

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 08/12/2017.



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-benzenotetrailtetrinitrilo) 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

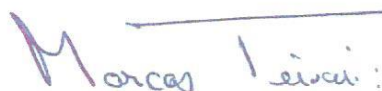
UNESP - Campus de São José do Rio Preto

Danielle das Chagas Santos

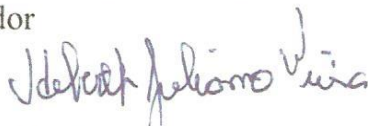
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM QUIMIOSSENSOR
BASEADO NO LIGANTE BINUCLEAR BASE DE *SCHIFF*
N,N',N'',N'''-(1,2,4,5-BENZENOTETRAILTETRANITRILO)
TETRAFENOL IMOBILIZADO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE
PVC

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
Biociências, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho", Campus de São José do
Rio Preto.

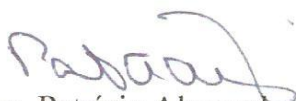
Comissão examinadora



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 tetracloridrato 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), contem 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 Fourier – 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 sensoativos 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 sensoativos” 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 sensoativo 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.

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+} , $2,86 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

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-Hydroxyphenyl)imine)-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] SUAHA, 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. **Euroensors 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 Euroensors 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 Polisulfona/Poliuretano. **POLIMERO**, v. 21, n. p. 3, 2011.