de modo a evidenciar para quais íons o material sensório estudado tem melhor interação. Como nos estudos apresentados por Naskar e colaboradores [62] em que os autores relatam o estudo por meio da técnica de UV-Vis com diferentes cátions metálicos e que obteve como resultado para o material sensório em estudo, um sinal óptico de destaque para a interação com os íons Cu^{2+} . Sendo este o cátion que prosseguiu com os estudos para o desenvolvimento do sensor colorimétrico do tipo *on-off*.

Hossain e colaboradores [52] também relatam estudos com base de *Schiff* como material sensório em que inicialmente realizam estudo espectrofotométrico com diferentes cátions metálicos para verificar para qual íon o sinal óptico será destaque dos demais. Hossain observou que a base de *Schiff* em estudo apresenta resposta diferenciada para íons Al^{3+} . Essa resposta óptica inicialmente pode ser a observação nos espectros de UV-Vis em que há um descolamento de bandas de transferência de carga (metal para o ligante ou ligante para o metal), incremento ou diminuição de intensidade relativa de absorbância do material sensório.

Desta forma, os mesmos estudos para o ligante BTF foram realizados e a Figura 15 apresenta a resposta espectroscópica do ligante BTF frente aos cátions metálicos: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Li^+ e Sr^{2+} .

Figura 15: Espectro de UV-Vis para a solução tampão TRIS (pH = 7) contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante BTF livre (linha preta) antes e após a adição de diferentes cátions metálicos em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

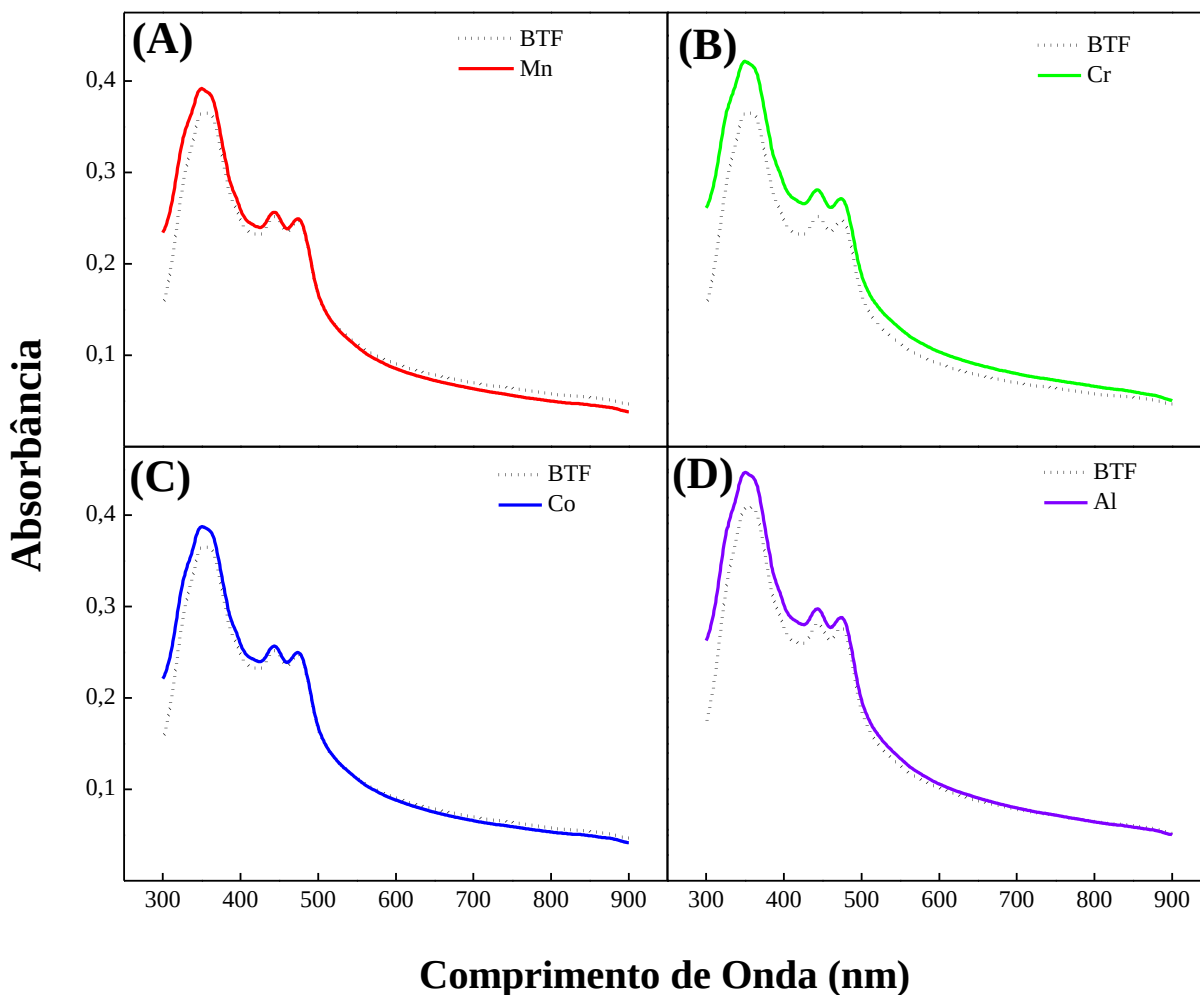


Ao comparar os espectros de UV-Vis para o ligante, apresentado na Figura 9 e o espectro apresentado na Figura 15, observa-se um deslocamento nas bandas atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do ligante BTF. Em 335 nm, 356 nm e 375 nm para comprimentos de ondas maiores, sendo 416 nm, 477 nm e 505 nm, respectivamente. Esses deslocamentos são oriundos da mudança do solvente utilizado em cada análise, isso porque para a caracterização inicial do BTF fez-se uso do THF que foi o solvente que o ligante apresentou melhor solubilidade e para o estudo em questão fez-se uso de uma mistura de solventes metanol e água em tampão TRIS, pH 7.

Analisando os espectros de absorbância, verifica-se que o ligante BTF apresenta interação com todos os cátions metálicos. Entretanto foi observado que os sinais de bandas de absorção foram mais intensos para os cátions metálicos de Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} em relação ao ligante livre.

A Figura 16 apresenta os espectros de UV-Vis para o ligante BTF na presença dos cátions metálicos de cobalto(II), manganês(II), crômio(III) e alumínio(III).

Figura 16: Espectros de UV-Vis para a solução de TRIS, pH 7, contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante BTF livre (linha preta) antes e após (linha vermelha) a adição da solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos cátions metálicos: A) Mn^{2+} , B) Cr^{3+} , C) Co^{2+} e D) Al^{3+} .



O ligante BTF por ser da classe das bases de *Schiff* apresenta a mesma característica desses compostos que consiste na coordenação a diferentes tipos de cátions metálicos (diferente tamanho de raio iônico e estado de oxidação), conforme relatado por Borisova e colaboradores [42] em que se espera uma interação dos ligantes do tipo base de *Schiff* com cátions metálicos evidenciada por mudança do espectro de absorção, podendo ser um incremento ou decréscimo de intensidade de absorção ou um deslocamento do comprimento de onda das bandas de transição atribuídas ao ligante quando livre [44, 49, 75].

Udhayakumari e colaboradores [23] em um de seus trabalhos que reporta a interação de uma base de *Schiff* com um centro coordenante por meio da espectroscopia de UV-Vis em diferentes cátions metálicos em solução. Esses pesquisadores observaram as mudanças nas bandas de absorção do sensor em estudo com a adição de alíquotas de diferentes íons metálicos, como Fe^{3+} , Hg^{2+} e Cr^{3+} , por exemplo.

Também é reportada por Arvand e colaboradores [76] a alteração nos espectros de absorção de um sensor do tipo base de *Schiff* frente a adições de diferentes cátions metálicos. Arvand apresenta em um dos seus trabalhos o deslocamento de bandas atribuídas material sensório em estudo frente a adições de cátions metálicos em solução como, por exemplo, Cu^{2+} . Posteriormente, este material sensório foi imobilizado em membranas de PVC para o desenvolvimento de um optodo, semelhante aos estudos apresentados neste trabalho com o ligante BTF. Com isso verifica-se a que o estudo do ligante BTF tanto em solução (atuando como sonda) como imobilizado em uma fase sólida (optodo de membrana), se faz importante. Nesses estudos em que se avalia a interação do BTF frente aos diferentes cátions metálicos com interesse analítico e para o ligante BTF não foi observada nenhuma alteração de destaque no espectro de absorção deste, como esperado com base na literatura.

Assim devem-se levar em consideração outros parâmetros que justificam o estudo desta interação do ligante BTF por meio das demais técnicas experimentais como imobilização do referido ligante em membranas poliméricas de PVC e o estudo da interação do BTF imobilizado por meio da técnica de Espectroscopia de Luminescência que consiste em uma técnica mais sensível em relação à interação do ligante BTF frente cada cátion metálico, uma vez que esse ligante apresenta alta intensidade relativa de emissão conforme apresentado na Figura 13.

5.3. Síntese e caracterização das membranas poliméricas contendo ligante BTF

As membranas poliméricas contendo o material sensório, ligante BTF, foram sintetizadas com adaptações do procedimento geral descrito na literatura, pelo método *casting* [38]. Nesse procedimento, as proporções de síntese das membranas poliméricas são em relação a massa da membrana sintetizada e porcentagem em massa das quantidades do PVC, do plastificante e do material sensório.

No entanto, as adaptações realizadas para a síntese das membranas neste trabalho, foram na porcentagem do material sensório que ficou em uma faixa abaixo do 1% (m/m). Isso devido à característica do ligante BTF de ser de uma coloração muito intensa resultando em membranas opacas e de coloração escura. Com isso, foram preparadas diferentes soluções do ligante BTF variando as concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em THF, sendo que desta solução foram utilizados 5,0 mL para o preparo de cada membrana polimérica, mantendo-se fixas as porcentagens de PVC e do DBF. As proporções utilizadas para a síntese das membranas contendo o BTF estão resumidas na Tabela 3, em que a massa total da membrana sintetizada foi de 0,3 g.

Tabela 3: Composição das membranas poliméricas contendo o BTF

Membrana	% (^m / _m)	% (^m / _m)	BTF	Observação
1	34	66	$5,0 \times 10^{-5}$	Escura/opaca
2	34	66	$5,0 \times 10^{-6}$	Escura/opaca
3	34	66	$5,0 \times 10^{-7}$	Translúcida
4	34	66	$5,0 \times 10^{-8}$	Translúcida
5	34	66	$5,0 \times 10^{-9}$	Transparente
6	34	66	$5,0 \times 10^{-10}$	Transparente
7 ^a	34	66	-	Transparente

^a Membrana considerada de referencia (“branco”), contendo apenas o PVC e o plastificante DBF

Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 apresenta uma imagem da membrana de composição 5, já cortada e alocada no tubo de PVC (tubo marrom na imagem), consistindo assim no optodo de membrana.

Figura 17: Membrana de composição 5 (conforme Tabela 3), contem material sensório BTF.



Por meio das observações apresentadas na tabela, é possível observar que quanto menor a quantidade do material sensório na composição de cada membrana, menos opacas elas se apresentaram. Isso por que o ligante BTF consiste em um sólido de brilho laranja intenso e as membranas de composição 1 e 2, conforme a tabela, ficaram muito escuras, impossibilitando o estudo espectroscópico destas.

Assim, as membranas de composição 5 e 6, que continham menores concentrações do ligante BTF apresentaram-se mais transparentes. Com isso, para os demais estudos, fixou-se a composição de número 5 para a síntese das membranas poliméricas. Uma vez que com

essa composição, as membranas eram transparentes e a concentração do ligante presente não era baixa, o que é um indício de que os estudos espectroscópicos poderiam ser realizados sem interferência de desvios reais da Lei de Beer.

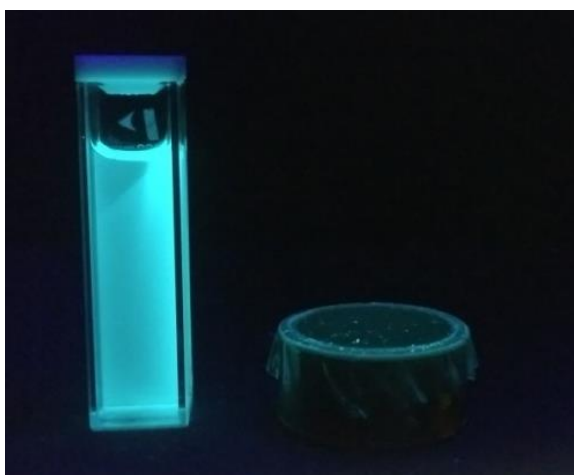
Após a síntese, fez-se então a caracterização espectroscópica empregando a espectrofotometria e espectroscopia de emissão molecular. Os resultados observados nos espectros foram promissores, uma vez que se conseguiu reproduzir o comportamento já observado para o ligante BTF em solução.

Um indício de que o ligante BTF continuaria a apresentar a luminescência foi o teste inicial, em que as membranas sintetizadas foram expostas a lâmpadas de Ultravioleta com comprimentos de onda na região do UVA e UVC, sendo 390 nm e 250 nm os máximos das lâmpadas, respectivamente.

A membrana contendo o material sensatoivo emite uma coloração próxima à região correspondente a cor ciano e o verde (480 a 565 nm), o que está de acordo com o comprimento de onda de emissão obtido para o ligante BTF na Espectroscopia de emissão.

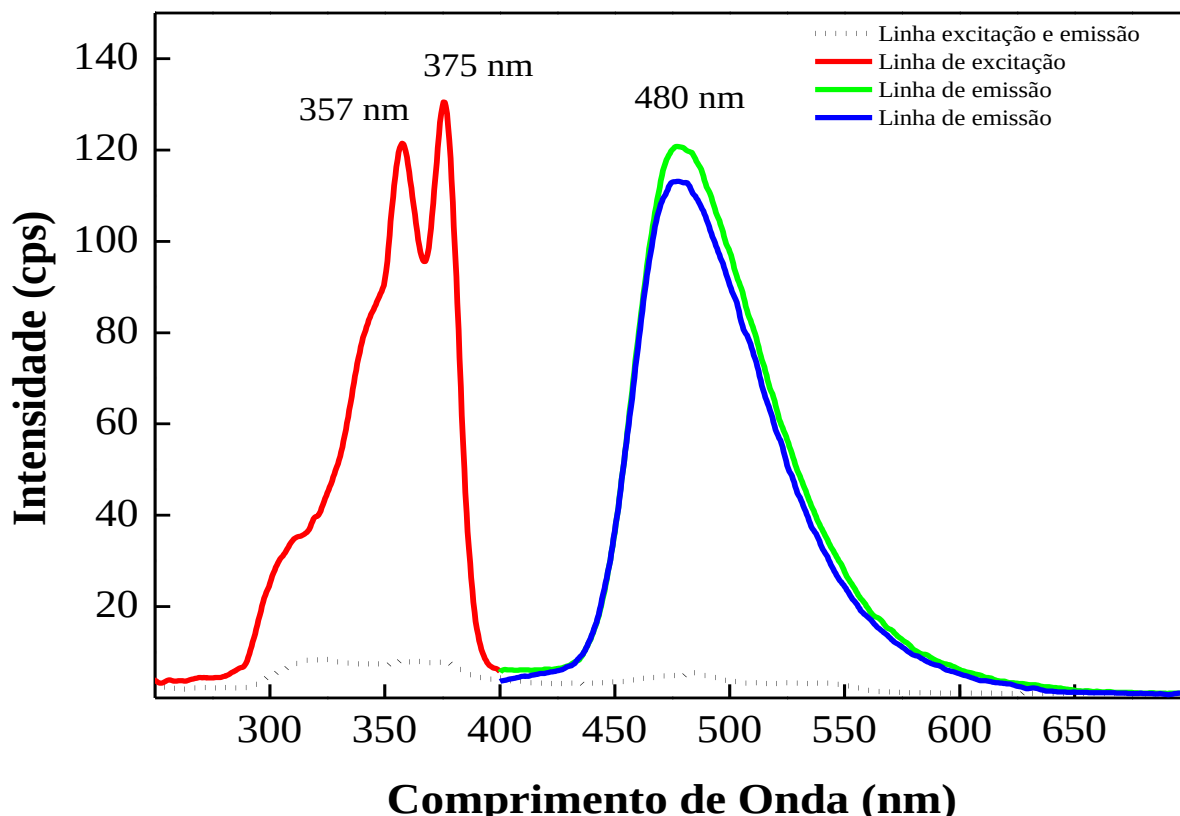
A Figura 18 apresenta essa característica, em que se tem uma cubeta de quartzo contendo o BTF em solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em THF e uma membrana de composição 5 ambas sob a luz UVA ($\lambda_{\text{excitação}}$ 390 nm).

Figura 18: Ligante BTF em solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em THF e membrana de composição 5 sob a luz UV.



Os espectros de luminescência para as membranas de PVC contendo o ligante BTF são apresentados na Figura 19.

Figura 19: Espectro de luminescência para a membrana contendo apenas o PVC e DBF (linha tracejada preta) e espectros de luminescência para a membrana contendo $5,0 \times 10^{-9}$ mol de BTF e L^{-1} . Espectros de excitação no intervalo de 250 nm a 400 nm (linha vermelha); espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 375 nm (linha verde) e espectro de emissão no intervalo de 400 nm a 700 nm com excitação em 357 nm (linha azul). Fenda de emissão e excitação 5,0 nm com filtro em 290 nm para a excitação e 430 nm para a emissão.



Nesta figura tem-se apenas o espectro de excitação e de emissão para a membrana de composição 6, ou seja, a membrana que apresenta a menor quantidade do material sensório cuja concentração do ligante BTF está na ordem de 10^{-7} mol L^{-1} . Essa relação é importante, pois a Espectroscopia de emissão é uma técnica altamente sensível e detecta sinais mensuráveis de baixa intensidade.

É possível observar na Figura 19, que os espectros obtidos para a membrana contendo o ligante são similares aos obtidos para o ligante em solução (Figura 13). Observa-se que o ligante BTF mesmo incorporado em uma matriz polimérica de PVC ainda apresenta a luminescência com deslocamento de 2 nm para o máximo de excitação, de 355 nm para o ligante em solução (Figura 13) e 357 nm para o ligante na membrana. A diminuição de intensidade entre as Figuras 13 e 19 está relacionada à diferença de solvente utilizado para a obtenção dos espectros, sendo o THF para os espectros do ligante em solução e a matriz de PVC com o plastificante para as membranas.

A Figura 19 também apresenta os espectros de excitação e emissão (linha tracejada) para uma membrana que contém apenas o PVC e o plastificante DBF. Esse ensaio foi realizado para evidenciar que as bandas observadas nessa figura são oriundas das transições do ligante BTF e da emissão dos fótons absorvidos em comprimento de ondas maiores que a faixa de excitação (luminescência). Caracterizando assim a luminescência intrínseca do ligante que é observada mesmo quando este é incorporado a uma matriz polimérica. Essa característica permite a percepção do sinal óptico necessário para a aplicação do BTF como um quimiossensor.

5.4. Estudo da influência do pH na intensidade relativa de emissão do ligante BTF incorporado a membrana de PVC

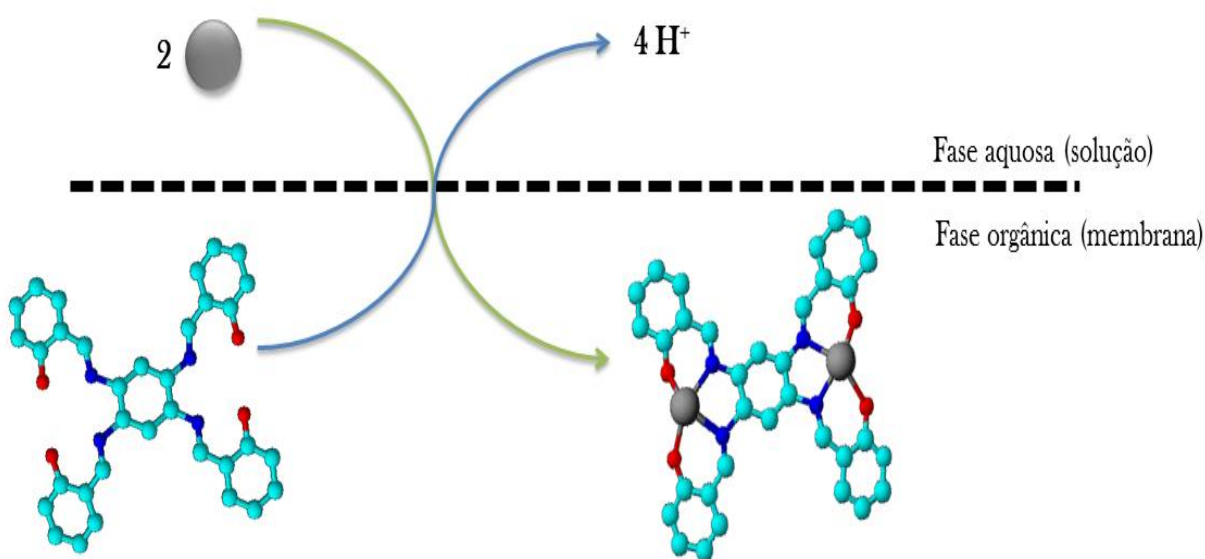
A partir da análise dos espectros de emissão e de excitação do ligante BTF suportado nas membranas poliméricas após a imersão em soluções com 6 diferentes valores de pH, foi possível perceber qual a influência da protonação do $O_{\text{fenólico}}$ e do grupo imina ($C=N$) na intensidade relativa de emissão do ligante BTF. O estudo da influência do pH se faz importante para verificar qual a faixa de pH a resposta do optodo será independente ou não deste. Alguns autores [26, 77] reportam o efeito do pH do meio reacional sobre o sinal luminescente de quimiossensores na presença do analito de interesse. Entretanto, os resultados obtidos não podem ser comparativos uma vez que o comportamento luminescente em função do pH do meio está relacionado com a estrutura molecular do material sensatoivo

No entanto, uma diferença importante entre esses e outros trabalhos apresentados na literatura é que o material sensatoivo apresenta apenas um centro coordenante, consistindo na interação de uma unidade ou duas do ligante para um cátion metálico. Muitos quimiossensores contendo ligantes do tipo base de *Schiff* são reportados, mas apenas com um centro de coordenação. O ligante BTF apresenta dois centros coordenantes, o que infere que a interação com os cátions metálicos pode acontecer por meio de um ou dos dois centros metálicos.

Desta forma, o estudo da influencia de pH para o comportamento luminescente do ligante BTF, foi realizado conforme relatado por Ceyhan e colaboradores [60]. Em que ele verificou a intensidade de luminescência do material sensatoivo frente a uma faixa de pH por meio de soluções tampão.

Isto porque a resposta do optodo é baseada no processo de desprotonação do $O_{\text{fenólico}}$ para que ocorra a coordenação do íon em cada centro coordenante do ligante BTF ($N^{\wedge}O^{\wedge}N$), conforme ilustrado no esquema da Figura 20.

Figura 20: Esquema da interação entre o ligante BTF (incorporado à membrana de PVC) com cátion metálico (M^{2+} , em solução aquosa). Ciano: Carbono; Azul: Nitrogênio, Vermelho: Oxigênio, Cinza: cátion metálico.



Fonte: Autoria própria. Representação estrutural desenvolvida com o auxílio do software ChemSketch (ACDLabs Freeware 2015).

A Tabela 4 apresenta a razão entre a área integrada do espectro de emissão para o BTF antes (A_0) e depois da imersão (A) em cada uma das soluções tampão com diferentes valores de pH.

Tabela 4: Razão da área integrada do espectro de emissão do BTF (A_0) antes e após a imersão nas soluções em diferentes pH (A).

pH	Intensidade relativa de emissão (cps) após a imersão	Fenda de excitação/emissão (nm)	A/A_0
5	486,21	3/3	0,83
6	542,85	3/3	1,0
7	400,24	3/3	1,42
8	877,02	3/3	2,36
9	780,88	6/6	1,41
10	804,59	3/3	3,41
11	372,76	3/3	1,96

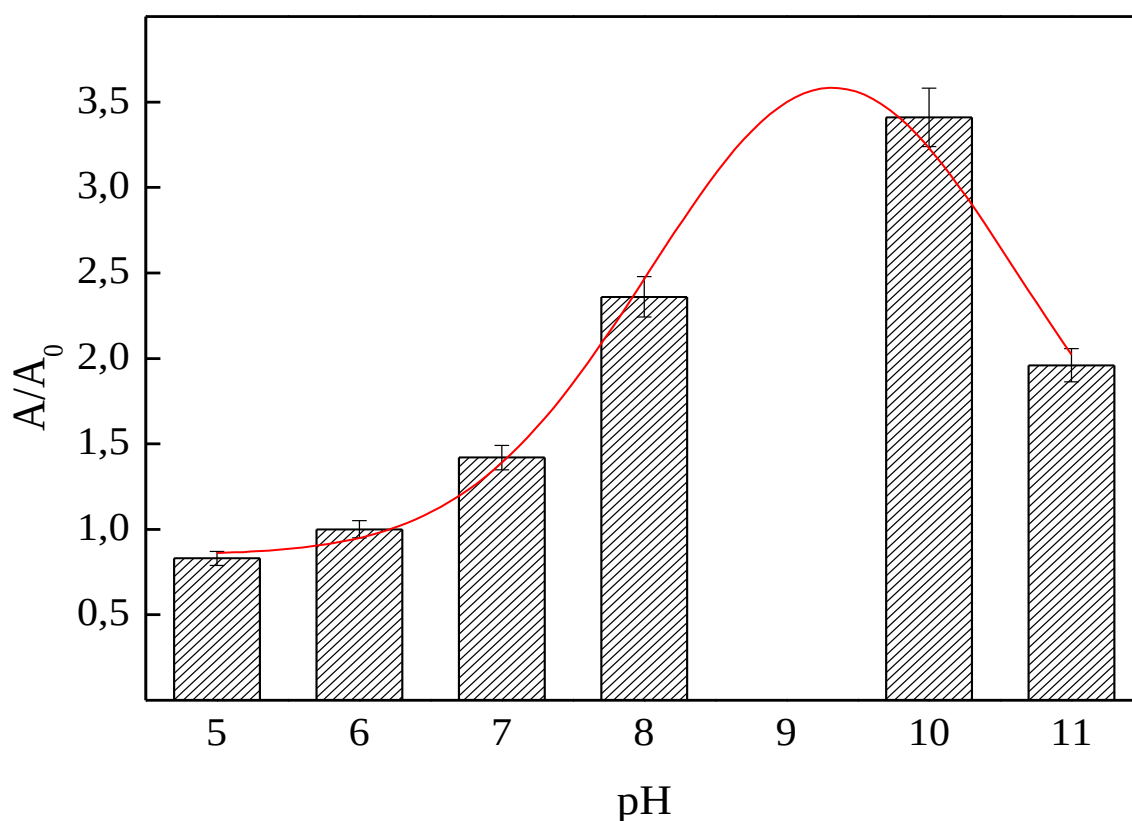
Fonte: Autoria própria

Os valores de área integrada foram obtidos por meio do tratamento dos espectros de emissão no software OriginPro 8 SR0 (OriginLab Corporation), em que o cálculo da área integrada de cada banda de emissão é realizado pela função matemática de integração do software. Esse procedimento foi realizado ao longo dos estudos apresentados neste trabalho,

uma vez que para fins de comparação de um estudo com o outro, esse procedimento minimiza as diferenças de fenda de excitação e emissão diferentes utilizadas em cada estudo.

Para este ensaio fez-se uso de uma membrana para cada valor de pH, assim como a intensidade relativa de emissão em cada membrana foi diferente, o tamanho da fenda de excitação/emissão foram ajustados experimentalmente. Devido a diferença de intensidade da membrana apenas com o BTF, fez-se uso de fendas de emissão e de excitação diferentes para cada ensaio, como no caso do ensaio com o pH 9, em que foi utilizada uma fenda maior em relação as demais. A Figura 21 apresenta um gráfico de barras apenas para os ensaios com mesmo parâmetros experimentais a fim de comparar a influência do pH da solução na intensidade relativa de emissão do BTF.

Figura 21: Gráfico de barras da razão entre A_0 (área integrada da banda de emissão do BTF na membrana) antes e A (área integrada da banda de emissão do BTF na membrana) após a imersão nas soluções com diferentes valores de os pH: 5 a 11.

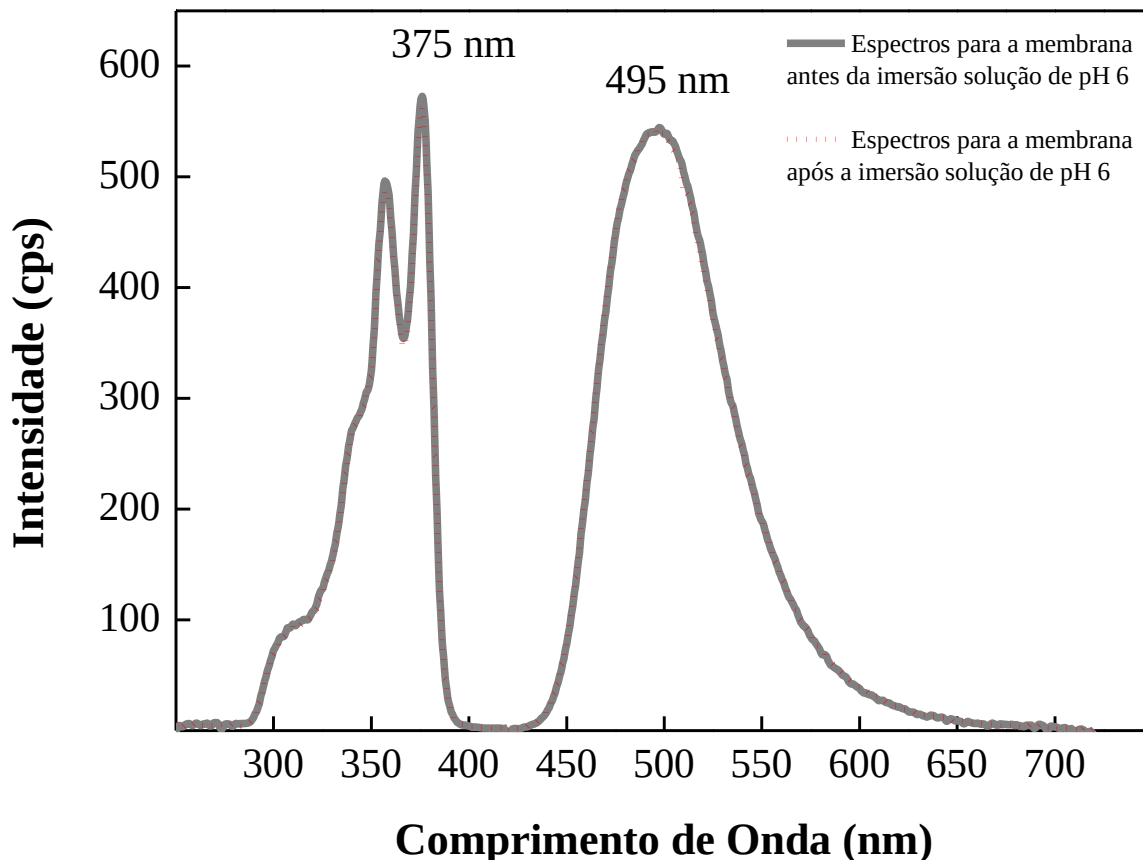


Com essa figura é possível perceber o comportamento do ligante BTF frente à concentração de prótons, em que quanto menor essa disponibilidade de H^+ em solução, ou seja, pH mais alcalino, maior a intensidade de luminescência do ligante. A linha vermelha no gráfico foi obtida pela função matemática polinomial (software OriginPro 8 SR0). Para o

valor de pH 9, prevê-se que se os espectros para a membrana usada neste ensaio também fossem realizados na mesma fenda de excitação e de emissão que as demais, possivelmente apresentaria o mesmo comportamento.

A partir destes dados, percebe-se que os valores extremos da faixa de pH estudada influenciam a intensidade relativa de emissão do BTF de modo que o ligante apresenta menor intensidade relativa de emissão em pH ácidos, em que há a protonação total do $O_{\text{fenólico}}$ e do grupo cromóforo imina ($C=N$) [78]. E para pH mais alcalino, como pH 10, foi observada a maior razão de A/A_0 , o que indica que os centros coordenantes do ligante BTF estão desprotonados. Os valores de pH abaixo de 5 não foram testados devido a quantidade de íons H^+ em solução atacar o PVC contido na membrana, degradando-a. No entanto, para o espectro de luminescência da membrana após a imersão na solução tampão de pH 6, observa-se que a razão entre as áreas integradas das bandas de emissão foi de 1,0. Isto é, não apresenta diferença de intensidade dos espectros de emissão, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22: Sobreposição dos espectros de luminescência para a membrana contendo BTF antes (linha cinza) e após a imersão na solução tampão TRIS pH 6 (linha tracejada vermelha), fenda de excitação e emissão 3,0 nm. Filtro de 290 nm para a excitação e 430 nm para a emissão.



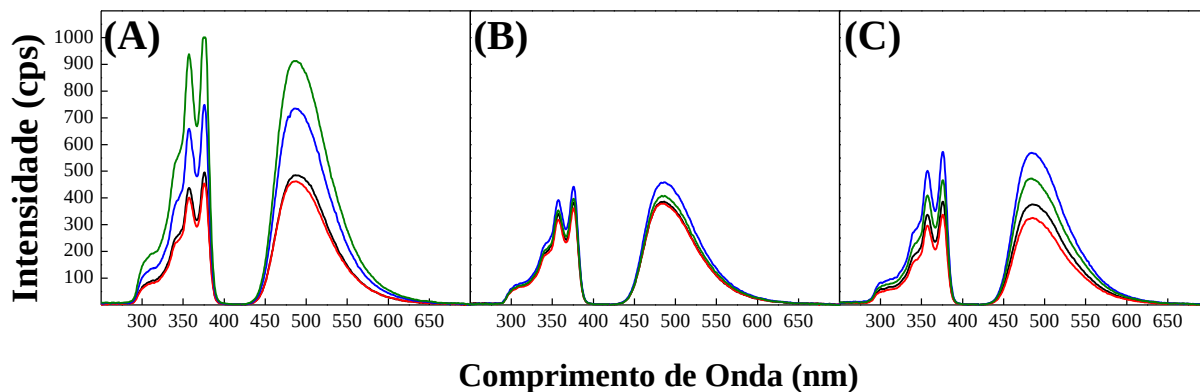
Assim este valor de pH foi escolhido para os demais estudos em que desta forma minimizou-se a influência da presença de H^+ o que poderia conferir um aumento ou supressão da intensidade relativa de emissão do BTF, mascarando os possíveis resultados frente aos analitos de interesse.

5.5. Estudo da interação do ligante BTF incorporado à membrana de PVC frente a diferentes cátions metálicos com interesse analítico

Para a determinação da interação do ligante BTF com diferentes cátions metálicos, a fim de se observar a seletividade do BTF, foram sintetizadas membranas diferentes para cada cátion, de modo a minimizar o efeito de possíveis interferentes neste momento, isto porque, as bases de *Schiff* são ligantes altamente quelantes e coordenam a maioria dos cátions metálicos [78, 79] com diferentes estados de oxidação.

Para os cátions prata e chumbo não foi realizado este estudo devido a precipitação destes cátions no pH 6 pela presença dos íons cloreto da solução tampão. O tempo de imersão de cada optodo nas soluções foi fixado em 5 minutos. Para os espectros de excitação e de emissão dos optodos, novamente, observa-se diferença de intensidade relativa de emissão entre eles. O comportamento luminescente do ligante BTF frente a essa interação se deu de maneira diferente para cada cátion. A Figura 23 apresenta os espectros de emissão e de excitação para cada optodo antes e após a imersão nas soluções aquosa dos cátions Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} nas concentrações: $1,0 \times 10^{-5}$, $2,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , em tampão TRIS pH = 6.

Figura 23: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções de diferentes cátions metálicos, nas concentrações: $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (linha vermelha), $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (linha azul), $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} (linha verde). Fenda de excitação e emissão 6,0 nm. A) Cr^{3+} , B) Cd^{2+} e C) Zn^{2+}

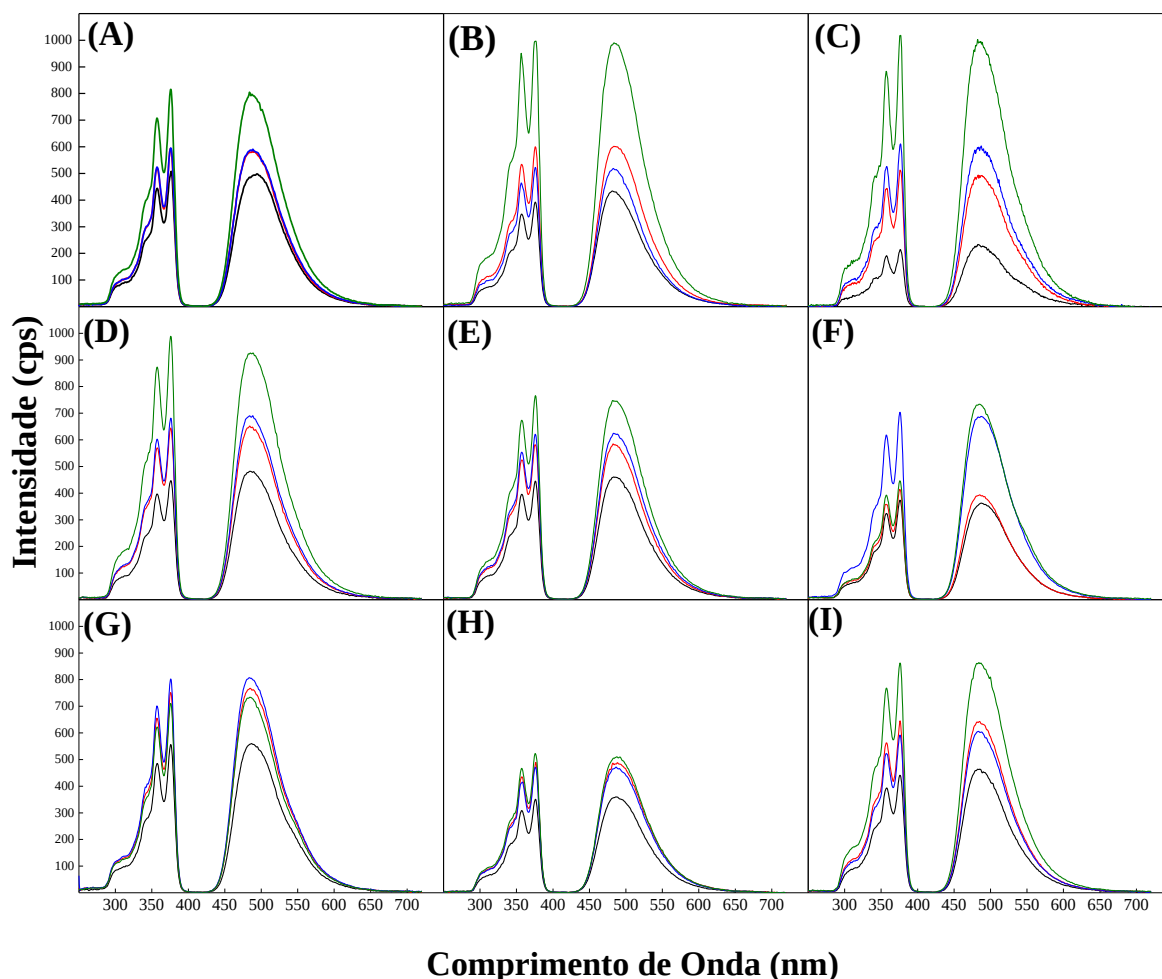


Para esses cátions houve um comportamento não linear, mas dentro da faixa de erro de resolução do equipamento ($\pm 5-9$ cps), no qual para baixos valores de concentração destes

metais em solução ocorre a supressão e para altos valores, há um aumento da intensidade relativa de emissão do ligante BTF.

Linearmente, a partir dos espectros, foi possível perceber que para os cátions Al^{3+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} e Li^{+} há um aumento na intensidade relativa de emissão do ligante. Os espectros de luminescência para esses cátions são apresentados na Figura 24.

Figura 24: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções de diferentes cátions metálicos, nas concentrações: $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha), $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (linha verde). Fenda de excitação e emissão 4,0 nm para o Co^{2+} e de 6 nm para os demais cátions. A) Al^{3+} , B) Ba^{2+} , C) Fe^{3+} ; D) Co^{2+} ; E) Mg^{2+} , F) Mn^{2+} , G) Sr^{2+} e H) Li^{+} .



A Tabela 5 apresenta os dados obtidos para este estudo como: valores de intensidade relativa de emissão, comprimento de onda de excitação e de emissão, deslocamento Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) para os optodos antes e após a imersão nas soluções de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos cátions metálicos. A fenda de excitação e de emissão também foi variada apenas para o cobalto em

que foi necessário diminuir a fenda de 6,0 para 4,0 nm. Desta forma os valores da área integrada das bandas de emissão foram novamente utilizados para a determinação da razão A/A_0 .

Tabela 5: Dados experimentais da interação optodo com solução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos cátions metálicos.

	A/A_0	Fenda (nm)	$\lambda_{\text{excitação}}$	$\lambda_{\text{emissão}}$	$\Delta\lambda_{\text{ST}}(\text{nm})$
Al^{3+}	1,55	6/6	375,32	484,83	109,51
Ba^{2+}	2,25	6/6	376,29	483,86	107,57
Cd^{2+}	1,06	6/6	376,29	484,83	108,54
Co^{2+}	4,24	4/4	375,75	484,29	108,54
Cr^{3+}	1,87	6/6	375,32	486,66	111,34
Cu^{2+}	0,99	6/6	376,29	488,38	112,09
Fe^{3+}	1,93	6/6	376,29	485,69	109,40
Li^{+}	1,60	6/6	375,32	484,83	109,51
Mg^{2+}	1,21	6/6	375,32	483,86	108,54
Mn^{2+}	1,27	6/6	376,29	483,86	107,57
Ni^{2+}	1,41	6/6	375,32	486,66	111,34
Sr^{2+}	1,85	6/6	376,29	483,86	107,57
Zn^{2+}	1,24	6/6	375,75	484,29	108,54

Fonte: Autoria própria

A partir dos espectros apresentados e dos dados da Tabela 5, é possível observar a interação do ligante BTF com todos os cátions metálicos na formação de complexos em que se observa apenas uma banda de emissão, com excitação em 375 nm. Essa interação é justificada pela dupla ligação do grupo imina ($\text{C}=\text{N}$) que exibe uma afinidade forte com íons metálicos [79]. E estudos anteriores demonstram que as bases de *Schiff* são conhecidas como bons ligantes para diversos metais (de transição externa, representativos e de transição interna) [80], principalmente as bases de *Schiff* simétricas tetradentadas como o *Salen* ou *Salophen*.

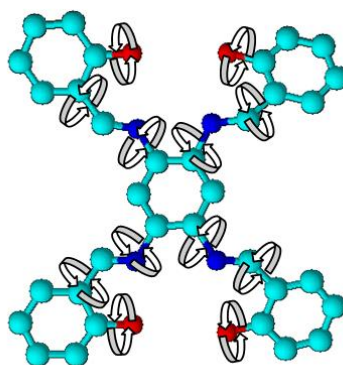
Analisando a interação do ligante BTF com esses cátions é possível verificar que as posições de coordenação do ligante ($\text{O}_{\text{fenólico}}$) são consideradas uma base de Lewis dura na classificação de Pearson (baseia-se no princípio da polarizabilidade de espécies químicas) o que indica que terá maior afinidade por cátions (ácidos de Lewis) classificados também como duros (Al^{3+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ; Mg^{2+} , Sr^{2+} e Li^{+}) [74].

De acordo com a teoria de Pearson, íons de dureza compatíveis tendem a interagir fortemente entre si produzindo então maiores valores de constante de formação (K_f), assim para cátions cujo raio iônico é pequeno, não são facilmente polarizados, são classificados

como duros e cátions grandes são mais facilmente polarizados e são moles. Essa análise se faz necessária devido ao fato dessas duas classes serem identificadas empiricamente pela constante de equilíbrio de formação dos complexos [74] embora outras considerações devam ser levadas em conta para a formação de um complexo e consequentemente a constante de equilíbrio de formação. Como o ligante BTF é considerado um ligante intermediário e tem a interação com a maioria dos cátions metálicos de transição interna, observa-se o aumento da intensidade relativa de emissão para todos os cátions elencados acima, mas considerando a dureza dos ácidos, tem-se que cada interação ligante-cátion pode ser predominantemente eletrostática e as interações entre ácidos-base moles são predominantemente covalentes, com o envolvimento dos orbitais π presentes na base, ou neste caso do ligante BTF.

Um fator que contribui para o aumento da intensidade de emissão do complexo é o aumento da rigidez da estrutura quando os íons são coordenados, pois vibrações e rotações moleculares são formas não radiativas de uma molécula perder energia de excitação, causando um decréscimo da intensidade de emissão. O ligante BTF apesar de ter perda de energia por meio desses processos, conforme ilustrado na Figura 23, o sistema π -conjugado dos anéis aromáticos, que conferem a luminescência das bases de *Schiff*, se sobrepõe ao efeito de perda por relaxação vibracional.

Figura 25: Representação estrutural do ligante BTF e as possibilidades de movimentos rotacionais da molécula (setas curvas). Ciano: Carbono, Azul: Nitrogênio, Vermelho: Oxigênio, os Hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da imagem.



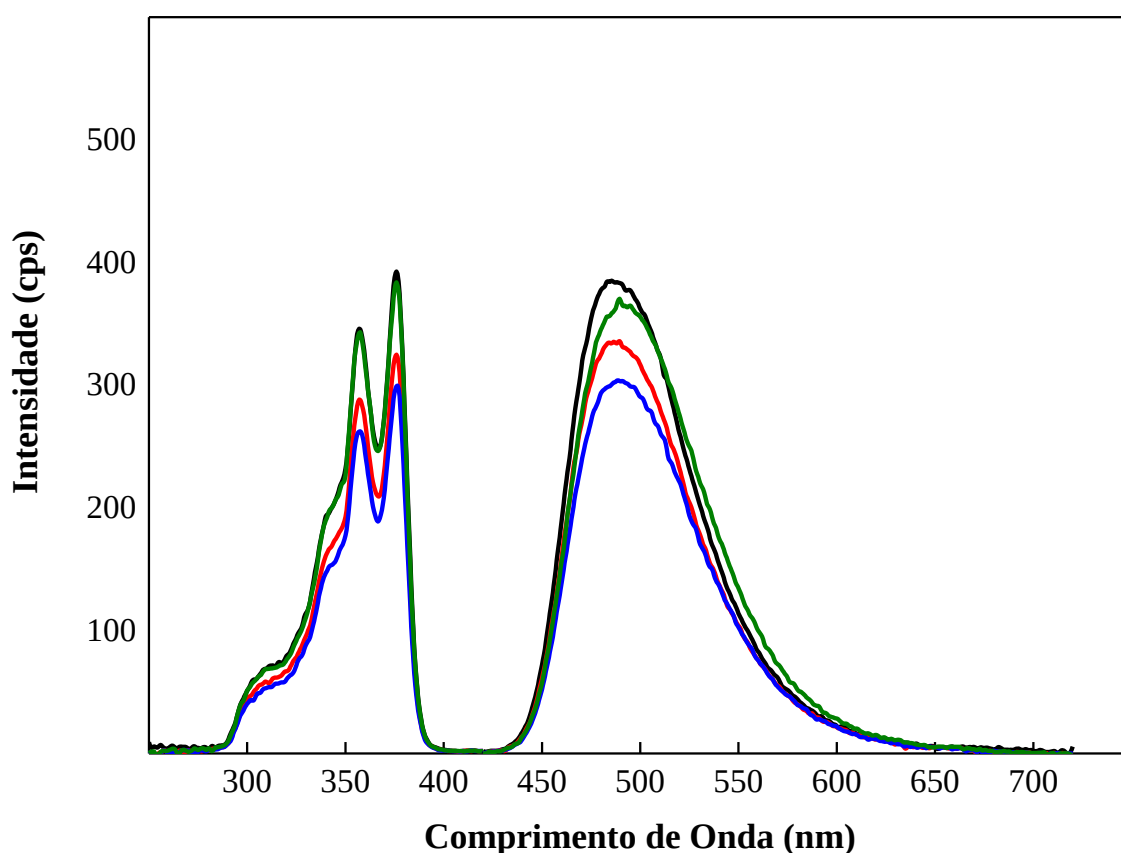
Fonte: Autoria própria.

Ao se coordenar, via um ou dois centros metálicos, a estrutura do BTF se torna mais rígida o que impede os processos não radiativos, favorecendo o aumento da intensidade relativa de emissão, como observado para o Co^{2+} , por exemplo. Uma vez que nos espectros desse cátion, houve um incremento acentuado da intensidade relativa de emissão do ligante

BTF. Ao observar a razão A/A_0 tem-se que o maior valor, de 4,24, é para o Co^{2+} , o que indica que a coordenação do BTF com este íon alterou mais significativamente os processos de emissão de luminescência radiativos observados apenas pelo ligante BTF.

Dos cátions analisados neste estudo apenas para o Cu^{2+} a supressão da luminescência foi observada, como é apresentado na Figura 26.

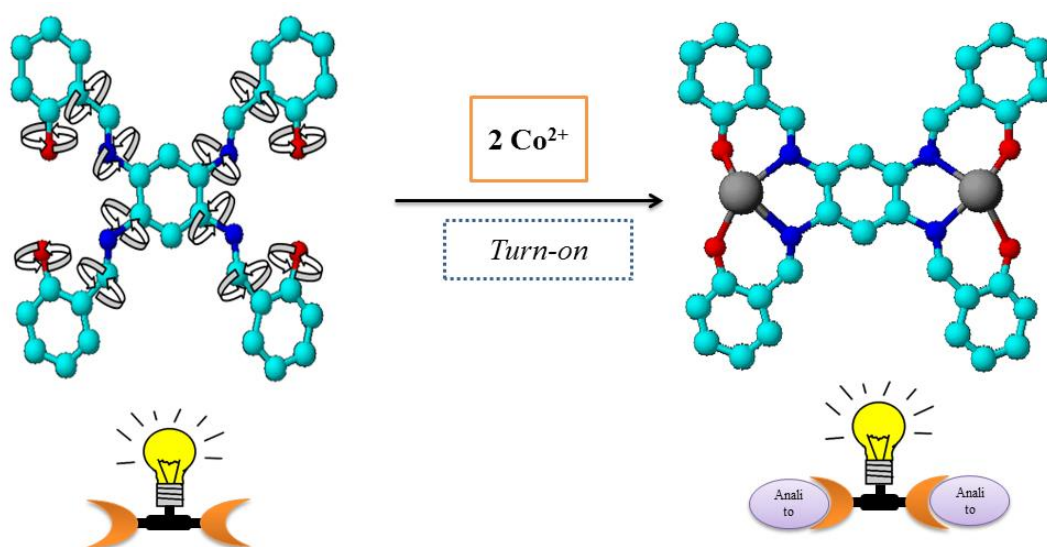
Figura 26: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções de cobre(II) nas concentrações: $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha), $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (linha verde). Fenda de excitação e emissão 6,0 nm.



Essa supressão para os complexos do ligante BTF e cobre(II) pode ser explicada por meio de processos tais como atividade redox, perturbação magnética, transferência eletrônica de energia, entre outros [81]. Para os complexos de BTF com o Cu^{2+} , a supressão de luminescência pode ser justificada pelo fato de que o cobre tem uma configuração eletrônica d^9 e é paramagnético e exerce um efeito de extinção de luminescência nos ligantes fluoróforos, como o BTF, após a complexação via processos não radiativos ultrarrápidos [82]. As Figuras 27 e 28 ilustram o esquema dessa interação do ligante BTF para os dois cátions

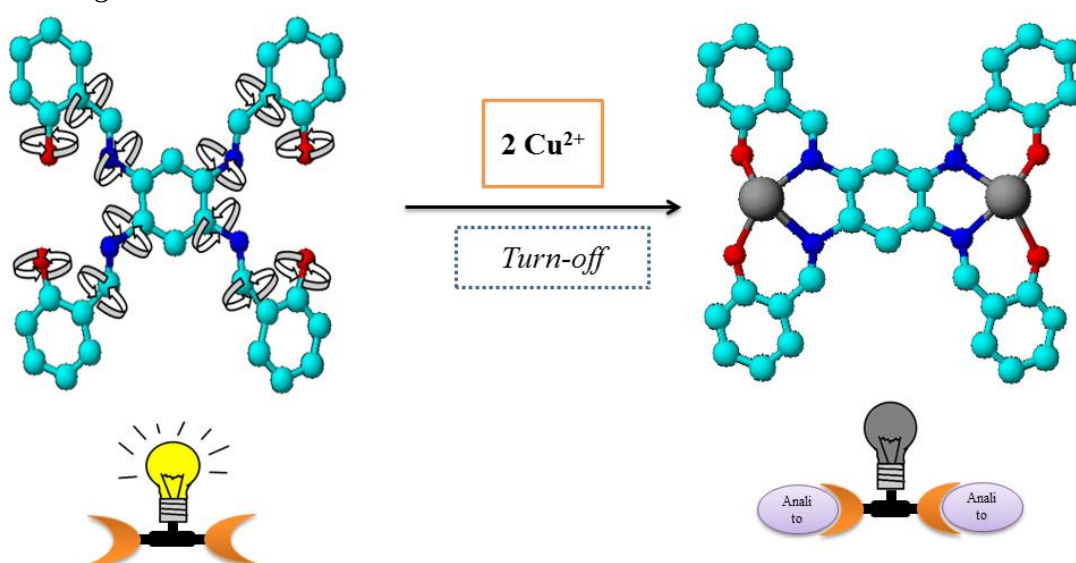
metálicos cujos espectros de emissão apresentam resultados promissores frente a influencia na intensidade relativa de emissão do ligante: cátion cobalto com o efeito de aumento da intensidade relativa de emissão e o cátion cobre que atua como supressor da intensidade relativa de emissão do BTF.

Figura 27: Esquema representativo da interação entre o ligante BTF com o cátion metálico Co^{2+} , formando o complexo bicoordenado $\text{Co(II)}_2\text{-BTF}$, que confere o incremento da intensidade reativa de emissão do ligante.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28: Esquema representativo da interação entre o ligante BTF com o cátion metálico Cu^{2+} , formando o complexo bicoordenado $\text{Cu(II)}_2\text{-BTF}$, que confere a supressão da intensidade reativa de emissão do ligante.



Fonte: Autoria própria.

Com essas observações foi possível atribuir inicialmente o comportamento do ligante BTF como um quimiossensor do tipo *turn-on* [83] para a interação com os íons de cobalto e do tipo *turn-off* [84] para a interação com os íons de cobre.

5.6 Determinação da constante de associação aparente ($K_{aparente}$)

A constante de associação aparente ou constante de ligação ($K_{aparente}$) é estabelecida pela equação de Benesi-Hildebrand por meio de uma titulação luminescente [23, 85]. Através dos dados experimentais dos espectros de luminescência entre a interação do ligante com diferentes concentrações dos analitos de interesse, determinou-se o $K_{aparente}$ por meio da equação apresentada abaixo:

$$\frac{F}{F-F_0} = \frac{1}{F_{\infty}-F_0} + \frac{1}{K_{aparente}(F_{\infty}-F_0)} \times \frac{1}{[M^{X+}]} \quad \text{Equação de Benesi-Hildebrand (1)}$$

Em que,

F = intensidade relativa de emissão para cada concentração de íon metálico;

F_0 = intensidade relativa de emissão do ligante BTF na ausência dos íons metálicos;

F_{∞} = intensidade relativa de emissão na saturação de concentração dos íons metálicos;

K = constante de associação;

$[M^{X+}]$ = concentração, em mol L⁻¹, dos íons metálicos.

O método de Benesi e Hildebrand correlaciona as intensidades relativas de emissão de um substrato (ou ligante) antes e após a interação com um analito, fornecendo um valor de constante para a reação que ocorre na interação destas duas espécies. Quanto maior o valor de $K_{aparente}$ maior a interação entre substrato e o analito [23, 50]. Ou seja, para o ligante BTF em estudo, maior será sua afinidade por determinado cátion metálico, podendo assim, determinar sua seletividade.

A constante foi determinada para os ensaios em que, linearmente, se teve o aumento da intensidade relativa de emissão em função do incremento de concentração da solução de cada cátion metálico, sendo os cátions Co²⁺; Fe³⁺; Li⁺ e Mg²⁺. Com os dados de intensidade relativa de emissão obtidos por meio dos espectros foi possível determinar os valores da constante $K_{aparente}$. Novamente, fez-se uso das áreas integradas dos espectros de emissão, uma vez que por meio deste procedimento a diferença da fenda de excitação e de emissão utilizada para cada ensaio é minimizada, podendo assim fazer um comparativo dos valores de $K_{aparente}$

para cada cátion. Assim, na equação 1, onde se tem os parâmetros de intensidade relativa de emissão, F , substituiu-se pelos dados área integrada da banda de emissão, A .

A partir dos valores de $K_{aparente}$, os valores de energia livre de *Gibb's* (ΔG), foram determinados por meio da equação 2:

$$\Delta G = -RTx \ln K_{aparente} \quad (2)$$

A energia livre de *Gibb's* consiste em um parâmetro termodinâmico, que indica o grau de espontaneidade da interação entre o ligante BTF e os cátions analisados. A Tabela 6 apresenta os dados experimentais, bem como os valores calculados de $K_{aparente}$ e ΔG para este ensaio.

Tabela 6: Dados área integrada da intensidade relativa de emissão para cálculo da $K_{aparente}$ e os valores da constante.

	A_0	A	A_∞	$\frac{A}{A - A_0}$	$K_{aparente}$	ΔG (10^5 J.mol^{-1})
Co^{2+}	18270,78	38518,79	77636,57	0,90235	1,86	-15,16
Fe^{3+}	38884,25	51977,27	75303,41	2,96084	0,92	2,03
Li^+	36821,01	45652,53	59104,54	4,16927	1,07	-1,65
Mg^{2+}	29128,58	30860,54	58437,66	16,8182	0,20	39,32

Fonte: Autoria própria

Observando os valores da constante apresentados na tabela, verifica-se que o ligante BTF apresenta maior afinidade com os íons cobalto, devido ao valor mais alto de $K_{aparente}$, 1,86. Essa interação é termodinamicamente favorecida, apresentando $\Delta G < 0$ em comparação aos demais. Os valores de ΔG observados na tabela inferem que apesar do constante de Benesi-Hildebrand demonstrar que existe afinidade do ligante com os cátions pelo fenômeno de aumento da intensidade relativa de emissão, esta interação pode não ser favorecida. Como os valores de ΔG para o Mg^{2+} , 39,32 implicando que a inserção dos cátions de magnésio nos centros de coordenação do ligante BTF não é facilitada, devido à camada de solvatação do cátion.

5.7 Determinação da constante de extinção de *Stern-Volmer* (K_{ST})

Para as interações entre BTF e o cátion metálico em que se observou a supressão de luminescência foi possível determinar a constante de *Stern-Volmer* (K_{ST}) [86, 87], cuja equação é apresentada a seguir:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q] \quad \text{Equação de Stern-Volmer} \quad (3)$$

Em que,

F = intensidade relativa de emissão para cada concentração de íon metálico;

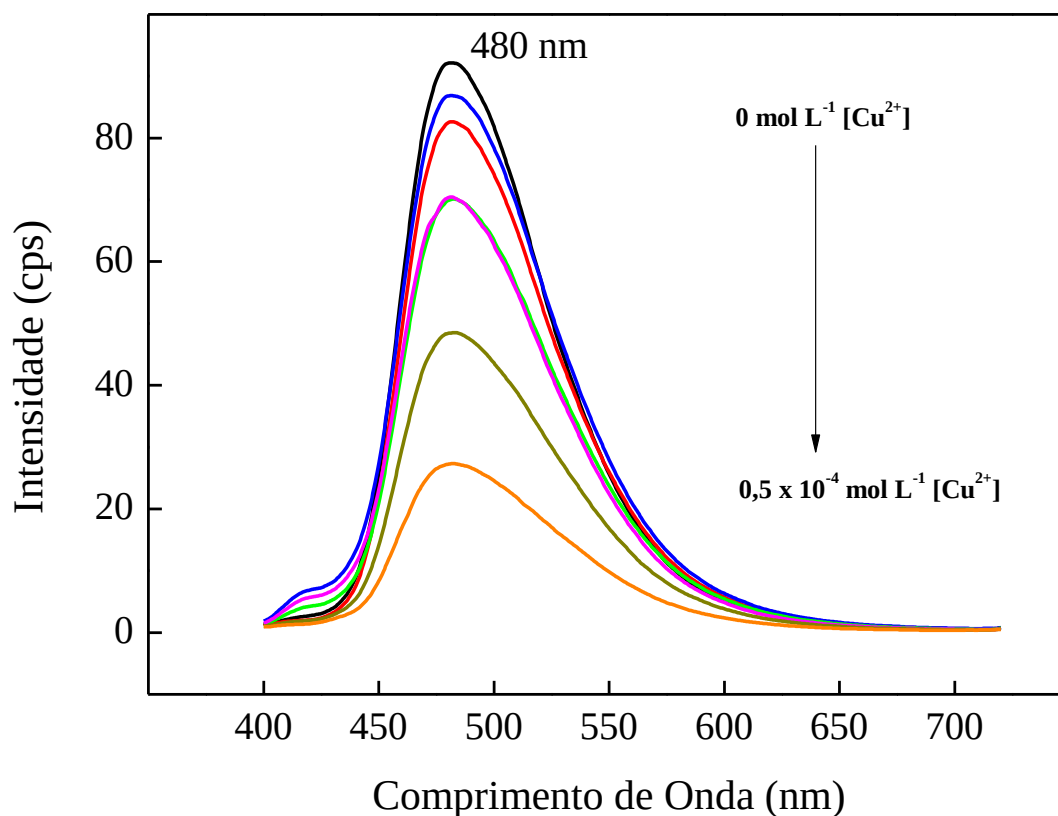
F_0 = intensidade relativa de emissão do ligante BTF na ausência dos íons metálicos;

K_{SV} = constante de associação;

$[Q]$ = concentração da espécie que causa extinção da luminescência.

Como apenas a interação entre o BTF e o Cu^{2+} foi observada o fenômeno de supressão, determinou-se o K_{ST} para este cátion. Foram preparadas soluções de nitrato de cobre em diferentes concentrações ($0,5 \times 10^{-6}$ a $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e sintetizada uma membrana contendo o BTF na concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Essa membrana foi imersa nas soluções do cátion partindo da concentração mais diluída para a mais concentrada. A Figura 29 apresenta os espectros de emissão do BTF após cada incremento da concentração de cobre.

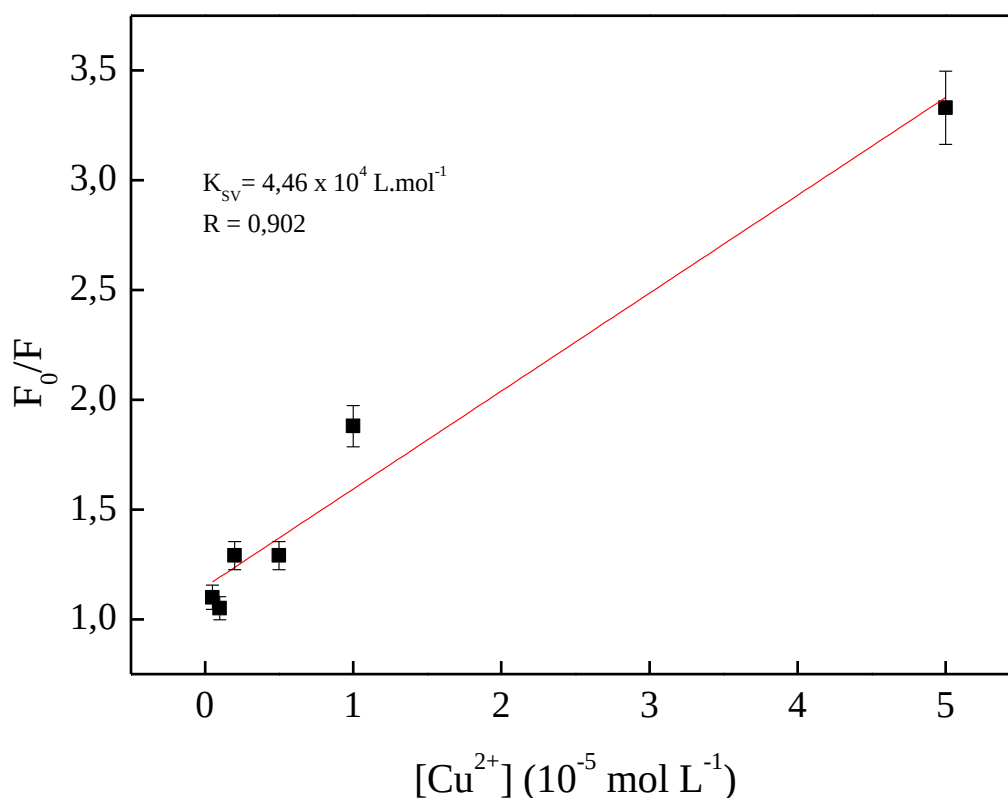
Figura 29: Espectros de emissão para o BTF antes (linha preta) e após a imersão nas soluções Cu^{2+} na faixa de concentração $0,5 \times 10^{-5}$ a $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



O tempo de imersão para este estudo foi fixado em 5 minutos. Esse tempo foi determinado experimentalmente como o melhor tempo de imersão do optodo nas soluções de análise, conforme estudo apresentado no item 5.9. A fenda de excitação e de emissão utilizada foi de 2,5 nm para todos os ensaios. A supressão de luminescência consiste em qualquer processo que diminui a intensidade relativa de emissão de determinada espécie. Estes processos podem ser reações no estado excitado, rearranjo molecular, transferência de energia, formação de complexos (supressão estática) e supressão por colisão (supressão dinâmica) [63, 88], assim o mecanismo de supressão varia com o par fluoróforo-supressor.

A supressão de luminescência do ligante BTF pela interação com o Cu^{2+} observada na Figura 29 é resultado da reação de complexação e por isso espera-se que o mecanismo de supressão seja estático [64]. Ou seja, neste mecanismo tem-se a formação de um complexo não luminescente entre o fluoróforo receptor e quando esse complexo absorve luz, ele imediatamente retorna ao estado fundamental sem a emissão de fóton. Os dados relativos à supressão são usualmente apresentados como um gráfico de F_0/F versus $[M]$ uma vez que essa razão apresenta uma dependência linear com a concentração do supressor e o valor da K_{ST} pode ser determinado pelo gráfico, conforme ilustrado na Figura 30.

Figura 30: Gráfico de *Stern-Volmer* para a supressão de luminescência pela interação de íons Cu^{2+} , em 486 nm

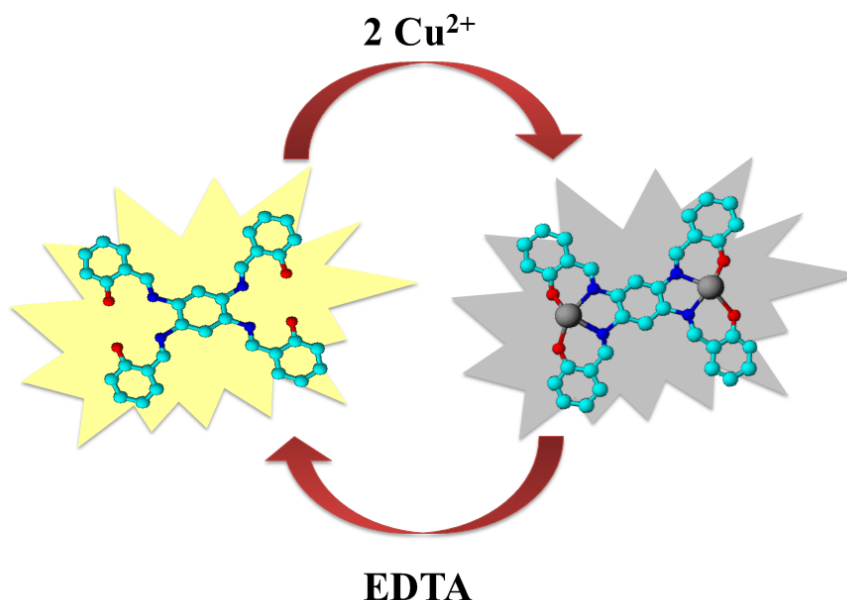


A reta obtida deste gráfico intercepta o eixo das ordenadas em F_0/F e sua inclinação fornece a constante K_{SV} . Com os dados obtidos neste ensaio, verificou-se que o coeficiente linear do gráfico de *Stern-Volmer* correlaciona à razão de F_0/F pelo incremento de concentração do Cu^{2+} resultou no valor de K_{ST} igual a $4,46 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ ($R = 0,900$). O mecanismo de supressão de luminescência de *Stern-Volmer* tem destacada importância em fotofísica e fotoquímica, na elucidação de mecanismos de luminescência, e também em química analítica, na determinação quantitativa de substâncias [88].

5.8. Estudo da reversibilidade do ligante BTF como quimiossensor

O estudo da reversibilidade do ligante BTF foi realizado frente à interação com os íons Cu^{2+} e pela extração destes da membrana pela adição de EDTA. Para o cobre, a intensidade relativa de emissão do ligante BTF, sofreu uma supressão com o aumento da concentração do íon em solução, caracterizando o BTF como quimiossensor do tipo *turn-off* para a determinação de íons cobre em solução. A Figura 31 ilustra esse mecanismo em que quando o ligante esta associação ao supressor, a intensidade relativa de emissão é inibida pela presença desse supressor.

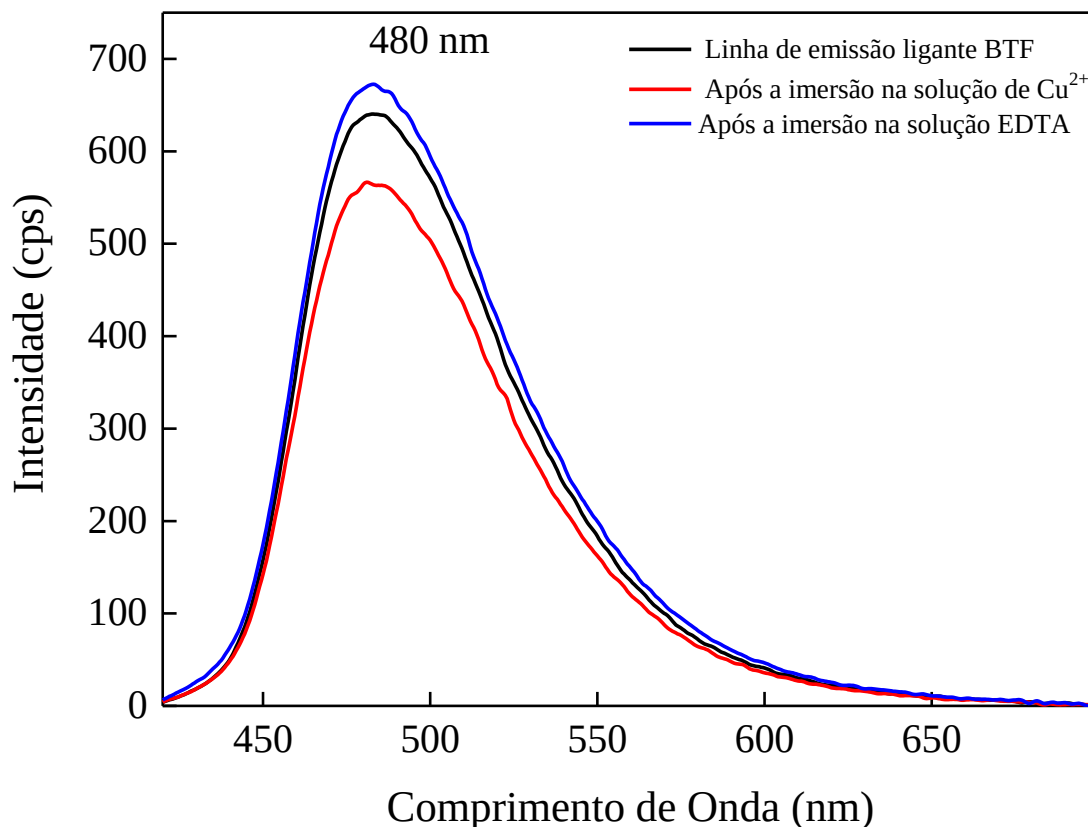
Figura 31: Esquema representativo reversibilidade da interação do ligante BTF frente ao cátion metálico: supressão da luminescência e após a interação deste com o EDTA



No entanto, esse fenômeno pode ser reversível pela extração do supressor na estrutura do material sensatoivo por ação do EDTA, por exemplo. Na Figura 32 verifica-se a reversibilidade do quimiossensor para os íons cobre pela adição do EDTA, em que a

intensidade do BTF foi suprimida pela interação do Cu^{2+} e esta retorna ao valor de intensidade inicial após a imersão na solução de EDTA.

Figura 32: Espectros de emissão para ligante BTF antes (linha preta), após a imersão na solução de Cu^{2+} (linha vermelha) e após a imersão na solução contendo EDTA (linha azul). Fenda de excitação e emissão de 8,0 nm.



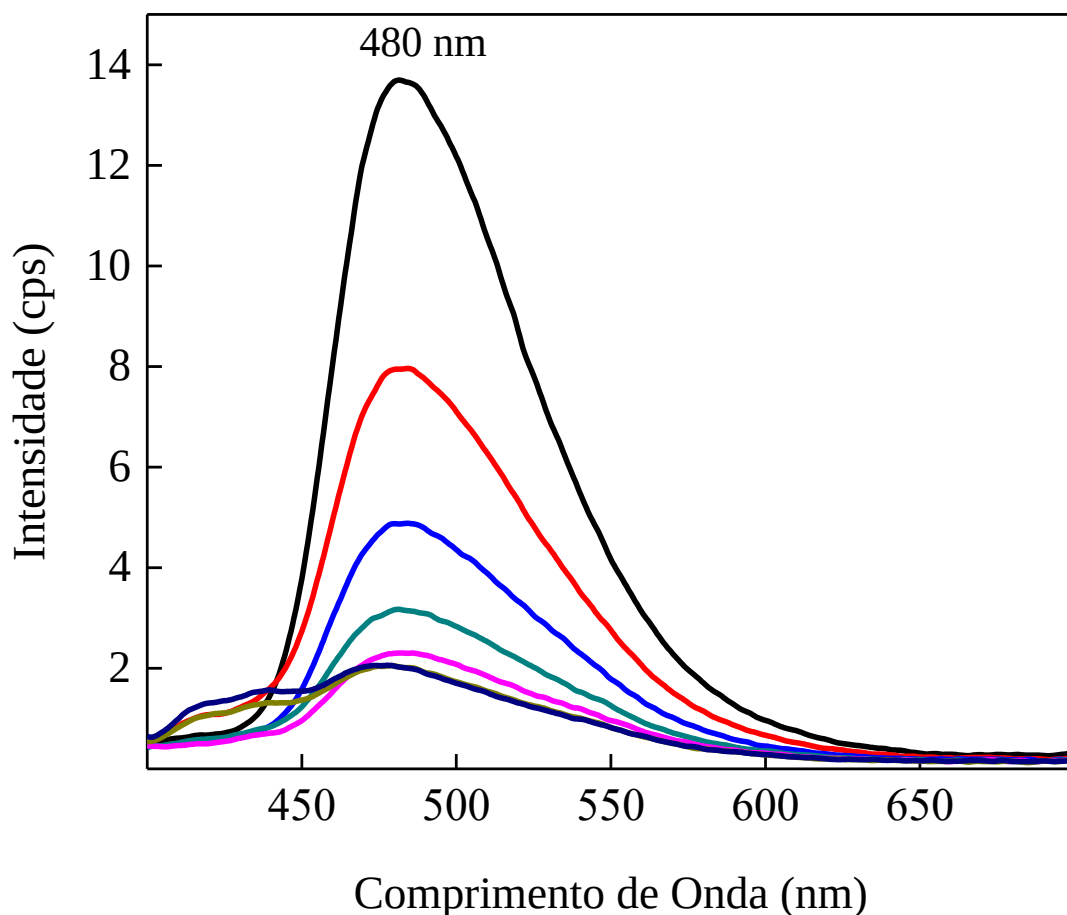
Neste pH tem-se que a fração de espécie (α) do EDTA é a forma aniônica Y^{4-} que é mais significativa para a coordenação com cátions metálicos. A linha azul que representa este último procedimento apresenta uma intensidade relativamente maior que do ligante BTF inicialmente. Esse fato pode ser associado ao pH da solução de EDTA, uma vez que no pH 10 o ligante BTF teve grande incremento de emissão de luminescência, conforme dados da Tabela 5 no item 5.4.

5.9. Estudo do tempo de resposta do optodo

Para a determinação do tempo de resposta do sinal óptico do BTF, realizou-se a imersão de um optodo na solução de nitrato de cobre na concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, tampão TRIS pH 6 com tempo de imersão de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Para a interação do BTF com a solução de cobre, verificou-se que quanto maior o tempo de imersão, maior o

efeito de supressão da intensidade de emissão do ligante. Os espectros para este ensaio podem ser observados na Figura 33.

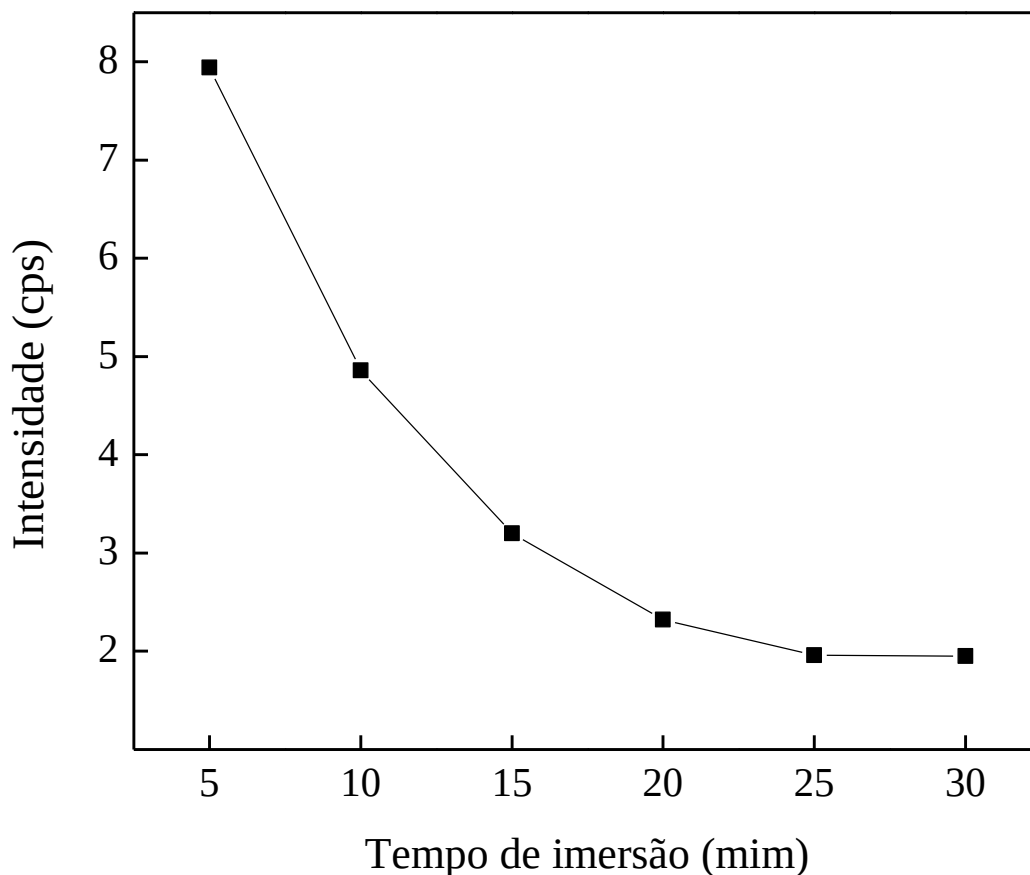
Figura 33: Espectros de luminescência para as membranas contendo BTF antes (linha preta) e após a imersão na solução de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de cobre nos tempos de imersão: 5 (linha vermelha), 10 (linha azul), 15 (linha verde), 20 (linha pink), 25 (linha amarelo escuro) e 30 (linha azul marinho) minutos. Fenda de 10,0 nm.



Observa-se na figura que quanto maior o tempo de imersão maior a influência na intensidade de emissão do BTF. O que indica que a reação entre os íons Cu^{2+} com cada centro coordenante do ligante BTF acontece em etapas e que para a total saturação dos centros coordenantes do BTF, ou seja, tempo total de reação, possivelmente, seja de 30 minutos.

A Figura 34 apresenta um gráfico que melhor evidencia essa relação entre o tempo de imersão e a supressão da intensidade relativa de emissão do ligante BTF frente a interação com os cátions Cu^{2+} .

Figura 34: Gráfico da relação da intensidade relativa de emissão (480 nm) pelo tempo de imersão da membrana na solução contendo o Cu^{2+} .



Para os valores de 25 e 30 minutos, não se observa diferença significativa de supressão. Este fato pode indicar duas características principais quanto à utilização do BTF como quimiossensor para a determinação desse cátion:

- i. alta sensibilidade deste, ao passo que com o tempo de 5 minutos, já foi possível detectar a menor concentração do analito (íons na concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e
- ii. a cinética de reação de complexação é lenta a temperatura ambiente.

A cinética da reação entre os íons com o ligante possivelmente está relacionada com a disposição dos centros coordenantes do BTF na membrana polimérica, indicando que quanto maior o tempo de contato do optodo com a solução, maior a permeabilidade do cátion na membrana.

5.10. Estudo de interferentes

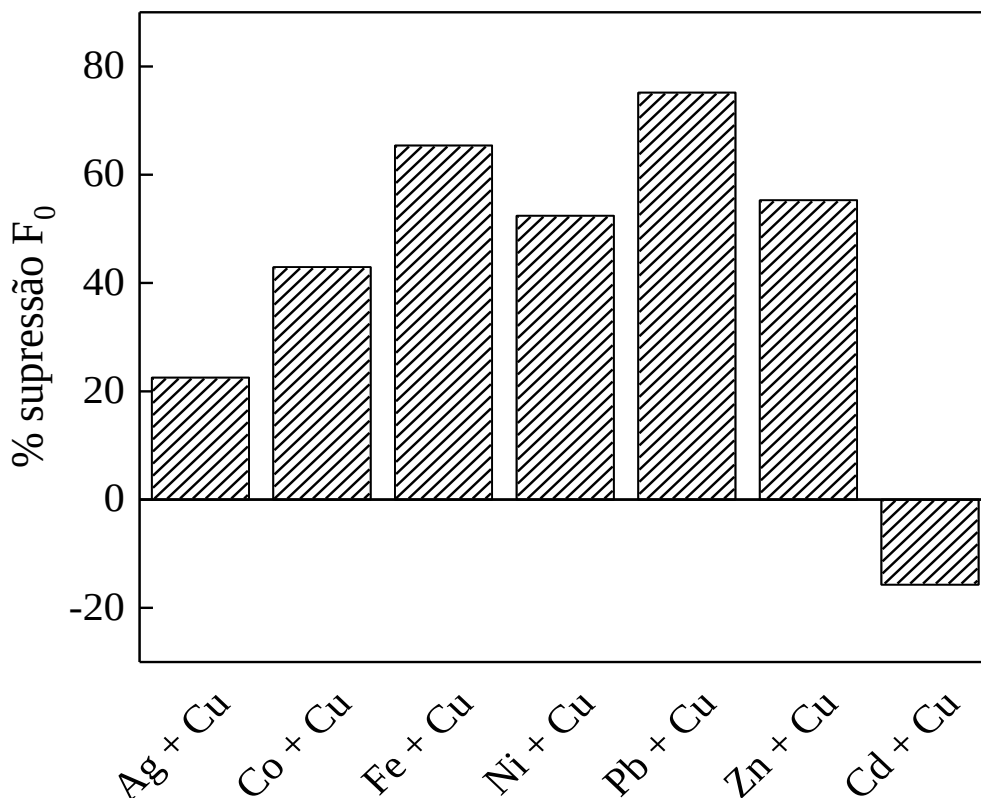
Para avaliar a afinidade do ligante BTF com o cátion metálico Cu^{2+} e determinar a influência da interação “BTF-Cu” pela presença de outros cátions metálicos, realizou-se este estudo em duas maneiras: BTF imobilizado em membranas e em solução de THF. Esse

procedimento se fez necessário uma vez que ao longo de todo o estudo apresentado verificou-se a influência significativa da homogeneidade da membrana polimérica frente aos resultados obtidos. Assim, de modo a se ter maiores informações sobre o ligante BTF para possível aplicação como um quimiossensor, fez-se este estudo nessas condições. Com isso primeiramente serão apresentados os resultados obtidos para o BTF na membrana e após a discussão destes, os resultados obtidos para a solução.

5.10.1. Estudo de interferentes para a determinação de cobre com o ligante BTF imobilizado em membrana polimérica de PVC

Neste estudo, todas as membranas contendo apenas o BTF apresentaram valores diferentes para a intensidade relativa de emissão, mas não houve a necessidade de alterar os parâmetros experimentais de fenda de emissão e de excitação foi a mesma, ajustada em 10 nm. Com isso procedeu-se a comparação para cada cátion considerado um interferente de maneira direta com o uso da intensidade relativa de emissão, ao invés da área integrada da banda. A Figura 35 apresenta a razão entre a intensidade relativa de emissão inicial (F_0) do BTF na membrana e a após a imersão (F) nas soluções de cobre e cobre mais interferentes.

Figura 35: Gráfico de barras para a interferência de diferentes íons metálicos (proporção 1:1, cobre:interferente) na intensidade relativa de luminescência na determinação de íons Cu^{2+} para o ligante BTF imobilizado em membrana polimérica de PVC.



Considerando os espectros de emissão e o gráfico da Figura 35, tem-se que o cobre é responsável pela supressão de aproximadamente 62% da intensidade relativa de emissão do ligante BTF. Este comportamento pode ser justificado pela ocorrência de processos não radiativos de desativação do estado excitado do ligante devido ao efeito da presença do Cu^{2+} [89] e este fenômeno é particularmente favorecido pela presença de metais paramagnéticos, como cobre (d^9) [82].

Observa-se que apenas para os íons Cd^{2+} é que se tem um incremento da intensidade relativa de emissão do ligante. Como ilustrado na Figura 35, a porcentagem de supressão apresentou valores negativos, ou seja, houve um incremento da intensidade de F_0 . Isso implica que os íons cádmio são interferentes na detecção dos íons cobre.

Analizando os cátions estudados como interferentes na determinação dos íons Cu^{2+} , verifica-se que, com exceção da prata, todos os demais cátions são diamagnéticos. A porcentagem de supressão da intensidade relativa de emissão do ligante na membrana após a imersão na solução de cobre contendo íons prata como interferente não foi muito significativa. O que infere que a prata pode ser um possível interferente, haja vista que a interação do ligante com esses íons ocorre com o aumento da luminescência, como apresentado no item 5.5. Para os demais, observou-se o comportamento de supressão, o que indica que a interação do ligante BTF com os íons cobre é maior frente à interação com os demais cátions.

É possível perceber que para o níquel e zinco que são cátions considerados como ácidos intermediários, estes poderiam ter uma forte influência frente a determinação do cobre pelo ligante, devido ao cobre também ser um ácido intermediário de acordo com a classificação de Pearson. Mas observam-se os maiores valores da diferença de intensidade de luminescência para esses dois cátions. Essa diferença corroborada com o estudo de tempo de imersão apresentado no item 5.9 deste trabalho, em que quanto maior o tempo de imersão do optodo na solução contendo os íons cobre maior o efeito da supressão de luminescência do ligante.

5.10.2. Estudo de interferentes para a determinação de cobre com o ligante BTF em solução de THF

Os espectros de emissão para o ligante BTF em solução de THF na concentração de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ antes e após a adição de alíquotas da solução dos cátions metálicos Cu^{2+} +interferente (Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), na proporção de dois equivalentes de cada íon para um equivalente do ligante BTF. A influência de cada cátion metálico é

apresentada por meio de resultado do erro relativo (ER) que é definido pela mudança relativa do sinal óptico. Esse ER foi determinado por meio da equação abaixo [64]:

$$ER (\%) = \left(\frac{F-F_0}{F_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

Em que

F_0 = intensidade relativa de emissão para o ligante BTF após a imersão na solução do analito de interesse.

F = intensidade relativa de emissão para o ligante BTF após a imersão nas soluções contendo cada interferente.

A Figura 36 apresenta os espectros de luminescência para esse estudo e os dados obtidos por meio dos espectros e resolução da equação 4 foram sumarizados na Tabela 7.

Figura 36: Espectros de emissão para o ligante BTF antes (linha preta), após as adições das soluções contendo o cátion metálico Cu^{2+} (linha vermelha) e adições das soluções contendo os interferentes: Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

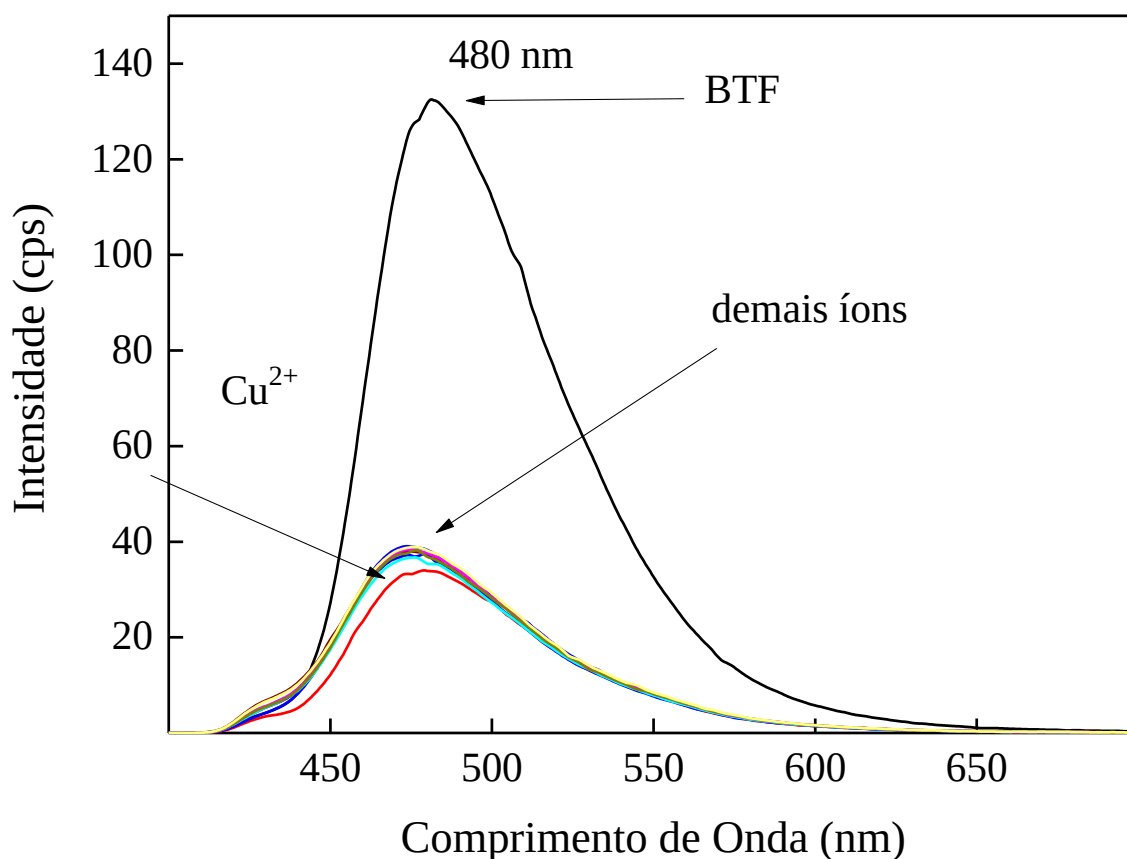


Tabela 7: Dados de intensidade relativa de emissão e cálculo de ER (%).

Interferentes	F ($\lambda_{\text{máximo}}$ 476 nm)	ER (%)
Ag⁺	37,38	1,19
Cd²⁺	37,07	0,35
Co²⁺	39,00	5,58
Fe³⁺	36,61	-0,89
Ni²⁺	38,21	3,49
Pb²⁺	37,88	2,54
Zn²⁺	38,92	5,36

Fonte: Autoria própria

Para os cátions em questão todos apresentaram um incremento da intensidade relativa de emissão do BTF em relação ao Cu^{2+} , porém nenhum cátion apresentou interferência significativa o bastante para ultrapassar o efeito de supressão do cobre, em que todos os comprimentos de onda máximos de emissão ($\lambda_{\text{máximo}}$) estão abaixo do valor obtido para o ligante livre que apresentou valor de intensidade relativa de emissão igual a 132,23 cps.

Os valores de ER apresentados na Tabela indicam que a presença desses interferentes apresenta um valor próximo a 5,0 % o que ainda é considerado como tolerável [64]. Ou seja, para os cátions Zn^{2+} e Co^{2+} a presença destes na determinação de íons cobre tem uma interferência pouco expressiva, em que os valores de ER ficaram pouco acima de 5,0%. Esse fato pode ser explicado por meio das similaridades que estes cátions apresentam como os valores de raio iônico, sendo 74 pm, 65 pm e 73 pm para zinco, cobalto e cobre, respectivamente [74] apresentando número de coordenação igual a 6.

No entanto a interação entre os íons cobre é mais significativa em relação ao zinco e cobalto devido, provavelmente ao paramagnetismo do Cu^{2+} , uma vez quando adicionadas as alíquotas contento tanto o cobre como o zinco e cobalto como interferentes, a modulação do sinal óptico do ligante foi diferente, sendo o observado apenas o fenômeno de supressão da intensidade relativa de emissão. Também de acordo com a série de Irving-Williams, tem-se que os maiores valores de constante de formação (K_f) para complexos contento íons M^{2+} , são maiores para cobre, sendo que $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

É importante destacar que o solvente utilizado nesta análise deve influenciar na coordenação do ligante BTF como cada cátion metálico. No entanto, Singh e colaboradores em estudo semelhante, afirmam que solventes como THF, tolueno e clorofórmio pouco contribuem para a coordenação de um cátion metálico [90]. Assim esses resultados observados são para a interação entre os ligantes dos complexos de cada cátion metálico em

solução aquosa pelos grupos $N^{\wedge}O^{\wedge}O^{\wedge}N$ do ligante BTF pelo mecanismo de troca ou substituição de ligantes.

5.11. Avaliação analítica do ligante BTF

Para este estudo fez-se uso do método de adição múltipla de padrão para a construção de uma curva analítica para o BTF em solução. Esse estudo foi realizado apenas para o ligante BTF em solução devido a influencia da homogeneidade da membrana polimérica sintetizada. Com isso, quis-se evidenciar a alta sensibilidade do ligante BTF frente a pequenas concentrações do íon de interesse, Cu^{2+} .

Assim, preparou-se uma solução de 25,0 mL do ligante BTF em THF e fizeram-se adições sucessivas de 50,0 μ L de uma solução de cobre, sendo o total de 15 alíquotas. Por meio dos resultados da intensidade relativa de emissão do ligante frente a cada adição, foi possível estabelecer a curva analítica e determinar o limite de detecção (LD). O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Esse limite pode ser estimado por meio de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica [65].

O LD pode ser expresso como:

$$LD = 3 \times \frac{SD}{b} \quad (5)$$

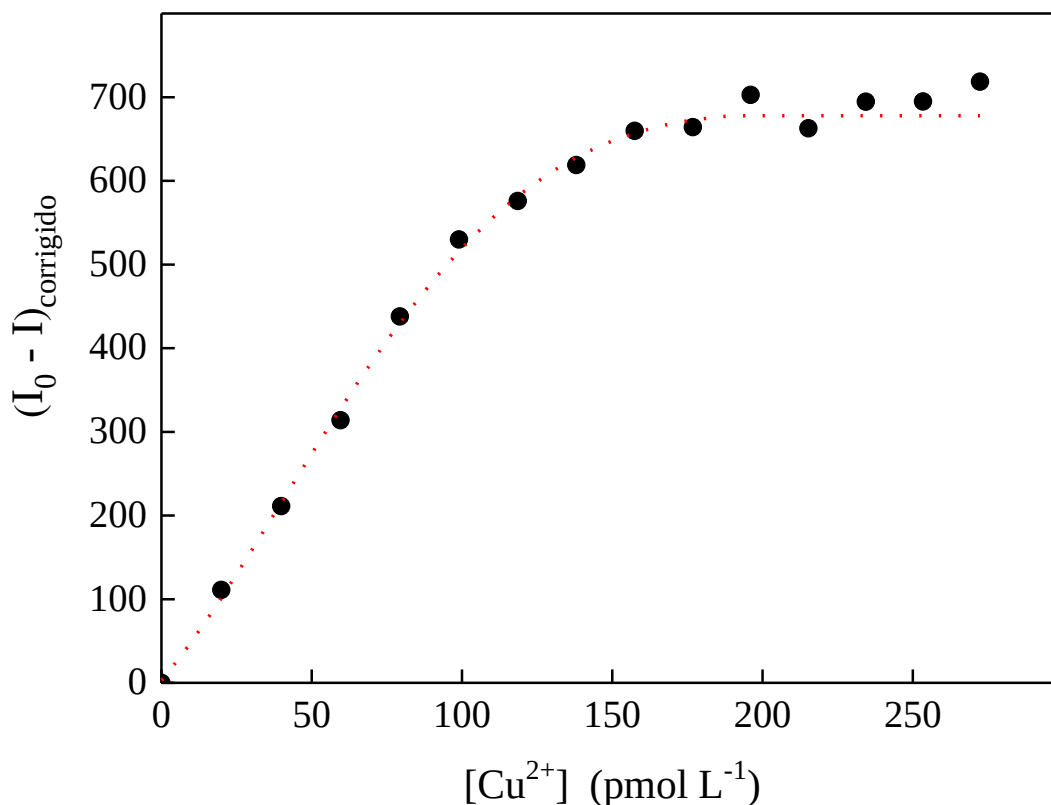
Em que

SD = é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco ou do coeficiente linear da equação;

b = é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica.

A Figura 37 apresenta a curva analítica em que se tem a relação entre a razão da intensidade relativa de emissão do ligante livre (I_0 , $\lambda_{\text{máximo}} = 480$ nm) e da intensidade após as sucessivas adições de Cu^{2+} pela concentração do íon de interesse em nmol.

Figura 37: Curva analítica para a determinação de íons Cu^{2+}



Os dados obtidos para esse estudo foram sumarizados na Tabela 8 em que se determinou o valor de LD por meio dos dados obtidos no gráfico e da equação 5 para o ligante BTF em solução.

Tabela 8: Parâmetros da determinação de Cu^{2+}

Parâmetros	Resultados para o Cu^{2+}
Comprimento de onda máximo analisado	480 nm
Intensidade I_0	782 cps
Faixa de concentração de Cu^{2+} analisada	$1,99 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,72 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
Faixa linear	$1,99 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,90 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$
Inclinação da reta (R)	0,997
Limite de detecção (LD)	$2,86 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autoria Própria

Com isso verifica-se que o ligante BTF tem sua intensidade de luminescência afetada pela mínima quantidade de íons cobre presentes em solução, o que confere uma alta sensibilidade deste ligante frente a interação com este cátion metálico. De modo comparativo,

temos os dados apresentados na Tabela 9 que apresenta os valores de limite de detecção obtidos na literatura em estudos similares ao apresentado neste trabalho.

Tabela 9: Comparação do quimiossensor BTF com os apresentados na literatura para detecção de íons Cu^{2+}

Quimiossensor	Método de detecção	LD (mol L^{-1})	Referência
2CMIMN1O (base de <i>Schiff</i>)	Fluorescência (turn-off)	$2,74 \times 10^{-6}$	[91]
Derivado de oxidazol	Fluorescência (turn-off)	$8,71 \times 10^{-7}$	[92]
Sensor T (base de <i>Schiff</i>)	Fluorescência turn-off)	$1,60 \times 10^{-8}$	[93]
Diformil fenol	Fluorescência turn-off)	$1,12 \times 10^{-8}$	[62]
BTF (base de <i>Schiff</i>)	Fluorescência turn-off)	$2,86 \times 10^{-12}$	Este trabalho

Fonte: Autoria própria

Existem na literatura, conforme apresentado na Tabela 9, outros quimiossensores para o monitoramento, detecção e quantificação de íons Cu^{2+} em solução e tomando por base esses dados, verifica-se que o limite de detecção desses quimiossensores corresponde a valores muito baixos. Porém, o valor de LD obtido para o ligante BTF foi o menor obtido. Esse resultado comprova a alta sensibilidade de detecção do ligante BTF, ou seja, sua intensidade reativa de emissão de luminescência é afetada pela menor quantidade de matéria possível do analito de interesse, como os íons cobre. Esse resultado evidencia a importância do estudo sobre esse ligante BTF e sua potencialidade como uma sonda (quimiossensor em solução) ou como plataforma sensorial (quimiossensor imobilizado em membrana polimérica – optodo).

5.12. Investigação da homogeneidade da membrana contendo o material sensório BTF

A partir dos espectros para cada membrana sintetizada para os estudos anteriormente descritos, observou-se que os valores de I_0 variavam consideravelmente de uma membrana para a outra. Para cada estudo, as membranas utilizadas foram sintetizadas no mesmo dia e seguiu-se o mesmo procedimento de síntese, já otimizado. No entanto esta verificação originou o questionamento sobre a uniformidade de dispersão do ligante BTF na matriz do PVC, causa esta provável para a diferença de intensidade relativa de emissão para cada membrana.

A fim de investigar a homogeneidade da membrana, realizaram-se os seguintes estudos: determinação da espessura da membrana por meio do micrômetro digital; verificação de intensidade relativa de emissão das membranas do lado externo e interno e mapeamento

por microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal de luminescência das membranas.

A síntese das membranas foi realizada por meio do método *casting* e a espessura de cada membrana foi estimada com o auxílio de um micrômetro digital em que foram coletadas as medidas de espessura em cinco pontos diferentes. O valor médio da espessura determinado foi de 0,0682 mm ($\pm 0,005$ mm). A determinação da espessura é importante por dois fatores principais:

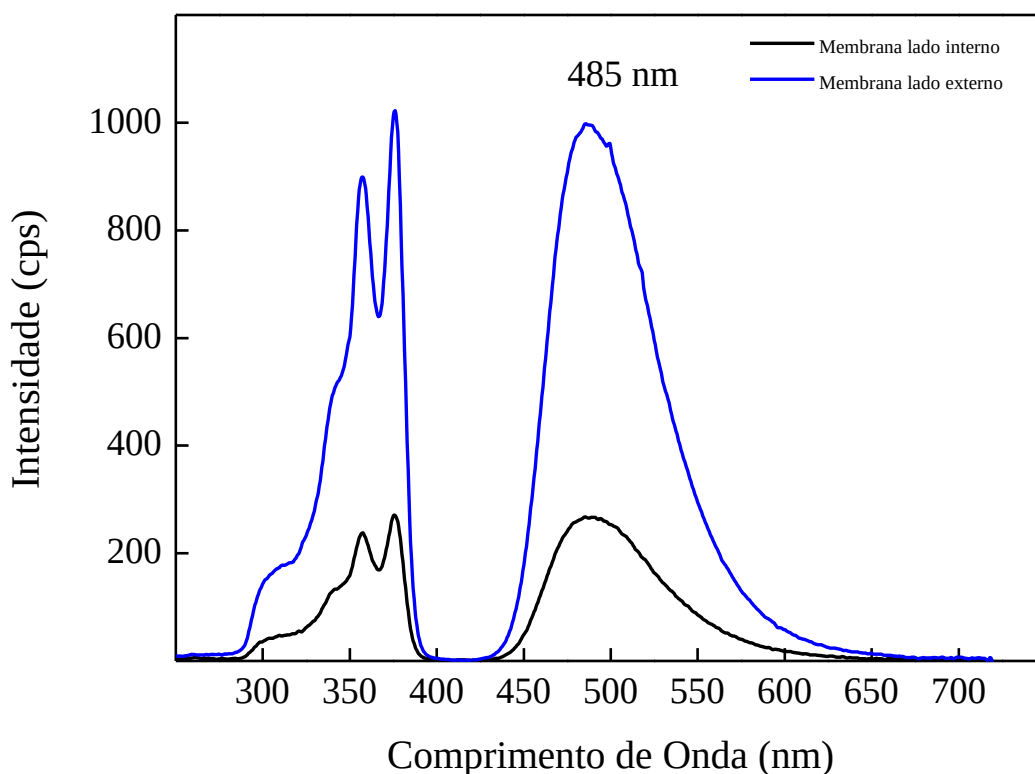
- i. a determinação da concentração do material sensório em cada membrana (fazendo uso do volume da membrana) e
- ii. verificação da homogeneidade da membrana.

Assim, observou-se que no centro da membrana a espessura é menor (0,061 mm) em relação às bordas (0,076 mm). Cada membrana sintetizada possui um diâmetro de 40 mm e para a montagem do optodo a membrana é cortada e seu diâmetro fica com 20 mm. Assim, como a espessura varia do centro para as bordas, cada optodo foi montado de modo que a parte central de cada membrana fosse utilizada. No entanto, a região do centro não, necessariamente, contém a maior quantidade do material sensório, o ligante BTF.

A fim de se ter um indício da não uniformidade de disposição do ligante na matriz polimérica de PVC, realizou-se as medidas de luminescência em ambos os lados de uma membrana contendo $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do ligante BTF. Isto porque no processo de evaporação do solvente THF, o lado interno da membrana fica em contato direto com a placa de Petri e do lado externo configura-se no lado que não tem contato com o vidro da placa no processo de síntese da membrana. É importante salientar que todos os estudos relatados anteriormente, a montagem de cada optodo consistiu em deixar o lado interno da membrana disponível para os ensaios (caracterização e imersão em soluções de pH e cátions metálicos).

A Figura 38 ilustra os espectros de emissão e de excitação obtidos para a membrana do lado interno e externo. Os espectros foram obtidos para uma mesma membrana em que foi, cuidadosamente, colocada na mesma posição de incidência do feixe dentro do Espectrofluorímetro.

Figura 38: Espectros de luminescência para a membrana contendo BTF lado interno (linha preta) e lado externo (linha azul). Excitação em 375 nm, emissão em 485 nm, fenda de emissão e excitação de 6,0 nm.



A intensidade relativa de emissão para a membrana do lado externo é de aproximadamente 4 vezes maior que a intensidade para o lado interno. Essa observação pode ser justificada pelo fato de que o ligante BTF não está completamente disperso em toda a espessura da membrana de PVC. Também é possível inferir que durante o processo de evaporação do solvente THF, o PVC por possuir maior densidade que o ligante BTF pode se depositar no fundo da placa de Petri; aumentando sua concentração no lado interno da membrana. Como o PVC, não apresenta emissão de luminescência, conforme apresentado na Figura 18, a intensidade fica reduzida uma vez que se deve ter menor a concentração do ligante BTF neste lado da membrana.

As membranas foram caracterizadas também pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em que as Figuras 39 e 40 apresentam as imagens obtidas tanto para a membrana de PVC contendo ligante BTF na concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, como para a membrana de referência, que contém apenas o PVC e DBF.

Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a membrana de PVC contendo o ligante BTF. Escala de 10 μm .

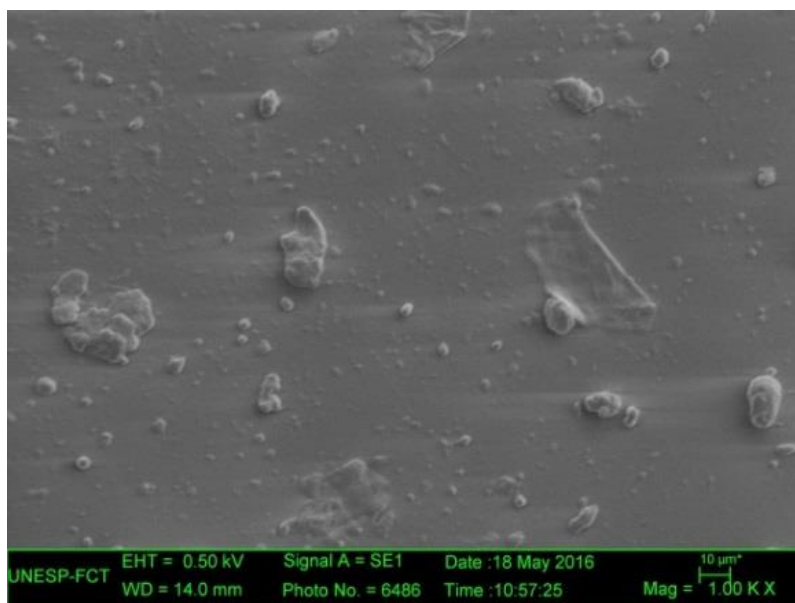
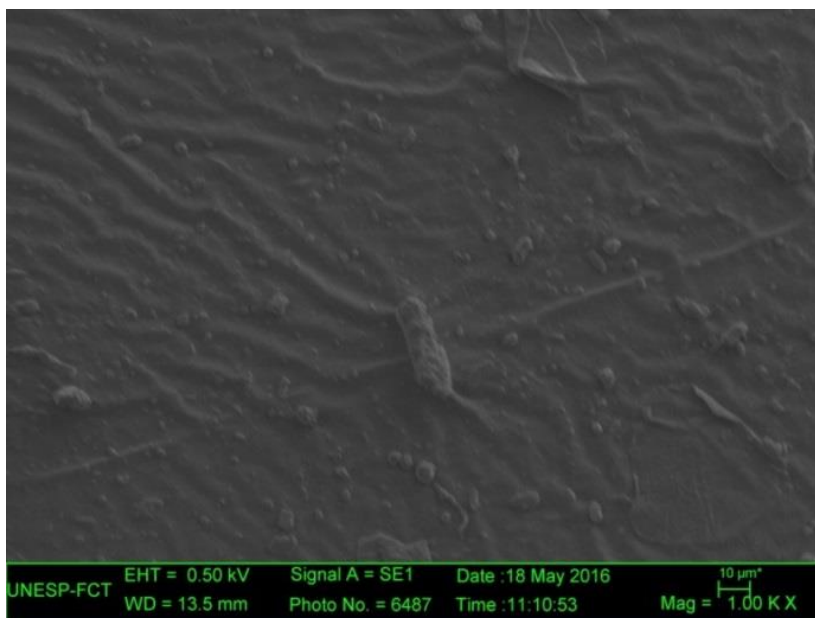


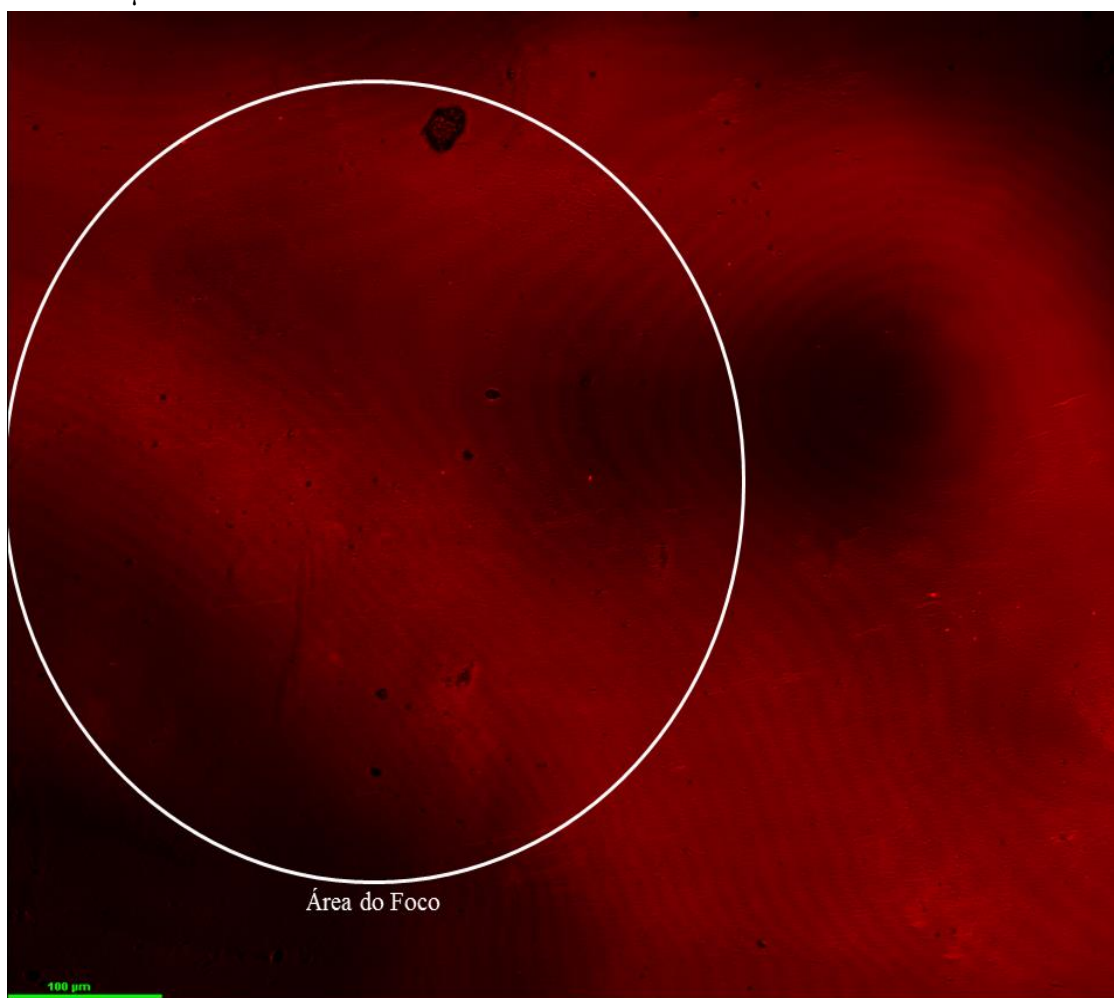
Figura 40: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a membrana contendo apenas o PVC e plastificante DBF (membrana de referência). Escala de 10 μm .



Observa-se nas imagens a formação de aglomerados que são oriundos da dissolução parcial do ligante BTF (Figura 39) e do PVC (Figura 40) no solvente THF. Essa irregularidade confere a diferença da intensidade de emissão observada para as membranas sintetizadas ao longo dos estudos apresentados.

Por meio da microscopia confocal foi possível verificar as intensidades de luminescência do material sensório disperso na matriz polimérica, confirmando se a interação do ligante BTF no PVC foi realizada de maneira homogênea. As imagens obtidas para a membrana contendo o ligante BTF são apresentadas na Figura 41.

Figura 41: Imagem de microscopia confocal por fluorescência da membrana contendo ligante BTF, com comprimento de onda de excitação de 561 nm, com diferentes focos de imagem: lado externo. Escala de 100 μm .



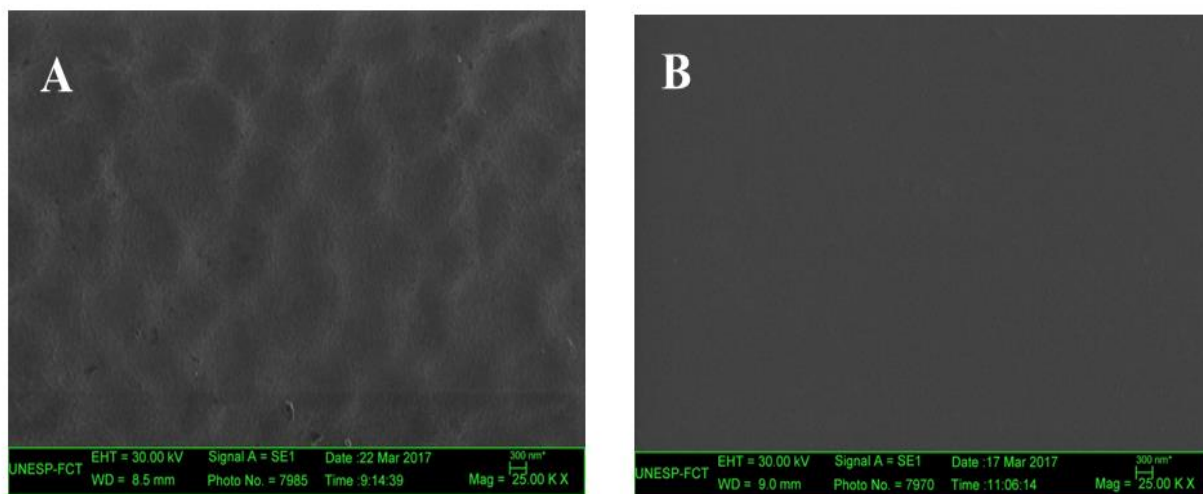
Como a imagem foi obtida com grande contraste e resolução nos eixos X, Y, Z, ou seja, é tridimensional, foi possível perceber qual a dispersão do ligante BTF em toda a matriz polimérica de PVC. A imagem da Figura 38 é um recorte de uma membrana contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante BTF. Na imagem as áreas mais claras indicam a maior intensidade relativa de emissão, ou seja, é onde se tem a maior dispersão do BTF na matriz polimérica. Desta forma verifica-se que o ligante não está totalmente disperso em toda a membrana sintetizada. Com isso é possível inferir que a falta de uniformidade da membrana polimérica

pode estar relacionada com dois fatores: i. técnica usada para a síntese da membrana e ii. afinidade do ligante BTF em relação ao poli(cloreto de vinila).

A fim de investigar a influência destes fatores, inicialmente realizaram-se alterações no método da síntese da membrana polimérica sendo que um deles consistiu na utilização de uma cuba ultrassônica para melhor solubilização do PVC na solução do ligante BTF em THF. Este procedimento foi realizado para a síntese das membranas utilizadas dos estudos apresentados no item 5.10. Também, fez-se uso de outra técnica de formação da membrana, o *spin-coating* em que a mistura reacional utilizada configurou-se a mesma, porém o método de depósito desta sobre o substrato foi realizado por um processo diferente.

De modo a comparar as duas técnicas de síntese da membrana, realizou-se novamente a caracterização morfológica por MEV. A Figura 42 apresenta as imagens da microscopia obtidas para o substrato de quartzo contendo o filme com o ligante BTF (A) e o substrato de quartzo sem o filme polimérico (B).

Figura 42: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o vidro de quartzo A: recoberto com a membrana contendo o ligante BTF depositado pela técnica de spin-coating, B: quartzo sem a membrana de PVC. Escala de 300 nm.



Com essas imagens é possível perceber que a alteração do método de síntese da membrana polimérica melhorou a dispersão do filme por todo o substrato conferindo assim, por meio da técnica de *spin-coated* uma camada uniforme do filme sob o quartzo, minimizando assim a influência de diferentes espessuras na membrana.

Também se observa na imagem 42 a não existência de aglomerados oriundos da solubilização incompleta ou do ligante BTF em solução, ou do PVC que foram observados nas imagens 36 e 37. Isso porque, após o estudo de tempo de imersão e reversibilidade, a

síntese das membranas ainda consistiu no método *casting*, mas com a realização do procedimento de solubilizar o PVC no THF por meio do ultrassom.

Todavia, observa-se que apenas com essa modificação de procedimento ainda não se obteve uma completa dispersão do ligante BTF na membrana polimérica, isso porque ainda as membranas sintetizadas apresentavam diferentes intensidades relativas de emissão. Com isso alguns outros fatores devem estar sendo determinantes para essa falta de homogeneidade de disposição do ligante BTF ao longo da membrana polimérica, como a afinidade do ligante com o polímero PVC.

Tem-se na literatura que a seleção dos polímeros para aplicações específicas, como membranas seletivas, depende das características mecânicas e propriedades de superfície (hidrofilicidade/hidrofobicidade) que determinam a biocompatibilidade, durabilidade, permeabilidade e capacidade de sorção de água. Já as propriedades relacionadas com o peso molecular, influenciam a estabilidade térmica, a temperatura de transição vítrea (T_g), e a temperatura de fusão (T_m), enquanto as propriedades estruturais (morfologia, tamanho de poro) determinam o transporte de massa de água através dos polímeros [94].

Com isso verifica-se que serão necessários demais estudos e ensaios (elétricos e mecânicos) para aferir a afinidade do ligante BTF com o polímero de PVC na composição das membranas, a fim de se aprimorar a membrana sintetizada e diminuir a influência da falta de homogeneidade desta.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados considera-se que a síntese tanto do ligante como das membranas poliméricas foram realizadas de maneira eficaz em que através das caracterizações confirmou-se o resultado da síntese do BTF e sua presença na matriz polimérica de PVC. O ligante BTF, com o procedimento de síntese apresentou rendimento de 72% e nos espectros de UV-Vis, identificou-se as bandas características as transições eletrônicas do grupo cromóforo ($C=N$) que evidencia a formação da Base de *Schiff* que caracteriza o tipo do ligante sintetizado.

A interação do ligante BTF frente a diferentes cátions metálicos também foi realizada de duas formas: fazendo uso do BTF como receptor em solução e incorporado a membrana polimérica de PVC. Para o primeiro tipo de interação foi perceptível, por meio da espectroscopia no UV-Vis, a possível sensibilidade do ligante BTF em relação aos cátions Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} .

Para os estudos do ligante BTF incorporado na matriz polimérica, consistindo assim no optodo de membrana, realizaram-se as medidas de intensidade relativa de emissão em que para cada interação com os diferentes cátions deste estudo, foi possível perceber distintos sinais ópticos do ligante BTF, com destaque para os íons cobalto que o ligante BTF apresentou comportamento de quimiossensor do tipo *turn-on* em que quanto maior a concentração de íons em solução, maior a intensidade de emissão deste. Também, destacou-se a interação do BTF com os íons de cobre, em que apenas para este cátion observou-se o fenômeno de supressão da luminescência intrínseca do ligante BTF, consistindo em um quimiossensor do tipo *turn-off*.

Os parâmetros de pH, reversibilidade e tempo de imersão para a interação do ligante BTF imobilizado em membrana com o Cu^{2+} foram determinados. Inicialmente verificou-se que em valores de pH mais alcalinos, o ligante BTF tem sua intensidade relativa de emissão alterada e que o pH ajustado para 6, não há interferência no sinal do ligante, sendo este o pH utilizado para ajustar as soluções dos cátions em estudo. Em relação a reversibilidade das análises, observou-se que a interação entre o ligante BTF com o Cu^{2+} ocorre de maneira que essa interação é verificada com a supressão da intensidade relativa de emissão do ligante e esse sinal óptico é restabelecido pela imersão do optodo em uma solução de EDTA, o que indica que não há mais a interação do ligante com o agente supressor, ou seja, os íons cobre. Já o tempo de imersão ou tempo de resposta do quimiossensor com a imersão na solução contendo o analito, foi realizado apenas para o cobre, em que o tempo de 5 minutos de imersão já foi suficiente para que a interação metal:ligante ocorresse e foi observada pelos espectros de emissão do BTF.

Diferentes constantes puderem ser determinadas em cada estudo realizado, de modo a inferir os parâmetros de seletividade relativa e sensibilidade do ligante BTF frente aos cátions analisados. De maneira geral, os valores das constantes determinadas (de associação aparente e de extinção – *Stern-Volmer*) vêm a corroborar o já esperado para um ligante do tipo base de *Schiff*: interação com diferentes íons metálicos, porém com a potencialidade de aplicação deste ligante como um quimiossensor para íons cobre(II) por meio do mecanismo *turn-off*.

No entanto, alguns estudos que elucidam os mecanismos de transferência eletrônica para o referido ligante bem como a otimização dos parâmetros de síntese da membrana polimérica e construção do optodo ainda se fazem necessários para o ajuste do melhor sinal óptico do ligante frente à determinação de íons metálicos. Com isso para evidenciar as

potencialidades do material sensório em estudo, o ligante BTF, realizou-se a determinação de alguns parâmetros analíticos como estudo de interferentes e curva analítica, com cálculo do limite de detecção, deste material em solução. E, felizmente, é possível inferir que o ligante BTF em solução apresenta um valor considerável de limite de detecção (LD) para íons Cu^{2+} , $2,86 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

7. ATIVIDADES FUTURAS

A continuidade desse trabalho envolve a elucidação dos mecanismos de transferência eletrônica que atribuem a alta luminescência para o ligante BTF livre e após a coordenação com analito, o efeito de supressão dessa luminescência. Também na investigação, por meio dos ensaios mecânicos, de qual a interação entre a membrana de PVC e o material sensório, o ligante BTF, de modo a diminuir a influência da não homogeneidade da membrana e prosseguir assim com os estudos aqui apresentados para o ligante BTF apenas em solução. Por fim poderá realizado o estudo da viabilidade de aplicação analítica deste quimiossensor, tanto imobilizado em membrana, atuando como plataforma sensorial, como em solução, atuando como sonda, na detecção desses íons em amostras reais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UDHAYAKUMARI, D. and VELMATHI, S. Colorimetric and fluorescent sensor for selective sensing of Hg^{2+} ions in semi aqueous medium. **Journal of Luminescence**, v. 136, n. p. 117-121, 2013.
- [2] HARIHARAN, P. S. and ANTHONY, S. P. Selective turn-on fluorescence for Zn^{2+} and $\text{Zn}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ metal ions by single Schiff base chemosensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 848, n. p. 74-79, 2014.
- [3] AZIZ, A. A. A. and SEDA, S. H. A Novel Fluorescent Optode for Recognition of Zn^{2+} ion Based on N,N'-bis-(1-Hydroxyphenylimine)2,5-Thiophenedicarboxaldehyde (HPTD) Schiff Base. **Journal of Fluorescence**, v. 25, n. 6, p. 1711-1719, 2015.
- [4] HULANICKI, A.; GLAB, S. and INGMAN, F. Chemical Sensors Definitions and Classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.
- [5] PRODI, L.; BOLLETTA, F.; MONTALTI, M. and ZACCHERONI, N. Luminescent chemosensors for transition metal ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 205, n. p. 59-83, 2000.
- [6] MOHAMED. <ref 2 - procedimento membrana que coloca no tubo de pvc.pdf>. v. n. p.
- [7] SUAHI, F. B. M.; AHMAD, M. and HENG, L. Y. A novel polymer inclusion membranes based optode for sensitive determination of Al^{3+} ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 144, n. p. 81-87, 2015.

- [8] MARINI, V. G.; TORRI, E.; ZIMMERMANN, L. M. and MACHADO, V. G. An anionic chromogenic chemosensor based on 4-(4-nitrobenzylideneamine)-2,6-diphenylphenol for selective detection of cyanide in acetonitrile-water mixtures. **Arkivoc**, v. n. p. 146-162, 2010.
- [9] SEILER, K. and SIMON, W. Theoretical Aspects of Bulk Optode Membranes. **Analytica Chimica Acta**, v. 266, n. 1, p. 73-87, 1992.
- [10] SHARMA, P. S.; D'SOUZA, F. and KUTNER, W. Molecular imprinting for selective chemical sensing of hazardous compounds and drugs of abuse. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 34, n. p. 59-77, 2012.
- [11] OLIVEIRA, E.; SANTOS, H. M.; CAPELO, J. L. and LODEIRO, C. New emissive dopamine derivatives as fluorescent chemosensors for metal ions: A CHEF effect for Al(III) interaction. **Inorganica Chimica Acta**, v. 381, n. p. 203-211, 2012.
- [12] LI, T.; YANG, Z.; LI, Y.; LIU, Z.; QI, G. and WANG, B. A novel fluorescein derivative as a colorimetric chemosensor for detecting copper(II) ion. **Dyes and Pigments**, v. 88, n. 1, p. 103-108, 2011.
- [13] UDHAYAKUMARI, D.; SARAVANAMOORTHY, S. and VELMATHI, S. Colorimetric and fluorescent sensing of transition metal ions in aqueous medium by salicylaldehyde based chemosensor. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 32, n. 7, p. 1878-1882, 2012.
- [14] PARK, G. J.; LEE, M. M.; YOU, G. R.; CHOI, Y. W. and KIM, C. A turn-on and reversible fluorescence sensor with high affinity to Zn²⁺ in aqueous solution. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 15, p. 2517-2522, 2014.
- [15] OLIVEIRA, L. S. **Desenvolvimento de um Sistema Eletroquímico de Análise por Injeção em Fluxo para a Detecção de Cocaína**. 2011. 47 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- [16] ZIMMERMANN-DIMER, L. M. and MACHADO, V. G. Chromogenic and Fluorogenic Chemosensors for Detection of Anionic Analites. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2134-2146, 2008.
- [17] WU, J.; KWON, B.; LIU, W.; ANSLYN, E. V.; WANG, P. and KIM, J. S. Chromogenic/Fluorogenic Ensemble Chemosensing Systems. **Chem Rev**, v. 115, n. 15, p. 7893-943, 2015.
- [18] LIMA, K. M. G. J., I. M. R.; SILVA, A. M. S. AND PIMENTEL, M. F. SENSORES ÓPTICOS COM DETECÇÃO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E MÉDIO. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 2009.
- [19] RIVERA, L.; PUYOL, M.; VILLUENDAS, F. and ALONSO, J. Miniaturized setup for fluorescence sensing with optodes: Characterization of a new hemicyanine ion-selective-based membrane. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 134, n. 2, p. 863-868, 2008.
- [20] KARAPIRE, C.; TIMUR, C. and ICLI, S. A comparative study of the photophysical properties of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimides in liquid phase, PVC and sol-gel host matrices. **Dyes and Pigments**, v. 56, n. 2, p. 135-143, 2003.
- [21] HISAMOTO, H.; MIYASHITA, N.; WATANABE, K.; NAKAGAWA, E.; YAMAMOTO, N. and SUZUKI, K. Ion Sensing Film Optodes - Disposable Ion Sensing Probes for the

- Determination of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Cl⁻ Concentrations in Serum. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 29, n. 1-3, p. 378-385, 1995.
- [22] GE, Y. F.; ZHU, J. W.; ZHAO, W. L. and QIN, Y. Ion-selective optodes based on near infrared fluorescent chromoionophores for pH and metal ion measurements. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 166, n. p. 480-484, 2012.
- [23] UDHAYAKUMARI, D. and VELMATHI, S. Colorimetric chemosensor for multi-signaling detection of metal ions using pyrrole based Schiff bases. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 122, n. p. 428-435, 2014.
- [24] GHAEDI, M.; SHAHAMIRI, A.; HAJATI, S. and MIRTAMIZDOUST, B. A novel PVC-membrane optical sensor for high sensitive and selective determination of Cu²⁺ ion based on synthesized (E)-N'-(pyridin-2-ylmethylene)isonicotin-ohydrazide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, n. p. 483-488, 2014.
- [25] SHAMSIPUR, M.; POURSAHERI, T.; KARAMI, A. R.; HOSSEINI, M.; MOMENI, A.; ALIZADEH, N.; YOUSEFI, M. and GANJALI, M. R. Development of a new fluorimetric bulk optode membrane based on 2,5-thiophenylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazole) for nickel(II) ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, n. 1, p. 55-60, 2004.
- [26] AZIZ, A. A. A. A novel highly sensitive and selective optical sensor based on a symmetric tetradentate Schiff-base embedded in PVC polymeric film for determination of Zn²⁺ ion in real samples. **Journal of Luminescence**, v. 143, n. p. 663-669, 2013.
- [27] KALYAN, Y.; PANDEY, A. K.; BHAGAT, P. R.; ACHARYA, R.; NATARAJAN, V.; NAIDU, G. R. K. and REDDY, A. V. R. Membrane optode for mercury(II) determination in aqueous samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 377-382, 2009.
- [28] FAN, L. J.; ZHANG, Y.; MURPHY, C. B.; ANGELL, S. E.; PARKER, M. F. L.; FLYNN, B. R. and JONES, W. E. Fluorescent conjugated polymer molecular wire chemosensors for transition metal ion recognition and signaling. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 3-4, p. 410-422, 2009.
- [29] GUPTA, V. K.; SINGH, A. K. and KUMAWAT, L. K. Thiazole Schiff base turn-on fluorescent chemosensor for Al³⁺ ion. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 195, n. p. 98-108, 2014.
- [30] AZIZ, A. A. A. and SEDA, S. H. Detection of trace amounts of Hg²⁺ in different real samples based on immobilization of novel unsymmetrical tetradentate Schiff base within PVC membrane. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 197, n. p. 155-163, 2014.
- [31] DADAMOS, T. R. L. and TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 19, p. 4552-4558, 2009.
- [32] RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; TEIXEIRA, M. F. S.; FATIBELLO, O.; DOCKAL, E. R.; BONIFACIO, V. G. and LINO, L. H. M. Electrochemical sensor for ranitidine determination based on carbon paste electrode modified with oxovanadium (IV) salen complex. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 33, n. 7, p. 4081-4085, 2013.
- [33] MARTIN, C. S.; DADAMOS, T. R. L. and TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel-salen polymeric film modified electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 175, n. p. 111-117, 2012.

- [34] DADAMOS, T. R.; MARTIN, C. S. and TEIXEIRA, M. F. S. Development of Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Polymer Film Nickel-Salen for Determination of Dissolved Oxygen. **Eurosenors Xxv**, v. 25, n. p. 2011.
- [35] TEIXEIRA, M. F. S. and DADAMOS, T. R. L. An electrochemical sensor for dipyrone determination based on nickel-salen film modified electrode. **Proceedings of the Eurosenors Xxiii Conference**, v. 1, n. 1, p. 297-300, 2009.
- [36] ARVAND, M. and LASHKARI, Z. Sensitive and selective detection of trace copper in standard alloys, food and biological samples using a bulk optode based on N,N'-(4,4'-ethylene biphenyl) bis(3-methoxy salicylidine imine) as neutral carrier. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 107, n. p. 280-288, 2013.
- [37] NA, Y. J.; CHOI, Y. W.; YOU, G. R.; YANG, S. D. and KIM, C. Cap-type Schiff base acting as fluorescence sensor for zinc(II) and colorimetric sensor for iron(II), copper(II), and zinc(II) in aqueous media. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 247, n. p. 2014.
- [38] COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 7, p. 410-421, 2004.
- [39] FATIBELLO, O.; DOCKAL, E. R. and MARCOLINO, L. H. Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes. **Analytical Letters**, v. 40, n. 10, p. 1825-1852, 2007.
- [40] EBRAHIMI, H. P.; HADI, J. S.; ABDULNABI, Z. A. and BOLANDNAZAR, Z. Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, n. p. 485-492, 2014.
- [41] BHATTACHARJEE, C. R.; DATTA, C.; DAS, G. and MONDAL, P. Novel photoluminescent mesogenic Schiff-base ligands bearing [N4O4] donors and their bimetallic Zn(II) complexes. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 32, n. 4, p. 735-741, 2012.
- [42] BORISOVA, N. E.; RESHETOVA, M. D. and USTYNYUK, Y. A. Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic Schiff bases. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 1, p. 46-79, 2007.
- [43] BHAR, K.; CHOUBEY, S.; MITRA, P.; ROSAIR, G.; RIBAS, J. and GHOSH, B. K. Synthesis, structures, luminescence and magnetic properties of two dinuclear $\mu(1,5)$ dicyanamide bridged copper(II) complexes containing a tetradentate N-donor Schiff base. **Journal of Molecular Structure**, v. 988, n. 1-3, p. 128-135, 2011.
- [44] MUKHERJEE, P.; BISWAS, C.; DREW, M. G. B. and GHOSH, A. Structural variations in Ni(II) complexes of salen type di-Schiff base ligands. **Polyhedron**, v. 26, n. 13, p. 3121-3128, 2007.
- [45] KOCYIGIT, O. and GULER, E. The (salophen)-bridged Fe/Cr (III) capped complexes with triphenylene core: Synthesis and characterization. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 696, n. 19, p. 3106-3112, 2011.
- [46] HOSSEINI, M.; GHAFARLOO, A.; GANJALI, M. R.; FARIDBOD, F.; NOROUZI, P. and NIASARI, M. S. A turn-on fluorescent sensor for Zn^{2+} based on new Schiff's base derivative in aqueous media. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 198, n. p. 411-415, 2014.

- [47] GANJALI, M. R.; HOSSEINI, M.; KARIMI, A.; HAJI-HASHEMI, H.; SALAVATI-NIASARI, M. and NOROUZI, P. Holmium(III)-selective fluorimetric optode based on N,N-bis (salicylidene)-naphthylene-1,8-diamine as a neutral fluorogenic ionophore. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, n. p. 224-229, 2014.
- [48] DUTTA, M. and DAS, D. Recent developments in fluorescent sensors for trace-level determination of toxic-metal ions. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 32, n. p. 113-132, 2012.
- [49] KAUR, N. and KUMAR, S. Colorimetric metal ion sensors. **Tetrahedron**, v. 67, n. 48, p. 9233-9264, 2011.
- [50] EL-NAHASS, M. N.; EL-AZIZ, D. M. A. and FAYED, T. A. Selective “on–off–on” switchable chemosensor for metal ions detection and its complexes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 205, n. p. 377-390, 2014.
- [51] LIU, Z.; XU, H.; CHEN, S.; SHENG, L.; ZHANG, H.; HAO, F.; SU, P. and WANG, W. Solvent-dependent "turn-on" fluorescence chemosensor for Mg(2+) based on combination of C=N isomerization and inhibition of ESIPT mechanisms. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 149, n. p. 83-9, 2015.
- [52] HOSSAIN, S. M.; SINGH, K.; LAKMA, A.; PRADHAN, R. N. and SINGH, A. K. A schiff base ligand of coumarin derivative as an ICT-Based fluorescence chemosensor for Al3+. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, n. p. 1109-1117, 2017.
- [53] CHENG, J. H.; MA, X. F.; ZHANG, Y. H.; LIU, J. Y.; ZHOU, X. G. and XIANG, H. F. Optical Chemosensors Based on Transmetalation of Salen-Based Schiff Base Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 3210-3219, 2014.
- [54] JIANG, J. Q.; SUN, C. L.; SHI, Z. F.; XU, Z. G. and ZHANG, H. L. A ppb level turn-on fluorescence chemosensor for the detection of Zn2+. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 220, n. p. 659-664, 2015.
- [55] PAVONI, J. F. N.-J., W. F. P.; SPIROPULOS, M. A.; ARAÚJO, D. B. An experimental setup for fluorescence measurement. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 4, p. 9, 2014.
- [56] PENG, X. J.; SONG, F. L.; LU, E.; WANG, Y. N.; ZHOU, W.; FAN, J. L. and GAO, Y. L. Heptamethine cyanine dyes with a large stokes shift and strong fluorescence: A paradigm for excited-state intramolecular charge transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 12, p. 4170-4171, 2005.
- [57] ARAÚJO, L. M. P. D. **Análise de detecção de fluorescência para aplicação em sistemas de diagnóstico em saúde**. 2010. 93 f. Mestrado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- [58] ESPENSON, J. H. and KIRKER, G. W. Some Cobalt Complexes of Binucleating Schiff-Base Ligands. **Inorganica Chimica Acta-Articles**, v. 40, n. 1, p. 105-110, 1980.
- [59] ZARPELON, F. **Preparação, caracterização e aplicação de filmes finos de PAH/PAA com nanopartículas de prata no tratamento microbiológico de efluentes industriais para reuso**. 2013. 81 f. Mestrado - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

- [60] CEYHAN, G.; TUMER, M.; KOSE, M.; MCKEE, V. and AKAR, S. Structural characterization, luminescence and electrochemical properties of the Schiff base ligands. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 11, p. 2917-2928, 2012.
- [61] AKSUNER, N. Development of a new fluorescent sensor based on a triazolo-thiadiazin derivative immobilized in polyvinyl chloride membrane for sensitive detection of lead(II) ions. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 157, n. 1, p. 162-168, 2011.
- [62] NASKAR, B.; MODAK, R.; MAITI, D. K.; BAUZÁ, A.; FRONTERA, A.; MAITI, P. K.; MANDAL, S. and GOSWAMI, S. A highly selective "ON-OFF" probe for colorimetric and fluorometric sensing of Cu²⁺ in water. **RSC Adv.**, v. 7, n. 19, p. 11312-11321, 2017.
- [63] AKSUNER, N.; HENDEN, E.; YILMAZ, I. and CUKUROVALI, A. A novel optical chemical sensor for the determination of nickel(II) based on fluorescence quenching of newly synthesized thiazolo-triazol derivative and application to real samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 166-167, n. p. 269-274, 2012.
- [64] AKSUNER, N.; HENDEN, E.; YILMAZ, I. and CUKUROVALI, A. Selective optical sensing of copper(II) ions based on a novel cyclobutane-substituted Schiff base ligand embedded in polymer films. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 134, n. 2, p. 510-515, 2008.
- [65] RIBANI, M. B., C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 9, 2004.
- [66] XIE, Y. Z.; SHAN, G. G.; LI, P.; ZHOU, Z. Y. and SU, Z. M. A novel class of Zn(II) Schiff base complexes with aggregation-induced emission enhancement (AIEE) properties: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 2, p. 467-474, 2013.
- [67] NAEIMI, H. and MORADIAN, M. Synthesis and characterization of nitro-Schiff bases derived from 5-nitro-salicylaldehyde and various diamines and their complexes of Co(II). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 156-162, 2010.
- [68] KIANFAR, A. H.; KERAMAT, L.; DOSTANI, M.; SHAMSIPUR, M.; ROUSHANI, M. and NIKPOUR, F. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni(II) and Cu(II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 77, n. 2, p. 424-429, 2010.
- [69] ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; ROMERA, S. and DOCKAL, E. R. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, v. 26, n. 7, p. 1373-1382, 2007.
- [70] GUPTA, K. C. and SUTAR, A. K. Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 272, n. 1-2, p. 64-74, 2007.
- [71] MARTIN, C. D. S. **Estudo e Caracterização da Eletropolimerização de Moléculas Nanoestruturadas a Base de Schiff**. 2013. 156 f. Mestrado - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto/SP.
- [72] SILVERSTEIN, R. M. W., F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. HOBOKEN, NJ, John Wiley & Sons 2005, p.

- [73] HOLLER, F. J. S., D. A.; CROUCH, S. R. PRINCÍPIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL. PORTO ALEGRE, BOOKMAN 2009, p.
- [74] SHRIVER, D. F. A., P. W.; LANGFIRD, C.H. Química Inorgânica. Porto Alegre, Bookman 2008, p.
- [75] DUTTA, M. and DAS, D. Recent developments in fluorescent sensors for trace-level determination of toxic-metal ions. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 0, p. 113-132, 2012.
- [76] ARVAND, M. and LASHKARI, Z. Sensitive and selective detection of trace copper in standard alloys, food and biological samples using a bulk optode based on N,N'-(4,4'-ethylene biphenyl) bis(3-methoxy salicylidene imine) as neutral carrier. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 107, n. p. 280-288, 2013.
- [77] GHOLIVAND, M. B.; NIROOMANDI, P.; YARI, A. and JOSHAGANI, M. Characterization of an optical copper sensor based on N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1-2, p. 225-231, 2005.
- [78] SEK, D.; SIWY, M.; BIJAK, K.; FILAPEK, M.; MALECKI, G.; NOWAK, E. M.; SANETRA, J.; JARCZYK-JEDRYKA, A.; LABA, K.; LAPKOWSKI, M. and SCHAB-BALCERZAK, E. Optical and electrochemical properties of novel thermally stable Schiff bases bearing naphthalene unit. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 751, n. p. 128-136, 2015.
- [79] ROY, N.; DUTTA, A.; MONDAL, P.; PAUL, P. C. and SANJOY SINGH, T. A new turn-on fluorescent chemosensor based on sensitive Schiff base for Mn²⁺ ion. **Journal of Luminescence**, v. 165, n. p. 167-173, 2015.
- [80] KACZMAREK, A. M.; POREBSKI, P. W.; MORTIER, T.; LYNEN, F.; VAN DEUN, R. and VAN HECKE, K. Near-infrared luminescence and RNA cleavage ability of lanthanide Schiff base complexes derived from N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)ethylene-1,2-diamine ligands. **J Inorg Biochem**, v. n. p. 2016.
- [81] KOSE, M.; PURTAS, S.; GUNGOR, S. A.; CEYHAN, G.; AKGUN, E. and MCKEE, V. A novel Schiff base: Synthesis, structural characterisation and comparative sensor studies for metal ion detections. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 136 Pt C, n. p. 1388-94, 2015.
- [82] ZHOU, L.; CAI, P. Y.; FENG, Y.; CHENG, J. H.; XIANG, H. F.; LIU, J.; WU, D. and ZHOU, X. G. Synthesis and photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for Cu²⁺ in water and living cells. **Analytica Chimica Acta**, v. 735, n. p. 96-106, 2012.
- [83] ABEBE, F. A.; ERIBAL, C. S.; RAMAKRISHNA, G. and SINN, E. A 'turn-on' fluorescent sensor for the selective detection of cobalt and nickel ions in aqueous media. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 43, p. 5554-5558, 2011.
- [84] RAMACHANDRAM, B. and SAMANTA, A. How important is the quenching influence of the transition metal ions in the design of fluorescent PET sensors? **Chemical Physics Letters**, v. 290, n. 1-3, p. 9-16, 1998.
- [85] ROY, N.; PRAMANIK, H. A. R.; PAUL, P. C. and SINGH, T. S. A highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for detection of Zn²⁺ based on a Schiff base.

Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 140, n. p. 150-155, 2015.

- [86] FEGADE, U.; SAHOO, S. K.; ATTARDE, S.; SINGH, N. and KUWAR, A. Colorimetric and fluorescent “on-off” chemosensor for Cu²⁺ in semi-aqueous medium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, n. p. 924-928, 2014.
- [87] GHANBARI, B.; ZAREPOUR-JEVINANI, M. and KUBICKI, M. Selective and sensitive fluorescent chemosensor based on N2O2-donor naphthodiaza-crown macrocyclic ligands for detection of Cu(II), and Zn(II). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. n. p. 2016.
- [88] DIAS JUNIOR, L. C. N., J. B. M. SOFTWARE PARA SIMULAÇÃO DE MECANISMO DE SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA: MODELO CINÉTICO DE STERN-VOLMER. **Química Nova**, v. 37, n. p. 5, 2014.
- [89] MOURA, N. M.; NUNEZ, C.; SANTOS, S. M.; FAUSTINO, M. A.; CAVALEIRO, J. A.; NEVES, M. G.; CAPELO, J. L. and LODEIRO, C. Synthesis, spectroscopy studies, and theoretical calculations of new fluorescent probes based on pyrazole containing porphyrins for Zn(II), Cd(II), and Hg(II) optical detection. **Inorg Chem**, v. 53, n. 12, p. 6149-58, 2014.
- [90] SINGH, T. S.; PAUL, P. C. and PRAMANIK, H. A. R. Fluorescent chemosensor based on sensitive Schiff base for selective detection of Zn²⁺. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, n. p. 520-526, 2014.
- [91] GANGULY, A.; GHOSH, S.; KAR, S. and GUCHHAIT, N. Selective fluorescence sensing of Cu(II) and Zn(II) using a simple Schiff base ligand: naked eye detection and elucidation of photoinduced electron transfer (PET) mechanism. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 143, n. p. 72-80, 2015.
- [92] LIN, L.; WANG, D.; YE, J.-L.; LIN, M.; WANG, D.-J. and YIN, G.-D. Oxadiazole-based selective chemosensor for copper (II) based on fluorescence quenching. **Synthetic Metals**, v. 221, n. p. 220-226, 2016.
- [93] SU, J. X.; WANG, X. T.; CHANG, J.; WU, G. Y.; WANG, H. M.; YAO, H.; LIN, Q.; ZHANG, Y. M. and WEI, T. B. Colorimetric and fluorescent chemosensor for highly selective and sensitive relay detection of Cu²⁺ and H₂PO₄⁻ in aqueous media. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 182, n. p. 67-72, 2017.
- [94] BELLINCANTA, T. P., P.; THÜMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A.; ZENI, M. Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano. **POLIMERO**, v. 21, n. p. 3, 2011.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes,
para fins de pesquisa.

Presidente Prudente, 01 / 08 / 17

Danielli das Chagas Santos.

Assinatura do autor