

Leandro Guarezi Nandi

**UTILIZAÇÃO DE CORANTES SOLVATOCRÔMICOS NO
PLANEJAMENTO DE DISPOSITIVOS SOLVATOCRÔMICOS E
DE SISTEMAS ÓPTICOS DE DETECÇÃO DE ANALITOS
ANIÔNICOS BASEADOS EM POLÍMEROS FUNCIONAIS**

Tese submetida Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção
do Grau de “Doutor em Química”.

Orientador:

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Florianópolis
2015

Nandi, Leandro Guarezi

Utilização de corantes solvatocrômicos no planejamento de dispositivos solvatocrômicos e de sistemas ópticos de detecção de analitos aniônicos baseados em polímeros funcionais / Leandro Guarezi Nandi ; orientador, Vanderlei Gageiro Machado - Florianópolis, SC, 2015.
183 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. corantes solvatocrômicos . 3. Quimiossensores ópticos. 4. polímeros funcionais. I. Machado, Vanderlei Gageiro. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Leandro Guarezi Nandi

**UTILIZAÇÃO DE CORANTES SOLVATOCRÔMICOS NO
PLANEJAMENTO DE DISPOSITIVOS SOLVATOCRÔMICOS E
DE SISTEMAS ÓPTICOS DE DETECÇÃO DE ANALITOS
ANIÔNICOS BASEADOS EM POLÍMEROS FUNCIONAIS**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de “Doutor em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química –UFSC-Florianópolis-SC.

Florianópolis, 27 de Fevereiro de 2015

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.
(Coordenador do Curso)

Banca examinadora:

Prof. Vanderlei G. Machado, Dr.
(QMC-UFSC)

Prof. Pedro Luiz M. Barreto, Dr.
(CCA-UFSC)

Prof. Watson Loh, Dr.
(IQ-UNICAMP)

Prof. Giovanni F. Caramori, Dr.
(QMC-UFSC)

Prof. Marcos C. Rezende, Dr.
(Universidad de Santiago de Chile)

Prof. Edson Minatti, Dr.
(QMC-UFSC)

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à CAPES, ao CNPq e à UFSC pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado, por sua orientação, dedicação, paciência, amizade, bom humor e pelos conselhos e ensinamentos que contribuíram tanto para a vida profissional quanto pessoal.

Aos meus colegas e amigos dos Laboratórios, Polissol e Solvuntur: Alexandra, Carlos, Celso, Felipe Facin, João, Jonatan, Juliana M. dos Santos, Juliana, Ismael, Gilmar, Marcelo, Renata da Silva Heying, Rafaela, Samira, Samuel, Tainá e Vanderléia.

Aos colegas e professores do Lab. de Catálise Biomimética (Lacbio), Lab. Central de Biologia Molecular (CEBIME), em especial à Elis. Ao pessoal do GEEM-Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular-UFSC em especial ao Robson e ao Prof. Giovanni F. Caramori.

À Graça, ao Jadir, aos professores (principalmente ao Prof. Dr. Edson Minatti pela orientação durante a graduação e mestrado), aos funcionários da Central de Análises (em especial ao Ângelo) e a todos os demais funcionários da UFSC que de uma maneira ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos que encontrei durante o período de graduação e pós-graduação: Alessandro Taciro, Daniela Araldi, Daniel, Diego Troobone, Ingrid, Pig, Tot, Michel, Gabriella, Francisco, Meggie, Aline, Gizelle e principalmente à Camilla R. Medeiros.

Aos membros da banca examinadora por todas as contribuições.

À minha família, especialmente aos meus pais, Valério e Mariléia, meu irmão Leonardo e minha esposa Lindsey que sempre me deram apoio e incentivo.

Finalmente, este trabalho é o reflexo de um conjunto de profissionais que tive o prazer de encontrar e que em muito contribuíram para a minha formação não só neste momento, mas também na construção do meu futuro.

Carry On

*Simple minded brain
For now you succumb
Nothing changes your way
This world insists to be the same
Based on our mistakes
The flowers fade along the road
Don't blindfold your eyes
So loneliness becomes the law
Of a senseless life*

***Follow your steps and you will
find
The unknown ways are on your
mind
Need nothing else than just your
pride
To get there (go!)***

***Now we'll have to face another
day
You won't be alone
This life is forcing us to stay
- For how long?
Cold is the wind and thunder
struck
On a stormy night
But can't you see, I'm by your
side
We are marching on!***

*Follow your steps and you will
find
The unknown ways are in your
mind
Need nothing else than just your
pride
To get there*

*So, carry on
There's a meaning to life
Which someday we may find*

*Carry on, it's time to forget
The remains from the past to
carry on*

*Follow your steps and you will
find
The unknown ways are on your
mind
Need nothing else than just your
pride
To get there*

***So, carry on
There's a meaning to life
Which someday we may find...
Carry on, it's time to forget
The remains from the past***

*So, carry on
There's a meaning to life
Which someday we may find
Carry on, it's time to forget
The remains from the past*

*Carry on, it's time to forget
The remains from the past to
carry on
Remains from the past, to carry
on
Remains from the past*

Banda: Angra
Album: Angels Cry
Ano: 1993
Música :Carry on/Composição:
Matos / André Matos

RESUMO

Uma série de 4-(fenilmetilenimino)fenóis nitrossubstituídos **1a-4a** foi sintetizada e caracterizada pelas técnicas de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , espectrometria de massa e ponto de fusão. A desprotonação em solução dos compostos levou à formação dos corantes **1b-4b**, os quais revelaram ser solvatocromicos, apresentando comportamento típico de solvatocromismo reverso. O comportamento obtido pela técnica de UV-vis foi explicado com base na interação dos corantes com o meio através de efeitos combinados, tais como, interações não específicas do soluto-solvente e ligação de hidrogênio entre os solventes e os grupos nitro e fenolatos. Os corantes **1b-3b** foram utilizados como sondas para investigar misturas binárias de solventes puros e o comportamento sinérgico observado foi atribuído a interações solvente-solvente e soluto-solvente. Um comportamento muito incomum ocorreu com o corante **4b**, que tem em sua estrutura molecular dois substituintes do tipo nitro como grupos elétron-aceitadores e dois grupos do tipo fenil nas posições orto do grupo fenolato elétron-doador. Em misturas de água com álcool, o valor de E_T (**4b**) aumenta do álcool puro (metanol, etanol, e propan-1-ol) até a adição de até 80-96 % de água. Subsequentemente, a adição de uma pequena quantidade de água provoca uma redução muito acentuada no valor de E_T (**4b**) (em metanol, isso corresponde a um desvio batocromico de 543 para 732 nm). O sistema estudado representa o primeiro exemplo na literatura de um interruptor solvatocromico que pode ser ativado por uma mudança súbita na polaridade do meio e a cor das soluções pode ser facilmente revertida pela adição de pequenas quantidades de um dos cossolventes. Em uma segunda parte do trabalho, o polímero etil(hidroxietyl)celulose (**EHEC**) foi funcionalizado com os corantes solvatocromicos merocianina de Brooker (**MB**) ou 4-(piridin-4-ilmetilenoamino)fenol. Os polímeros modificados foram facilmente transformados em filmes, que podem ser usados como sistemas de detecção cromogênico e fluorogênico (no caso da **MB**) altamente seletivos para a detecção de cianeto em água. O filme feito com a **EHEC** e a **MB** apresentou um limite de detecção (LD) de $1,9 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} . Esse filme foi aplicado com sucesso na detecção de cianeto em raízes de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), que são uma fonte conhecida de cianeto biológico endógeno. O LD apresentado pelo filme funcionalizado com 4-(piridin-4-ilmetilenoamino)fenol foi de $9,36 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} de cianeto em água. Foi verificado que a cadeia polimérica protege as unidades de detecção do meio aquoso, o que explica a capacidade do sistema estudado para detectar concentrações muito pequenas de CN^- em água, pois tal aplicação não é possível se apenas os corantes são usados em água.

Palavras-chave: solvatocromismo, corantes solvatocromicos, mistura binária de solventes, solvatação preferencial, interruptores solvatocromicos, filmes poliméricos, merocianina de Brooker, detecção de cianeto.

ABSTRACT

Four 4-[[4-(4-nitrophenyl)methylene]imino]phenols **1a–4a** were synthesized and characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectrometric techniques, as well as by melting points. After deprotonation in solution, they formed the solvatochromic phenolates **1b–4b**, which revealed a reversal in solvatochromism. Their UV–vis spectroscopic behavior was explained on the basis of the interaction of the dyes with the medium through combined effects, such as nonspecific solute–solvent interactions and hydrogen bonding between the solvents and the nitro and phenolate groups. Dyes **1b–3b** were used as probes to investigate binary solvent mixtures, and the synergistic behavior observed was attributed to solvent–solvent and solute–solvent interactions. A very unusual UV–vis spectroscopic behavior occurred with dye **3d**, which has in its molecular structure two nitro substituents as electron-acceptor groups and two phenyl groups on the phenolate electron-donor moiety. In alcohol/water mixtures, the $E_{\text{T}}(\mathbf{4b})$ values increase from pure alcohol (methanol, ethanol, and propan-1-ol) until the addition of up to 80–96% water. Subsequently, the addition of a small amount of water causes a very sharp reduction in the $E_{\text{T}}(\mathbf{4b})$ value (for methanol, this corresponds to a bathochromic shift from 543 to 732 nm). This represents the first example of a solvatochromic switch triggered by a subtle change in the polarity of the medium, the color of the solutions being easily reversed by adding small amounts of the required cosolvent. In a second part of this thesis, the polymer ethyl(hydroxyethyl)cellulose (**EHEC**) was functionalized with the solvatochromic dyes Brooker’s merocyanine (**BM**) or 4-((pyridin-4-ylmethylene)amino)phenol. The modified polymer was easily transformed in a film, which could be used as a highly selective chromogenic and fluorogenic (in the case of **BM**) chemosensor for the detection of CN^- in water. The film made with **EHEC** and **BM** showed detection limits of 1.9×10^{-5} and 1.0×10^{-7} mol L^{-1} . This film was successfully applied to the detection of CN^- in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) roots, which are a well-known source of endogenous biological CN^- . The detection limit determined for the functionalized film with 4-((pyridin-4-ylmethylene)amino)phenol was 9.36×10^{-6} mol L^{-1} for CN^- in water. The polymeric chain protects the sensing units from the medium, thus explaining the ability of this ensemble to detect very small concentrations of CN^- in water, which is not possible if only the dyes are used in water.

Keywords: solvatochromism, solvatochromic dyes, solvent binary mixtures, preferential solvation, solvatochromic switches, polymeric films, Brooker’s merocyanine, cyanide detection.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação geral para um quimiossensor óptico seletivo para um determinado analito. Adaptada da literatura (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008). 35
- Figura 2.** Representação geral das possíveis interações do quimiossensor com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base ou interações por LHs. Adaptada literatura (Machado *et al.*, 1994).. 37
- Figura 3.** Possível modelo de interação do ânion acetato com o quimiossensor baseado em uma imina que possui em sua estrutura os grupos quinolina e naftol. Os testes foram realizados em DMSO. Adaptada da literatura (Lin *et al.*, 2014). 38
- Figura 4.** Mecanismo proposto para a detecção de fluoreto em DMSO utilizando o quimiossensor baseado em uma imina possuindo um grupo pireno. Adaptado da literatura (Zang *et al.*, 2012). 39
- Figura 5.** Possível modelo de interação do cianeto com o quimiossensor baseado em uma hidrazina naftólica. Adaptada da literatura (Park *et al.*, 2014). 39
- Figura 6.** Representação do solvatocromismo negativo e positivo. Adaptada da literatura (Marcus, 1998). 41
- Figura 7. (A)** Estruturas moleculares da merocianina de Brooker (**MB**) e o (**B**) corante de Reichardt (**CR**). 42
- Figura 8.** Esquema do solvatocromismo negativo apresentado pelo **CR**, mostrando que os estados fundamental e excitado desta sonda apresentam uma grande diferença nos seus momentos de dipolo, tornando a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ altamente sensível ao solvente. 43
- Figura 9.** Esquema da SP em misturas binárias. (**A**) mistura de dois solventes na proporção 1:1. (**B**) Representação do soluto solvatado sem SP. (**C**) Representação da SP pelo solvente 2. Adaptada da literatura (Reichardt, 1988). 47

Figura 10. Curvas típicas de E_T (sonda) versus a fração em quantidade de matéria do cossolvente mais polar (X_2) da mistura binária de solventes. Adaptada da literatura (Machado <i>et al.</i> , 2014; Maksimović <i>et al.</i> , 1974).....	48
Figura 11. Funcionalização da fibra de celulose com um azo-corante seguida da utilização dessa matriz polimérica para detecção de cianeto. Adaptada da literatura (Isaad <i>et al.</i> , 2011b).....	51
Figura 12. Síntese do espiropirano funcionalizado em quitosana. Adaptada da literatura (Bertoldo <i>et al.</i> , 2011).....	52
Figura 13. Representação da estrutura da celulose funcionalizada com os derivados de hidroxiazobenzeno. A alteração da cor do corante imobilizado depende do pH da solução, tipicamente de amarelo (meio ácido) para vermelho (meio básico). Adaptada da literatura (Trupp <i>et al.</i> , 2010).....	53
Figura 14. Representação da estrutura química da celulose.	54
Figura 15. Representação das principais reações de modificação da celulose. Adaptada da literatura (Klemm <i>et al.</i> , 2005).....	55
Figura 16. Representação dos compostos 1a-4a e das espécies desprotonadas 1b-4b	67
Figura 17. Esquema de preparação dos compostos 1a-4a	73
Figura 18. Soluções de 1b-4b em acetato de etila (A), DMA (B), acetofenona (C) e metanol (D).....	74
Figura 19. Espectros de UV-vis de 1b-4b , em metanol (–), etanol (–), propan-1-ol (–), octan-1-ol (–), acetato de etila (–) e 1,2-dicloroetano (–) a 25 °C.	74
Figura 20. Orbitais de fronteira de 4a e 4b	75
Figura 21. Valores de E_T (corante) para 1b-4b em vários solventes puros em função do parâmetro de Reichardt $E_T(30)$	79

Figura 22. Estruturas de ressonância benzenoide e quinonoide para o corante 1b	80
Figura 23. Estabilização da forma quinonoide de 4b pela água.....	81
Figura 24. Influência da água nos valores de $E_T(\text{corante})$ de 1b-3b em misturas de metanol/água. (.....) Dependência linear teórica para a ausência de SP; (—) curva ajustada com equação (8); (■) dados experimentais.	83
Figura 25. (A) Influência da água sobre os valores de $E_T(\text{corante})$ de 4b em misturas metanol/água. (■) Dados experimentais. (B) Espectros selecionados de UV-vis de 4b em (a) metanol puro, (b) metanol com 80 % (mol/mol) de água, (c) metanol com 85 % (mol/mol) de água e (d) água pura (a figura inserida em (A) mostra as correspondentes soluções de 4b). (C) Efeito da adição alternada de pequenos volumes de metanol e de água sobre a razão $A_{732 \text{ nm}}/A_{538 \text{ nm}}$, na região entre 0,82 e 0,90.	85
Figura 26. Variação nos valores de $E_T(\mathbf{4b})$ de acordo com as misturas de água com: (■) metanol, (●) etanol e (▲) propan-1-ol.....	87
Figura 27. (A) Influência da água nos valores de $E_T(\text{corante})$ para 4b em misturas propan-1-ol/água. (B) Espectros selecionados de UV-vis para 4b em (a) propan-1-ol, (b) propan-1-ol com 96 % (mol/mol) de água e (c) água pura.	88
Figura 28. Relação entre os valores de $E_T(\text{corante})$ calculado e experimental para 3b e 4b em vários solventes, considerando os valores de $E_T(\text{corante})$ calculados usando as estratégias de KAT e Catalán.....	90
Figura 29. Funcionalização da EHEC com grupos merocianínicos, na forma protonada (10a e 11a).....	96
Figura 30. Funcionalização da EHEC f com a MB , na forma protonada 10a e forma desprotonada 10b	98
Figura 31. Espectro de IV da EHEC (em placa de Si).	99
Figura 32. Espectro de IV do polímero 5 (em placa de Si).	99
Figura 33. Espectro de IV do polímero 10a (em placa de Si).	100

Figura 34. Curva de TGA da EHEC	101
Figura 35. Curva de TGA para o polímero 5	102
Figura 36. Curva de TGA do polímero 10a	102
Figura 37. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de MB e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando-se os valores de absorvância em 392 nm.	103
Figura 38. Imersão do filme em solução aquosa de TBACN ($6,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹): (A) foto para o filme de 10a e (B) foto para o filme da EHEC com MB (mistura física). As fotos foram feitas após 3 minutos de imersão do filme.	104
Figura 39. Funcionalização da EHEC com a imina 8 na forma protonada 11a e forma desprotonada 11b	105
Figura 40. Espectro de IV do filme de 11a (em placa de silício).	106
Figura 41. Espectro de IV do composto 9a (pastilha de KBr).	107
Figura 42. Curva de TGA para o polímero 11a	108
Figura 43. Filme obtido pela mistura física entre EHEC e corante 8	108
Figura 44. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de 9a e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando-se os valores de absorvância em 455 nm.	109
Figura 45. Imersão do filme em solução aquosa de TBACN ($6,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹): (A) foto para o filme de 11a e (B) foto para o filme da EHEC com 9a (mistura física). As fotos foram feitas após 3 minutos de imersão do filme.	110
Figura 46. Valores de absorvância para 10a coletadas em 468,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a	112
Figura 47. (A) Filmes de 10a , 10b e 10a após a imersão em solução aquosa contendo HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e	

Γ [c(ânion) = $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹]. **(B)** Os mesmos filmes expostos à lâmpada de UV (365 nm)..... 114

Figura 48. Influência do pH da solução aquosa na determinação de CN⁻ utilizando-se o filme de **10a**. 114

Figura 49. Reversibilidade do filme de **10a** na detecção de CN⁻ em solução aquosa. 115

Figura 50. **(A)** Espectros de UV-vis e **(B)** fluorescência para os filmes de (a) **10a**, (b) **10b** e **10a** na presença de (c) HSO₄⁻, (d) H₂PO₄⁻, (e) NO₃⁻, (f) CN⁻, (g) CH₃COO⁻, (h) F⁻, (i) Cl⁻, (j) Br⁻ e (k) Γ em água [c(ânion) = $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹]. 116

Figura 51. **(A)** Espectros de UV-vis do filme de **10a** depois da imersão em água contendo concentrações crescentes de CN⁻ a 25 °C. **(B)** Curva da variação da absorbância em 468 nm do filme de **10a** com o aumento da concentração de CN⁻. (—) ajuste dos dados experimentais para a determinação da constante de ligação. 117

Figura 52. **(A)** Espectros de emissão do filme **10a** após a imersão em soluções aquosas de CN⁻ com diferentes concentrações a 25 °C. **(B)** Curva da variação da intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm para o filme após a imersão em soluções aquosas de CN⁻ com diferentes concentrações a 25 °C. (—) ajuste dos dados experimentais para a determinação da constante de ligação..... 118

Figura 53. Curva de titulação de **10a** imerso em água contendo quantidades crescentes de CN⁻ usando as absorbâncias normalizadas **(A)** e os espectros de emissão de fluorescência normalizados **(B)**. Os segmentos lineares de cada curva foram utilizados para calcular o LD e LQ. 119

Figura 54. **(A)** Espectros de UV-vis e **(B)** emissão de fluorescência do filme de **10a** (—) antes e (---) depois da imersão no extrato de mandioca. 121

Figura 55. Valores de absorbância para **11a** coletadas em 498,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a. 122

- Figura 56.** Valores de absorvância para **9a** coletadas em 476,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a 122
- Figura 57.** Valores de absorvância para **12a** coletadas em 534,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a 123
- Figura 58.** Fotos do corante **9b** em (a) água (b) metanol (c) etanol (d) acetato de etila (e) filme de **11b** após imersão em H_2O 124
- Figura 59.** Filmes de **11a**, **11b** e **11a** após a imersão em solução aquosa contendo HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^- [$c(\text{ânion}) = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$]. 125
- Figura 60.** Espectros de UV-vis para os filmes de (a) **10a**, (b) **10b** e **10a** na presença de (c) HSO_4^- , (d) $H_2PO_4^-$, (e) NO_3^- , (f) CN^- , (g) CH_3COO^- , (h) F^- , (i) Cl^- , (j) Br^- e (k) I^- em água [$c(\text{ânion}) = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$]. 125
- Figura 61.** Influência do pH da solução aquosa na determinação de CN^- utilizando-se o filme de **11a**. 126
- Figura 62.** Reversibilidade do filme de **11a** na detecção de CN^- em solução aquosa. 126
- Figura 63.** (A) Curva da variação da absorvância em 498 nm do filme **11a** com o aumento da concentração de CN^- . (—) ajuste dos dados experimentais para a determinação da constante de ligação. (B) Curva de titulação normalizada utilizada para determinar LD e LQ. (---) ajuste linear dos dados experimentais para a determinação da de LD e LQ. 127

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1.** Aplicações comerciais de éteres de celulose (Steinbüchel *et al.*, 2002). 56
- Tabela 2.** Valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b-4b** em 23 solventes puros a 25 °C e suas ‘polaridades’ correspondentes $E_T(30)$ e os parâmetros de Kamlet-Abboud-Taft. 77
- Tabela 3.** Parâmetros das misturas binárias metanol/água a 25 °C ^a 82
- Tabela 4.** Coeficientes de correlação a, b e s obtidos das análises multiparamétricas de KAT, ^a Desvio Padrão (S.D.), número de solventes (N), coeficiente de correlação (r) e significância (F) através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b-4b** em vários solventes. 89
- Tabela 5.** Coeficientes de correlação a, b e s obtidos das análises multiparamétricas de Catalán^a através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b-4b** em vários solventes. 89
- Tabela 6.** Coeficientes de correlação a, b, c e d obtidos das análises multiparamétricas da nova abordagem de Catalán através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b-4b** em vários solventes. 92
- Tabela 7.** Comprimento de onda de máxima absorção e intensidade de emissão de fluorescência para a **MB** na forma protonada e desprotonada e para os filmes **10a** e **10b** em solução aquosa. A desprotonação foi feita adicionando-se uma solução aquosa de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio em cada frasco contendo 2 mL de água. 113
- Tabela 8.** Valores de λ_{max} e de E_T (kcal mol⁻¹) de **9b** em vários solventes e para o filme de **11b** em solução aquosa. 124

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
c	velocidade da luz no vácuo
$c ()$	concentração de uma determinada espécie química em mol L ⁻¹
CMC	carboximetilcelulose
CR	corante de Reichardt
d	duplete
dd	duplo duplete
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DS _{alquil}	número médio de substituintes alquil por unidade de anidroglicose
EHEC	etil(hidroxi)etil celulose
ESI	ionização por electrospray
E_T	energia de transição molar
$E_T(30)$	energia de transição molar de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato
Et ₃ N	trietilamina
GP	grau de polimerização
H	constante de Planck
HEC	hidroxietilcelulose
HPC	hidroxipropilcelulose
HRMS	High-resolution Mass Spectrometry (Espectrometria de massas de alta resolução)
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
LH	ligação de hidrogênio
MB	merocianina de Brooker
MC	metilcelulose
MHEC	metil(hidroxi)etilcelulose
MHPC	metil(hidroxipropil)celulose
MS _{EO}	número médio de substituintes do óxido do etileno por unidade de anidroglicose
M_w	massa molar ponderal média
M_n	massa molar numérica média
N_A	constante de Avogadro
nm	nanômetro (1×10^{-9} m)
OMS	Organização Mundial da Saúde

p.f.	ponto de fusão
ppm	parte por milhão
PMDETA	<i>N,N,N,N,N</i> - pentametildietilenotriamina
r	coeficiente de correlação
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono
s	simpleto
S_1, S_2, S_{12}	representam respectivamente, solvente menos polar, solvente mais polar e um complexo formado pelos solventes S_1 e S_2
SA	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
SB	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
S.D.	desvio padrão
SP	solvatação preferencial
SPP	parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
t	triplete
TBACN	cianeto de tetra- <i>n</i> -butilamônio
TBAOH	hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
TsCl	cloreto de tosila
TsO ⁻	tosil
TOF	Tempo de voo (time of flight)
UV-vis	região do ultravioleta-visível (400 a 800 nm)
X_1 e X_2	frações em quantidade de matéria, respectivamente, dos solventes puros S_1 e S_2 na mistura
X_1^L, X_2^L e X_{12}^L	frações em quantidade de matéria de S_1, S_2 and S_{12} respectivamente, no microambiente do corante
λ_{max}	comprimento de onda de máxima absorção
α	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Kamlet-Abboud-Taft
β	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Kamlet-Abboud-Taft
$f_{2/1}$ e $f_{12/1}$	parâmetros de SP que medem respectivamente a tendência de que a sonda seja solvatada por S_2 e S_{12} em relação ao solvente S_1
π^*	parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Kamlet-Abboud-Taft
δ	deformação angular da ligação química
ν	estiramento da ligação químicas

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	31
1.INTRODUÇÃO.....	31
1.1. Química supramolecular.....	32
1.1.1. Importância das espécies aniônicas.....	32
1.1.1.1. Cianeto.....	33
1.1.2. Quimiossensores cromogênicos.....	35
1.1.2.1.Quimiossensores baseados em reações ácido-base e/ou em interações por ligações de hidrogênio.....	37
1.2.Sondas solvatocrômicas.....	40
1.3.Equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (KAT) e de Catalán.....	44
1.4. Misturas binárias de solventes e solvatação preferencial.....	45
1.5. Filmes poliméricos e aplicações em sistemas ópticos de detecção de ânions.....	50
1.6. Celulose e seus derivados.....	53
Capítulo 2.....	57
2. OBJETIVOS.....	57
2.1. Objetivo geral.....	57
2.2.Objetivos específicos.....	57
Capítulo 3.....	59
3.METODOLOGIA.....	59

3.1. Materiais utilizados.....	59
3.2. Instrumentação.....	59
3.3. Sínteses dos 4-(fenilmetilenoimino)fenóis nitrossubstituídos 1a-4a	61
3.3.1. 4-(4-Nitrobenzilidenoamino)fenol (1a).....	61
3.3.2. 2,4-Dinitrobenzilidenoamino)fenol (2a).....	61
3.3.3. 4-(4-Nitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenol (3a).....	62
3.3.4. (2,4-Dinitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenol (4a).....	62
3.4. Funcionalização da etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC).....	63
3.4.1. Preparação da EHEC tosilada (5).....	63
3.4.2. 4-(2-(Piridin-4-il)vinil)fenol (6).....	64
3.4.3. Iodeto de 4-[2-(4-hidroxifenil)vinil]-1-metilpiridínio (7a).....	64
3.4.4. 4-(Piridin-4-ilmetilenoamino)fenol (8).....	65
3.4.5. Iodeto de 4-(4 hidroxifenil)imino]metil(-1-metilpiridínio) (9a)...65	
3.4.6. Modificação do polímero (10a).....	66
3.4.7. Modificação do polímero (11a).....	66
3.4.8. Síntese do iodeto de 4-((4-hidroxifenil)diazenil)-1-metilpiridínio (12a).....	66
3.5. Estudos do solvatocromismo dos corantes 1b-4b	67
3.6. Preparação das misturas binárias de solventes.....	68
3.7. Métodos computacionais.....	68

3.8.Ensaios para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes.....	69
3.9.Ensaios para investigar a possibilidade de isomerização <i>cis-trans</i> dos corantes.....	69
3.10.Determinação da quantidade de corante ancorado no filme de EHEC	69
3.11.Determinação do pK_a dos compostos 7a e 9a em solução e ancorados no filme.....	70
3.12.Influência do pH na determinação de cianeto em água.....	70
3.13.Experimento de titulação dos filmes de 10a e 11a com cianeto e determinação do limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ).....	71
3.14.Preparação dos extratos de raiz de mandioca.....	72
3.15.Tratamento dos resíduos de cianeto.....	72
Capítulo 4.....	73
4.4-(Fenilmetilenimino)fenolatos nitrossubstituídos: solvatocromismo e seu uso como dispositivos solvatocrômicos e como sondas para a investigação da solvatação preferencial em misturas de solventes.....	73
4.1.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1.1.Síntese dos compostos 1a-4a e a influência dos solventes em seus espectros de UV-vis.....	73
4.1.2.Solvatação preferencial dos corantes 1b-4b em misturas binárias de solventes.....	82
4.1.3.Interruptor solvatocrômico usando 4b em misturas álcool/água...84	
4.1.4.Abordagens multiparamétricas de KAT e Catalán para o solvatocromismo de 1b-4b	88

4.2.CONCLUSÕES.....	93
Capítulo 5.....	95
5.Síntese e caracterização de quimiossensores ópticos para a detecção de cianeto em água com base na funcionalização da etil(hidroxietyl)celulose com corantes solvatocrômicos.....	95
5.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
5.1.1.Funcionalização da EHEC com MB (10a)	97
5.1.2.Caracterização da funcionalização da EHEC com a MB (10a)	98
5.1.2.1.Análises dos espectros de IV.....	98
5.1.2.2.Análises termogravimétricas da EHEC funcionalizada com MB	101
5.1.2.3. Determinação da concentração do corante ancorado no filme de 10a	103
5.1.3.Imersão dos filmes em soluções aquosas de CN^-	104
5.1.4.Funcionalização da EHEC com 4-((4-hidroxifenilimino)metil)-1-metilpiridina (11a).....	104
5.1.5.Caracterização da funcionalização da EHEC com 4-((4-hidroxifenilimino)metil)-1-metilpiridina (11a).....	106
5.1.5.1. Análises dos espectros de IV.....	106
5.1.5.2. Análise termogravimétrica da EHEC funcionalizada (11a)...107	
5.1.5.3.Determinação da concentração do corante ancorado no filme de 11a	109
5.1.5.4.Imersão dos filmes em soluções aquosas de CN^-	110
Capítulo 6.....	111

6.Aplicações de polímeros funcionalizados baseados na ancoragem de corantes merocianínicos em EHEC em sistemas ópticos de detecção de cianeto em água.....	111
6.1.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
6.1.2.Aplicações para o filme de 10a	111
6.1.2.1.Estudo do pK_a e da polaridade do microambiente de 10a	111
6.1.2.2.Estudos de UV-vis e fluorescência do filme 10a com os ânions em solução aquosa.....	113
6.1.2.3.Titulações do filme de 10a com CN^-	116
6.1.2.4.Determinação de cianeto em raízes de mandioca brava utilizando o filme de 10a	120
6.1.3.Aplicações do filme de 11a	121
6.1.3.1.Estudo do pK_a e da polaridade do microambiente de 11a	121
6.1.3.2.Estudos de UV-vis do filme de 11a com os ânions em solução aquosa.....	124
6.1.3.3.Titulações do filme de 11a com CN^-	127
6.2.CONCLUSÕES.....	129
Capítulo 7.....	131
7. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	131
8.REFERÊNCIAS.....	132
Anexos.....	161

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A utilização de estratégias para a detecção de analitos por meio de quimiossensores cromogênicos vem sendo extensivamente utilizada por causa da simplicidade, confiabilidade e do baixo custo da técnica empregada. A ampla variedade de estratégias que vêm sendo investigadas tem permitido a detecção de analitos em diferentes situações.

Um tipo de sistema que vem sendo muito explorado nos últimos anos envolve o uso de sistemas poliméricos apresentando em sua estrutura sistemas de detecção com propriedades cromogênicas e/ou fluorogênicas, visando à obtenção de filmes capazes de interagir seletivamente com determinado analito. Dentro deste contexto nosso grupo de pesquisa tem se dedicado ao desenvolvimento de novas moléculas que possam atuar como sondas e dispositivos solvatocrômicos que possam ser usados na investigação das propriedades de solventes puros, misturas de solventes e também ao planejamento de quimiossensores para a detecção de ânions, cátions e moléculas neutras.

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e o estudo de novas classes de corantes que possam ser potencialmente utilizados na construção de dispositivos solvatocrômicos e para o planejamento de unidades de detecção, para serem aplicadas na montagem de quimiossensores para espécies aniônicas. Essas moléculas poderão ser utilizadas em filmes poliméricos (através da simples adsorção do corante ao filme ou funcionalização do corante na matriz polimérica seguida da confecção do filme) visando o desenvolvimento de um sistema de detecção rápido, eficaz e economicamente viável para determinados analitos.

A seguir, será apresentada uma introdução sobre o assunto, para o melhor entendimento da proposta deste trabalho.

1.1. Química supramolecular

A química supramolecular pode ser definida como a química dos sistemas informados, ou ainda como a química das ligações não covalentes entre duas ou mais espécies e tem por base o reconhecimento molecular (Ariga *et al.*, 2006; Lehn, 1995). A importância do reconhecimento molecular foi trazida à tona na primeira metade do século XIX, muito antes do termo ‘supramolecular’ ter sido criado. Pasteur notou em suas observações ao microscópio que os cristais de ácido tartárico apresentavam-se em duas formas distintas e que eram imagens especulares uma da outra. Observou também que bolores e leveduras reconheciam apenas um desses tipos de cristais. Porém, o termo reconhecimento molecular passou a ser utilizado depois que Emil Fischer em 1894 propôs o mecanismo “chave e fechadura” pelo qual uma enzima reconhece e interage com um substrato (Ariga *et al.*, 2006).

A descoberta por Charles Pedersen dos éteres-coroa no fim da década de 1960 pode ser considerado como o início do desenvolvimento da química supramolecular. O seu trabalho culminou no Prêmio Nobel de Química em 1987, juntamente com os trabalhos de Jean-Marie Lehn e Donald James Cram (Pedersen, 1988). Desde então essa área vem crescendo com o desenvolvimento e síntese de novas moléculas e sistemas com o objetivo principal de compreender os princípios que governam os processos naturais a fim de aplicá-los em diferentes áreas do conhecimento (Anslyn, 2004).

Um campo que vem recebendo forte influência e desenvolvimento baseado na química supramolecular é a área que trata dos quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos, os quais são dispositivos capazes de permitir a detecção visual e quantitativa de ânions, cátions e de espécies neutras em diferentes processos (Blum *et al.*, 2001; Carofiglio *et al.*, 2006; Dubas *et al.*, 2006; Houk *et al.*, 2008; Kamila *et al.*, 2007; Marengo *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2009; Snowden *et al.*, 1999; Trupp *et al.*, 2010; Venturini *et al.*, 2008).

1.1.1. Importância das espécies aniônicas

O desenvolvimento de quimiossensores para a detecção de espécies aniônicas merece atenção devido à grande variedade e diferentes funções desempenhadas por esses tipos de analitos em processos químicos e biológicos (Gale, 2006; Jin *et al.*, 2011; Rhee *et al.*, 2009; Schmidtchen, 2006; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008). Na

bioquímica, por exemplo, os ânions estão envolvidos em diversos tipos de interações moleculares, desde interações com espécies inorgânicas simples até interações com moléculas orgânicas complexas, tais como o DNA e o RNA (Grueso *et al.*, 2005; Harvey *et al.*, 2010). O cloreto mantém o equilíbrio osmótico celular e regula o pH dos fluidos corporais. O fosfato é a principal fonte de fosfato de cálcio, o qual é um material crucial dos ossos e dentes. O F⁻ apresenta grande interesse pela sua importância no tratamento clínico da osteoporose e na prevenção de cáries dentárias (Arruda *et al.*, 2012; Faibish *et al.*, 2006). Outros ânions são, no entanto, tóxicos em quantidades excessivas (Crompton, 2002; Zahran *et al.*, 2011). O oxalato pode combinar com cátions metálicos para formar pedras nos rins, que podem obstruir os túbulos renais. O íon cromato é um agente oxidante moderadamente forte e é carcinogênico. Os nitritos são utilizados como conservantes de carnes, mas reagem com produtos de degradação de ácidos aminados, que formam nitrosaminas, que são conhecidos agentes carcinogênicos (Campos *et al.*, 2005; Drabik-Markiewicz *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2006). Merece ser também citado o cianeto, o qual por ser uma espécie central na tese aqui apresentada, será discutido a seguir com mais profundidade.

1.1.1.1. Cianeto

O cianeto é um ânion extremamente tóxico, letal em quantidades muito pequenas por se ligar ao sítio ativo da citocromo-oxidase, inibindo a cadeia de transporte de elétrons mitocondrial e diminuindo o metabolismo oxidativo por inutilização do oxigênio (Hall *et al.*, 1986). Por ingestão, a dose letal varia de 0,5 a 3,5 mg kg⁻¹ (cianeto/massa corpórea) e, por inalação, a concentração crítica desse íon está em torno de 10 µg L⁻¹ de ar (Furtado *et al.*, 2007; Montgomery, 1969). O limite de concentração permitido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é de 1,7 µmol L⁻¹ de CN⁻ no abastecimento de água potável (**Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality**, 2007).

Existem diversas fontes contaminantes deste íon, dentre elas, efluentes das indústrias de poliacrilonitrilas, de síntese de resinas acrílicas, de nitrilas e aldeídos, de processamento de fármacos e de corantes, da extração de ouro e prata a partir dos seus minérios, da galvanoplastia e do processamento da mandioca (*Manihot sculenta* Crantz), planta originária da América do Sul, largamente cultivada no

Brasil e em países africanos, considerada o vegetal que apresenta a maior concentração de glicosídeos cianogênicos (Furtado *et al.*, 2007).

Alimentos cianogênicos, como a mandioca, se não forem devidamente processados antes do consumo podem trazer sérios problemas de intoxicação por cianeto podendo até levar a morte. Alguns estudos mostraram que na África o aumento no consumo de mandioca e seus derivados com alto teor de cianeto estão relacionados a doenças como deficiência mental, neuropatia tropical atáxica (que normalmente acomete idosos que tiveram uma dieta rica em mandioca indevidamente processada, com altos índices de cianeto, causando dificuldade de locomoção, fraqueza, surdez e perda da visão) e o Konzo que é uma doença que causa paralisia irreversível das pernas com milhares de casos diagnosticados, principalmente entre as crianças de alguns países africanos (Nhassico *et al.*, 2008; Oluwole *et al.*, 2000).

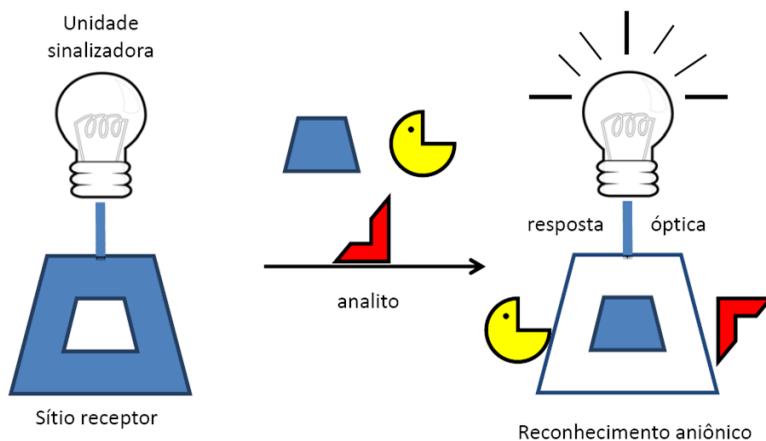
O envenenamento por cianeto é crítico e o seu diagnóstico deve ser rápido para que se possa salvar e tratar as vítimas. A administração rápida de um antídoto é essencial para o sucesso do tratamento. Os antídotos mais utilizados no caso de intoxicação por cianeto são: edetato dicobáltico (EDTA dicobáltico)-injetável, hidroxocobalamina-injetável, kit cianeto (nitrito de amila-inalatório; nitrito de sódio- injetável; tiosulfato de sódio-injetável) (Galvão *et al.*, 2013). Outra causa de envenenamento por cianeto é a inalação de fumaça em espaços fechados durante incêndios. Recentemente, um caso chocou o Brasil, em que centenas de pessoas morreram devido a um incêndio ocorrido no interior da boate Kiss no Rio Grande do Sul. Muitas delas morreram intoxicadas com o monóxido de carbono e o cianeto gerado pela queima da espuma de poliuretano (Ferrari *et al.*, 2001) que revestia o interior da boate (Ceretta, 2013).

Os principais métodos empregados e normatizados pela ABNT (NBR-12642:1999) para determinação de cianeto são os colorimétricos e titulométricos (NBR-12642:1999-Água-Determinação de cianeto total-métodos colorimétricos e titulométricos, 1999) sendo o primeiro empregado para baixas concentrações (abaixo de 1 mg kg^{-1} de CN⁻), e o último para a faixa mais elevada. Esses métodos exigem etapas prévias de destilação para evitar interferências e empregam reagentes como piridina e ácido barbitúrico, entre outros, considerados de manuseio extremamente perigoso pela sua elevada toxicidade. Tendo em vista todas essas dificuldades, o desenvolvimento de sistemas para a detecção de cianeto utilizando simples quimiossensores ópticos surge como uma alternativa rápida e de baixo custo.

1.1.2. Quimiossensores cromogênicos

O planejamento de um quimiossensor para uma determinada espécie química a ser analisada fundamenta-se no estudo de uma unidade receptora adequada, ligada por meio de um espaçador, ou interagindo por meio do uso de alguma estratégia não covalente, a uma unidade sinalizadora (Figura 1). Enquanto na unidade receptora ocorre o reconhecimento do analito-alvo, o sítio de sinalização é responsável pela detecção da espécie reconhecida. Se o sítio de sinalização é um grupo cromóforo, verifica-se que a complexação do analito à unidade receptora do quimiossensor perturba a unidade cromofórica, causando uma alteração no sinal óptico original, ou seja, uma mudança de coloração na solução. Essa mudança permite assim a detecção visual e mesmo quantitativa da espécie que se deseja analisar. Caso a unidade sinalizadora seja um fluoróforo, o analito, ao se ligar ao quimiossensor sofrerá mudanças em seu espectro de fluorescência (Marini *et al.*, 2010a).

Figura 1. Representação geral para um quimiossensor óptico seletivo para um determinado analito. Adaptada da literatura. (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008)



Várias estratégias vêm sendo estudadas para o desenvolvimento de quimiossensores cromogênicos para espécies aniônicas e entre elas estão os quimiossensores baseados em ensaio de competição (Kim *et al.*, 2011; Marini *et al.*, 2010a; Martínez-Máñez *et al.*, 2003; Nguyen *et al.*, 2006; Nicoletti *et al.*, 2012a) cromorreagentes e fluororreagentes (Gunnlaugsson *et al.*, 2002; Mohr, 2004; Mohr *et al.*, 1998; Mohr *et al.*,

1997; Prasanna De Silva *et al.*, 1998), quimiossímteros (Hong *et al.*, 2012; Isaad *et al.*, 2011a; Xu *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2014) e os quimiossensores baseados em reações ácido-base e/ou em interações por ligações de hidrogênio (LH). (Marini *et al.*, 2010b; Nicoletti *et al.*, 2012b; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009a; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009b).

Nos quimiossensores baseados em ensaios de competição, um indicador colorimétrico ou fluorescente (unidade de sinalização) em solução interage com um receptor (unidade de reconhecimento). É formado assim um complexo entre indicador e receptor, fazendo com que o indicador mude suas propriedades ópticas, como por exemplo, a supressão de fluorescência ou mudança na coloração da solução. O deslocamento do indicador acontece com a adição de um analito que leve a uma constante de ligação com o receptor de maior magnitude do que a que ocorre do indicador com o receptor. Como uma consequência, o indicador voltará a apresentar sua propriedade óptica anterior à adição do receptor ao meio (Anslyn, 2007; Wiskur *et al.*, 2001).

O uso de cromo e fluororreagentes envolvem reações reversíveis do quimiossensor com o analito (Mohr, 2005). Dois princípios de transmissão óptica são observados nessa estratégia: **(A)** a ligação covalente reversível entre o cromorreagente e o analito aniônico provoca mudanças na deslocalização eletrônica do cromóforo e, conseqüentemente, alterações na coloração; **(B)** quando um grupo fluoróforo está ligado ao reagente por um espaçador, ocorre efeito de fluorescência mediante o bloqueio da transferência eletrônica fotoinduzida (Marini *et al.*, 2010a; Mohr, 2005; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

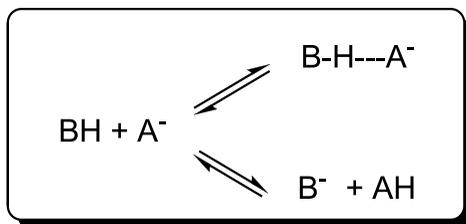
Outra estratégia alternativa, que pode ser utilizada para a detecção de analitos, envolve a formação de ligações covalentes reversíveis ou irreversíveis entre o grupo responsável pelo reconhecimento aniônico e o analito. Esta estratégia, fundamentada em uma determinada reação, dota o sítio de reconhecimento com algumas características interessantes como, por exemplo, uma resposta óptica para um analito em especial e a competição reduzida do meio aquoso. Se a reação química usada na estratégia de detecção do analito for irreversível, o sistema montado recebe a denominação de quimiossímtero (Martínez-Máñez *et al.*, 2003; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

Nesta tese, será enfocada a estratégia baseada em reações ácido-base, a qual será apresentada a seguir de forma mais detalhada.

1.1.2.1. Quimiossensores baseados em reações ácido-base e/ou em interações por ligações de hidrogênio

Esses tipos de quimiossensores modificam as propriedades espectrais da unidade sinalizadora a partir de reações ácido-base, pois apresentam um sítio receptor capaz de transferir um próton, de modo que este possa ser abstraído ou mesmo capaz de interagir mais fracamente pelo ânion básico por LH (Figura 2) (Boiocchi *et al.*, 2004).

Figura 2. Representação geral das possíveis interações do quimiossensor com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base ou interações por LHs. Adaptada literatura (Machado *et al.*, 1994).

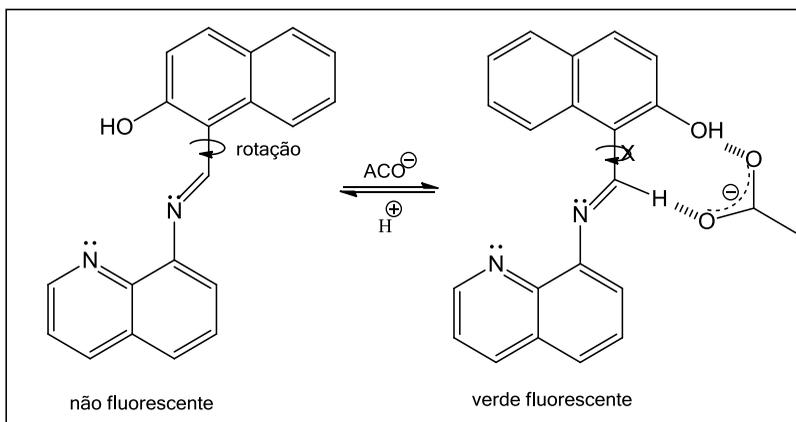


As unidades de sinalização geralmente apresentam átomos como o oxigênio ou nitrogênio ligados ao hidrogênio, constituindo sítios disponíveis para ânions de elevada eletronegatividade (o cianeto, o fluoreto e carboxilatos) estabelecerem LH ou para desprotonarem a espécie sinalizadora, provocando mudanças espectrais. Características como a basicidade do ânion, a densidade da carga e acidez do corante são importantes para que se consiga estabelecer a seletividade do sistema para um determinado analito (Amendola *et al.*, 2006).

A literatura registra uma variedade de quimiossensores baseados neste tipo de estratégia (Amendola *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2010; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008). Como um exemplo, Lin e colaboradores (Lin *et al.*, 2014) desenvolveram um quimiossensor aniônico baseado em uma imina, possuindo em sua estrutura grupos naftol e quinolínicos (Figura 3). Entre os diferentes ânions testados, observou-se melhor seletividade para o acetato em DMSO. A adição de acetato faz com que a solução contendo o quimiossensor tenha um aumento significativo na sua intensidade de fluorescência. Segundo os autores, essa mudança espectral ocorre devido à LH formada entre o acetato e o quimiossensor, que restringe a sua rotação intramolecular,

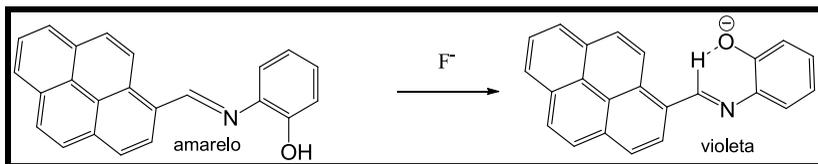
umentando a rigidez do sistema e consequentemente a intensidade de fluorescência. O sistema apresentou um limite de detecção para o ânion acetato de 4×10^{-7} mol L⁻¹ em DMSO (Lin *et al.*, 2014).

Figura 3. Possível modelo de interação do ânion acetato com o quimiossensor baseado em uma imina que possui em sua estrutura os grupos quinolina e naftol. Os testes foram realizados em DMSO. Adaptada da literatura (Lin *et al.*, 2014).



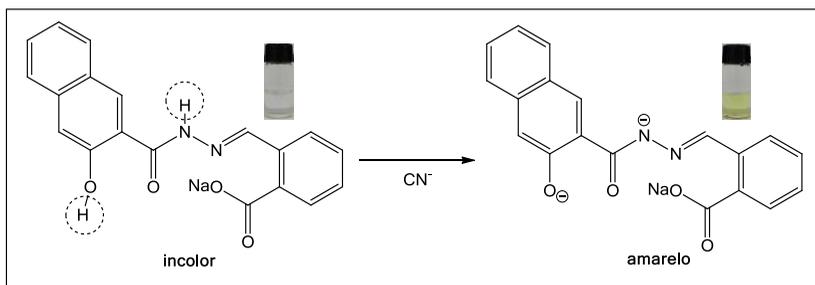
Em outro exemplo, Zang e colaboradores (Zang *et al.*, 2012) sintetizaram um quimiossensor baseado em uma imina possuindo um grupo pireno. O quimiossensor mostrou uma resposta colorimétrica altamente seletiva para o ânion fluoreto em DMSO baseado em um processo de desprotonação do grupo fenol, como mostrado na Figura 4 (Zang *et al.*, 2012).

Figura 4. Mecanismo proposto para a detecção de fluoreto em DMSO utilizando o quimiossensor baseado em uma imina possuindo um grupo pireno. Adaptado da literatura (Zang *et al.*, 2012).



Park e colaboradores (Park *et al.*, 2014) sintetizaram um quimiossensor baseado em uma hidrazina naftólica que se mostrou eficiente e seletivo para o ânion CN^- em soluções de DMF/ H_2O (9:1 v/v) induzindo uma rápida mudança na coloração da solução, de incolor para amarelo. Os estudos de espectrometria de massas e RMN de ^1H do produto formado entre quimiossensor e ânion mostraram que a cor amarela da solução pode se dever à desprotonação do receptor pelo cianeto (Park *et al.*, 2014).

Figura 5. Possível modelo de interação do cianeto com o quimiossensor baseado em uma hidrazina naftólica. Adaptada da literatura (Park *et al.*, 2014).



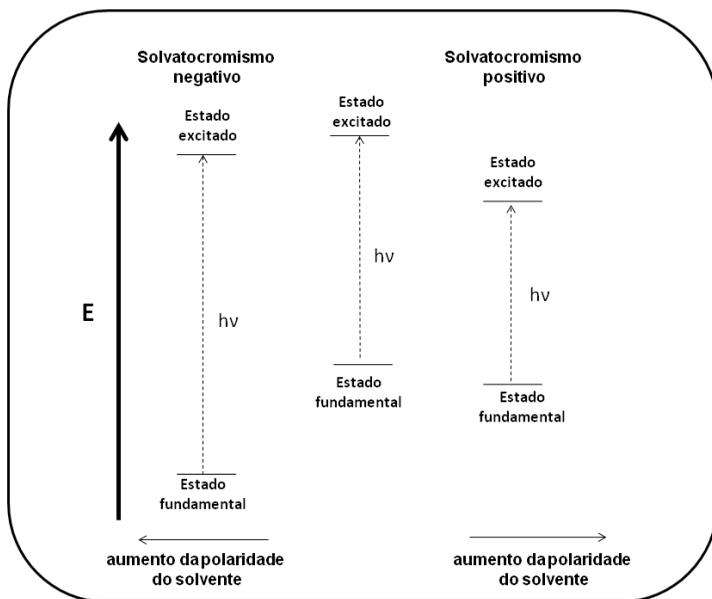
O 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (corante de Reichardt; **CR**) (Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1988; Reichardt, 2008) e a 1-metil-4-[(oxociclohexadienilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridina (merocianina de Brooker; **MB**) (Morley *et al.*, 1997) vêm sendo empregados na montagem de quimiossensores cromogênicos para espécies aniônicas e neutras, (Linn *et al.*, 2007; Nicolini *et al.*, 2007; Reichardt, 1994; Reis *et al.*, 2006; Testoni *et al.*, 2008; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008; 2009a) são corantes que são muito utilizados como

sondas de polaridade de solventes e misturas, conforme será apresentado a seguir.

1.2. Sondas solvatocrômicas

O espectro de absorção na região do UV-vis de muitos compostos pode ser influenciado pelo meio em que eles se encontram. Assim, uma mudança na polaridade do solvente pode causar uma alteração na posição, intensidade e forma das bandas de absorção desses compostos. Esse fenômeno é conhecido como **solvatocromismo**. Essas alterações são um resultado das mudanças nas forças de interações soluto-solvente (tais como íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e LHs), as quais, acima de tudo, tendem a alterar a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado das moléculas que contêm um grupo cromóforo (Covington *et al.*, 1973; Lutskii *et al.*, 1982; Reichardt, 1988; Reichardt, 1994). Existem basicamente dois tipos de solvatocromismo (Figura 6), o negativo e o positivo. O **solvatocromismo negativo** ocorre quando se tem uma melhor estabilização do estado fundamental do soluto em comparação com o estado excitado à medida que se aumenta a polaridade do solvente. Isso leva a um *deslocamento hipsocrômico* (para menores comprimentos de onda) da banda solvatocrômica do soluto com o aumento na polaridade do meio. Já o **solvatocromismo positivo** ocorre quando se observa uma melhor estabilização do estado excitado (em comparação com o estado fundamental) do soluto em consequência do aumento da polaridade do solvente, observando-se um *deslocamento batocrômico* (para maiores comprimentos de onda) da banda solvatocrômica do soluto. (Marcus, 1998) Para algumas sondas ocorre o fenômeno do **solvatocromismo reverso**: observa-se um deslocamento batocrômico com a diminuição da polaridade do solvente e conforme diminui ainda mais a polaridade, o deslocamento passa a ser hipsocrômico. Ou seja, uma mesma sonda apresenta solvatocromismo positivo e negativo (Catalán, 2012; Panigrahi *et al.*, 2007).

Figura 6. Representação do solvatocromismo negativo e positivo. Adaptada da literatura (Marcus, 1998).



A variação dos espectros de transição eletrônica devido ao efeito do solvente depende não somente do cromóforo, mas também da natureza desta transição, a qual pode ser $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e de absorção devido à transferência de carga (Reichardt, 1988).

Um parâmetro muito importante para o estudo e aplicação das sondas solvatocrômicas é a energia de transição molar (E_T), que se baseia na energia de transição eletrônica do estado fundamental para o excitado da sonda e serve como base para construção de uma escala empírica de polaridade. E_T pode ser calculado por meio da equação (1).

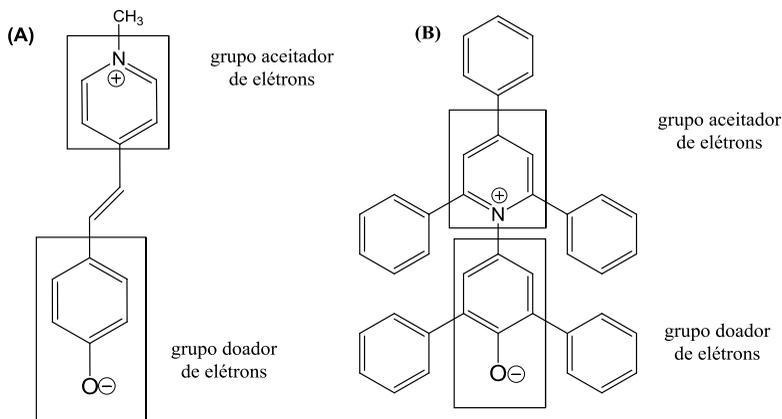
$$E_T \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = \frac{h c N_A}{\lambda_{\max}} = \frac{28591}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Nessa equação, h é a constante de Planck ($1,58367 \times 10^{-34}$ cal s), c é a velocidade da luz no vácuo ($2,99792 \times 10^{17}$ nm s⁻¹), e N_A é a constante

de Avogadro. ($6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) O termo λ_{max} em nm representa o comprimento de onda de absorção máxima da banda da transição envolvida na excitação eletrônica, podendo ser do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Dessa maneira, o valor de E_T é calculado em kcal mol^{-1} (Reichardt, 1994).

Dois corantes solvatocrômicos de grande importância são o **CR** e a **MB** (Figura 7). Esses compostos podem ser utilizados para o monitoramento da polaridade do meio e no controle de qualidade de combustíveis e solventes (Bevilaqua *et al.*, 2006; Brooker *et al.*, 1951a; Brooker *et al.*, 1951c; Budag *et al.*, 2006; Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994; Testoni *et al.*, 2009; Testoni *et al.*, 2008).

Figura 7. (A) Estruturas moleculares da merocianina de Brooker (**MB**) e o (B) corante de Reichardt (**CR**).



Os primeiros estudos das propriedades solvatocrômicas das merocianinas foram reportados por Brooker e colaboradores em 1951 (Brooker *et al.*, 1951b). Esse efeito solvatocrômico pode ser utilizado como uma ferramenta para a construção de sondas sensíveis à polaridade do solvente (Abdel-Halim *et al.*, 2005; Brooker *et al.*, 1951b).

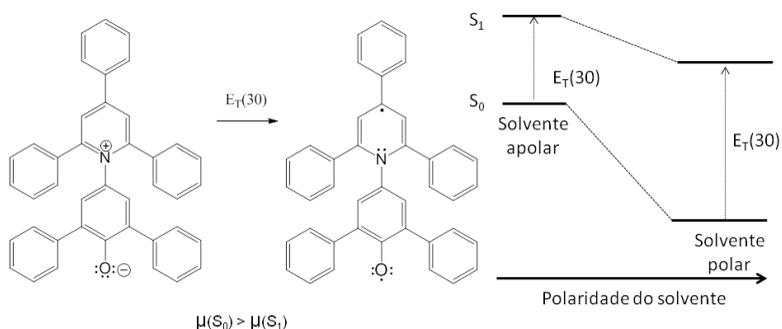
A **MB** é relativamente fácil de ser sintetizada e possui propriedades espectrais muito interessantes, sendo que suas soluções apresentam diferentes colorações em solventes de diversas polaridades, ou ainda em misturas binárias de solventes. Por exemplo, a **MB** absorve na região do UV-vis com um λ_{max} de 620 nm em triclorometano e 444

nm em água, um dos maiores deslocamentos solvatocrômicos encontrados na literatura (Jacques, 1986).

A **MB** pode ainda ser facilmente isomerizada de sua forma *trans* mais estável para a forma *cis*, propriedade que pode ser explorada como modelo químico em eletrônica orgânica para o armazenamento de informações com a subsequente regeneração da informação (Catalan *et al.*, 1992). Por ser cromogênica, pode ser utilizada no desenvolvimento de quimiossensores ópticos (Linn *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2011; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009a; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009b).

Outra sonda bastante estudada e conhecida da literatura é o corante de Reichardt (**CR**). O espectro de absorção na região visível do **CR** sofre um forte solvatocromismo negativo (Figura 8). Esse corante possui um λ_{\max} de 810 nm em éter difenílico e 453 nm em água, o que leva o composto a apresentar o melhor desempenho como composto solvatocrômico dentre todas as moléculas estudadas até os dias atuais. O estado fundamental e excitado dessa sonda apresentam uma grande diferença nos seus momentos de dipolo, tornando a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ altamente sensível ao solvente (Reichardt, 1994).

Figura 8. Esquema do solvatocromismo negativo apresentado pelo **CR**, mostrando que os estados fundamental e excitado desta sonda apresentam uma grande diferença nos seus momentos de dipolo, tornando a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ altamente sensível ao solvente.



A partir dos dados de solvatocromismo dessa sonda, foi criada a escala de polaridade empírica que recebeu o nome de $E_T(30)$ (baseada na equação 1, com a utilização do λ_{\max} do corante em cada

solvente).(Dimroth *et al.*, 1963) O parâmetro $E_T(30)$ serve até hoje como base para muitos estudos envolvendo sondas solvatocrômicas (Cha *et al.*, 2011; Martins *et al.*, 2006b; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2009).

Sondas solvatocrômicas como **CR** e a **MB** podem ser aplicadas tanto em solventes como ainda para aplicações envolvendo outros meios, tais como fluídos supercríticos, micropolaridade de ciclodextrinas e micropolaridade de polímeros como a celulose e seus derivados. Para esses casos tem sido empregado o termo *pericromismo*, pois essas sondas podem medir não somente a polaridade de solventes, mas também de meios sólidos e gasosos (Fidale *et al.*, 2013; Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994).

1.3. Equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (KAT) e de Catalán

Para auxiliar nos estudos dessas sondas solvatocrômicas, um conjunto de parâmetros solvatocrômicos foi desenvolvido através de estudos espectrométricos de interações intermoleculares, realizados por Kamlet, Taft e Abboud (KAT)(Kamlet *et al.*, 1983) e também por Catalán.(Carlos Del Valle *et al.*, 2001; Marcus, 1993) Essas estratégias consideram uma correlação linear entre parâmetros espectroscópicos medidos, como a energia de transição dos corantes, $E_T(\text{corante})$, e vários parâmetros dos solventes, como mostrado na equação (2):

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aA + bB + cC + \dots \quad (2)$$

sendo que $E_T(\text{corante})_0$ representa o valor de $E_T(\text{corante})$ em um solvente inerte ou fase gasosa e a, b e c são coeficientes que refletem a importância dos parâmetros do solvente A, B e C, respectivamente, em termos de $E_T(\text{corante})$. A equação de KAT (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993) está representada na equação (3):

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) \quad (3)$$

na qual π^* é a polaridade/polarizabilidade, β é a basicidade e α a acidez do solvente. O parâmetro δ é um termo de correção de polarizabilidade do solvente igual a 0,0 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para

solventes alifáticos policlorados e 1,0 para solventes aromáticos. Estes parâmetros foram calculados a partir da média de resultados espectrais e cinéticos de vários compostos solvatocrômicos. A outra escala multiparamétrica de polaridade, que foi desenvolvida por Catalán e colaboradores (Catalán *et al.*, 1995a; Catalán *et al.*, 1995b; Catalán *et al.*, 1996) está representada por meio da equação (4):

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + sSPP \quad (4)$$

sendo *SPP*, *SA* e *SB* parâmetros do solvente usados para descrever a polaridade/polarizabilidade, a acidez e a basicidade, respectivamente. Os coeficientes *a*, *b* e *s* (semelhantes aos da equação de KAT) são característicos do processo e indicativos da sensibilidade do sistema frente ao meio (Carlos Del Valle *et al.*, 2001).

Mesmo com todos os estudos nessa área, ainda existe uma limitação relativa às escalas de polaridade do solvente com base na abordagem multiparamétrica, considerando-se que a gama de substratos escolhidos para o refinamento dos parâmetros dos solventes nessas estratégias não é suficientemente representativa de uma ampla variação na estrutura molecular das sondas. Assim, a complexidade do assunto faz do estabelecimento de uma escala universal de polaridade do solvente um objetivo a ser ainda realizado pela comunidade científica (Buncel *et al.*, 1990).

1.4. Misturas binárias de solventes e solvatação preferencial

O fenômeno de solvatação preferencial (SP) está presente na maioria dos estudos envolvendo misturas binárias de solventes. Misturas binárias de solventes influenciam diretamente em velocidades de diversos tipos de reações químicas e por isso merecem muita atenção (Carey *et al.*, 2007; Hynes, 1985; Litwinienko *et al.*, 2011; Reichardt, 1988).

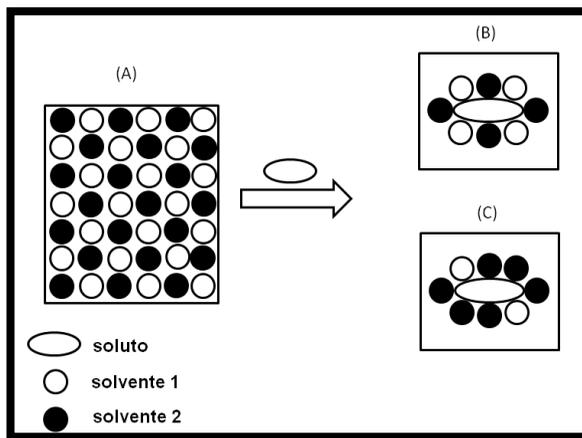
A solvatação pode ser definida como o processo de inserção de um soluto em um dado solvente, no qual uma partícula do soluto é transferida de uma posição fixa na fase gasosa para uma posição fixa na solução, mantendo-se constantes a temperatura, pressão e composição do solvente (Ben-Naim, 1987). A camada de solvatação é o resultado de forças intermoleculares entre o soluto e o solvente. A solvatação modifica as propriedades físico-químicas de um soluto pela sua interação com as moléculas do solvente em seu microambiente. A

energia de solvatação é considerada como sendo a mudança na energia de Gibbs quando um íon ou molécula é transferida do vácuo (ou da fase gasosa) para um solvente. A variação de energia livre padrão de Gibbs de solvatação, $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$, é uma medida da habilidade de solvatação de um solvente particular, sendo o resultado de uma sobreposição de quatro componentes principais de natureza diferente:

- a energia relacionada às cavidades no solvente que são produzidas por moléculas ou íons dissolvidos;
- a energia de orientação correspondente ao fenômeno de orientação parcial das moléculas dipolares do solvente causada pela presença das moléculas ou íons solvatados;
- a energia de interação isotrópica correspondente a forças intermoleculares não específicas com um grande raio de atividade, como por exemplo as eletrostáticas e de polarização;
- a energia de interação anisotrópica resultante da formação específica de LH ou ligações doadoras/aceitadoras de par de elétrons em pontos bem localizados nas moléculas dissolvidas (Reichardt, 1988).

Na maioria dos estudos envolvendo misturas binárias de solventes o fenômeno chamado de SP está presente. Isso significa que a espécie de interesse interage mais fortemente com um dos componentes da mistura. A solvatação preferencial (Figura 9) indica que a composição da camada de solvatação é diferente da composição do resto da solução, chamada de seio da solução (Ghoneim, 2001; Migron *et al.*, 1991; Toselli *et al.*, 1988).

Figura 9. Esquema da SP em misturas binárias. (A) mistura de dois solventes na proporção 1:1. (B) Representação do soluto solvatado sem SP. (C) Representação da SP pelo solvente 2. Adaptada da literatura (Reichardt, 1988).

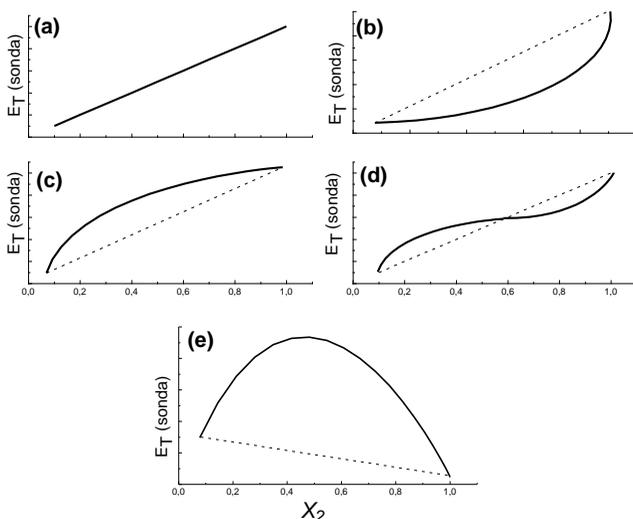


A Figura 10 mostra de uma forma geral as curvas mais comuns encontradas para a E_T (sonda) em função da composição do cossolvente mais polar (X_2). Em (a), uma relação linear indica que não há SP. Esse tipo de comportamento é observado em misturas de solventes termodinamicamente ideais formadas por solventes similares, por exemplo, metanol-etanol que interagem de forma semelhante com o indicador (Bosch *et al.*, 1992). Em (b), observa-se um desvio negativo da linearidade, indicando a SP do corante pelo cossolvente menos polar. O desvio positivo da linearidade em (c) indica que a sonda é preferencialmente solvatada pelo cossolvente mais polar. A forma em S (sigmoideal) é obtida, como em (d), aponta primeiramente (até aproximadamente $X_2 = 0,6$) a solvatação da sonda ocorrendo preferencialmente pelo solvente mais polar e posteriormente, após $X_2 = 0,6$, é o solvente menos polar o que solvata preferencialmente o corante.

Em (e), ocorre o fenômeno da sinergia, termo que se refere ao fato de a ação dos dois solventes da mistura fornecer um efeito inexistente nos solventes individuais (Maksimović *et al.*, 1974). Assim, o efeito sinérgico é observado, pois os valores de E_T das misturas apresentam valores maiores (ou menores) do que os valores de E_T para cada solvente puro. Porém, não é possível concluir através da análise visual se a sonda é solvatado preferencialmente pelo solvente mais polar ou pelo menos polar. Diz-se nesses casos que os dois solventes da

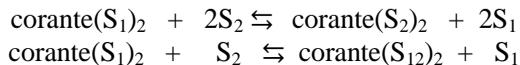
mistura formam complexos associados, por exemplo, por meio de ligações de hidrogênio, formando assim um terceiro solvente, que pode se apresentar mais polar ou menos polar do que os solventes puros para a solvatação do soluto (Stock, 2014).

Figura 10. Curvas típicas de $E_T(\text{sonda})$ versus a fração em quantidade de matéria do cossolvente mais polar (X_2) da mistura binária de solventes. Adaptada da literatura (Machado *et al.*, 2014; Maksimović *et al.*, 1974).



Esse comportamento não ideal de uma grande variedade de misturas binárias de solventes tem sido estudado, principalmente por meio de sondas solvatocrômicas, usando a técnica de UV-vis (Bevilaqua *et al.*, 2006; Navarro *et al.*, 2011; Panigrahi *et al.*, 2010; Sato *et al.*, 2010). Essa técnica encontra aplicação analítica, podendo ser utilizada para a determinação do teor de água em solventes orgânicos (Hu *et al.*, 1998; Reichardt, 1988; Reichardt, 1994; Silva *et al.*, 2009; Wong *et al.*, 2012).

Um dos modelos de SP mais utilizados em estudos de solvatação de solutos em misturas binárias de solventes é o modelo desenvolvido por Skwierczynski and Connors (Skwierczynski *et al.*, 1994):



Esse modelo tem sido usado com sucesso para descrever a SP do **CR**(Bosch *et al.*, 1996; Herodes *et al.*, 1999; Roses *et al.*, 1995; Testoni *et al.*, 2009) e outras sondas solvatocrômicas(Bevilaqua *et al.*, 2004; Bevilaqua *et al.*, 2006; Cavalli *et al.*, 2006; Da Silva *et al.*, 2002; Giusti *et al.*, 2009; Herodes *et al.*, 2003; Keum *et al.*, 2007; Moita *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2002; Testoni *et al.*, 2009; Umadevi *et al.*, 2008) em várias misturas binárias de solventes. S_1 e S_2 representam os dois solventes na mistura e o subscrito 2 refere-se ao componente mais polar da mistura. A interação de S_1 com S_2 através de LH forma uma estrutura denominada de S_{12} . A solvatação da sonda por S_1 , S_2 e S_{12} é representada por $\text{corante}(S_1)_2$, $\text{corante}(S_2)_2$ e $\text{corante}(S_{12})_2$, respectivamente. Os dois processos de trocas mostrados acima são definidos por $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$ que são dois parâmetros de SP que medem a tendência de que a sonda seja solvatada por S_2 e S_{12} em relação ao solvente S_1 .

$$f_{2/1} = (X_2^L/X_1^L)/(X_2/X_1)^2 \quad (5)$$

$$f_{12/1} = (X_{12}^L/X_1^L)/(X_2/X_1) \quad (6)$$

sendo que X_1^L , X_2^L e X_{12}^L são as frações em quantidade de matéria de S_1 , S_2 e S_{12} respectivamente, no microambiente do corante. X_1 e X_2 são as frações em quantidade de matéria de S_1 e S_2 no volume da mistura binária. O $E_T(\text{corante})$ para uma dada mistura é igual à média dos valores de $E_T(\text{corante})$ de S_1 , S_2 e S_{12} na região cibatática do corante, resultando na equação (7).

$$E_T(\text{corante})=X_1^L E_T(\text{corante})_1 + X_2^L E_T(\text{corante})_2 + X_{12}^L E_T(\text{corante})_{12} \quad (7)$$

A substituição das equações (5) e (6) em (7) leva à equação (8), que relaciona o valor de $E_T(\text{corante})$ em misturas ao valor de $E_T(\text{corante})$ de cada componente puro (Bosch *et al.*, 1996; Herodes *et al.*, 1999; Roses *et al.*, 1995).

$$E_T(\text{corante}) = \frac{E_T(\text{corante})_1(I - X_2)^2 + E_T(\text{corante})_2 f_{2/1} X_2^2 + E_T(\text{corante})_{12} f_{12/1} (I - X_2) X_2}{(I - X_2)^2 + f_{2/1} X_2^2 + f_{12/1} (I - X_2) X_2} \quad (8)$$

1.5. Filmes poliméricos e aplicações em sistemas ópticos de detecção de ânions

Nas últimas décadas, novos materiais desenvolvidos a partir de polímeros naturais têm despertado interesse no meio científico, pois podem substituir polímeros sintéticos não biodegradáveis derivados do petróleo (Russo *et al.*, 2005). A formação de filmes de polissacarídeos sobre superfícies sólidas tem relevância acadêmica e tecnológica, como por exemplo, em processos de estabilização coloidal, (Dunn, 1986) no desenvolvimento de sensores, tintas, camadas protetoras contra fungos e bactérias em sementes, frutos, alimentos (Shih *et al.*, 2009) e em sistemas denominados *Layer by Layer* (LbL) (Amim Jr *et al.*, 2009; Boddohi *et al.*, 2010; Higgins *et al.*, 1998). Essas aplicações são devidas às propriedades físico-químicas, grande biocompatibilidade, não toxicidade e biodegradabilidade dos polissacarídeos (Mohan *et al.*, 2011; Srinivasa *et al.*, 2004).

Os polissacarídeos são macromoléculas naturais encontradas em todos os organismos vivos, constituindo um grupo de compostos dos mais abundantes e importantes da biosfera como, por exemplo, celulose e amido nas plantas e glicogênio nos animais e têm como função o armazenamento de energia. Eles apresentam alta massa molar (25-15.000 kg mol⁻¹) e são formados por moléculas de monossacarídeos. Os polissacarídeos, dependendo do tipo de unidade monomérica, ainda podem ser classificados como homopolissacarídeos, quando são constituídos somente por um tipo de monossacarídeo, ou heteropolissacarídeos, quando formados por mais de um tipo de monossacarídeo (Ballauff, 1996; Silva *et al.*, 2006; Sun, 2004; Wiederschain, 2007).

Os filmes desenvolvidos a partir de polissacarídeos apresentam boas propriedades mecânicas e organolépticas e são barreiras efetivas de aromas e gases de baixa massa molar como oxigênio e dióxido de carbono devido ao empacotamento das moléculas pela formação de uma rede estrutural ordenada através de LHs (Debeaufort *et al.*, 2000). A grande limitação desses sistemas poliméricos está na sua solubilidade

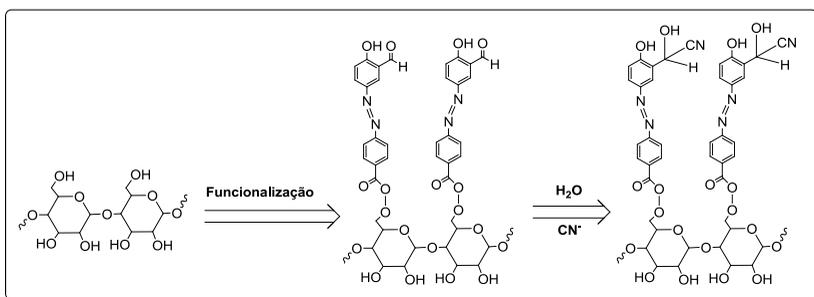
em água e a permeabilidade ao vapor de água, pois dependendo da aplicação tal característica é indesejável (Yang *et al.*, 2000).

Dentre os polissacarídeos mais utilizados na formação de filmes estão os derivados da celulose, amido, alginatos, quitosana e xantana (Da Róz *et al.*, 2010; Flores *et al.*, 2010; Freudenberg *et al.*, 2007; Pareta *et al.*, 2006; Sakellariou *et al.*, 1995; Sartori *et al.*, 1997).

A literatura apresenta vários exemplos de uso de polímeros (sintéticos e naturais) funcionalizados no desenvolvimento de quimiossensores (Comes *et al.*, 2004; Dubas *et al.*, 2006; Guo *et al.*, 2009; Isaad *et al.*, 2010; Isaad *et al.*, 2011a; Singh *et al.*, 2009). O planejamento da funcionalização de polissacarídeos com moléculas que apresentam propriedades cromogênicas e fluorogênicas tem se mostrado uma alternativa no desenvolvimento desse tipo de quimiossensores.

Isaad e colaboradores (Isaad *et al.*, 2011b) funcionalizaram fibras de celulose com um azo-corante e estudaram a seletividade desse sistema para ânions, através da imersão em água dessa fibra modificada (Figura 11). O material mostrou-se capaz de detectar o cianeto em uma concentração de 0,01-0,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com alta seletividade sobre outros ânions testados.

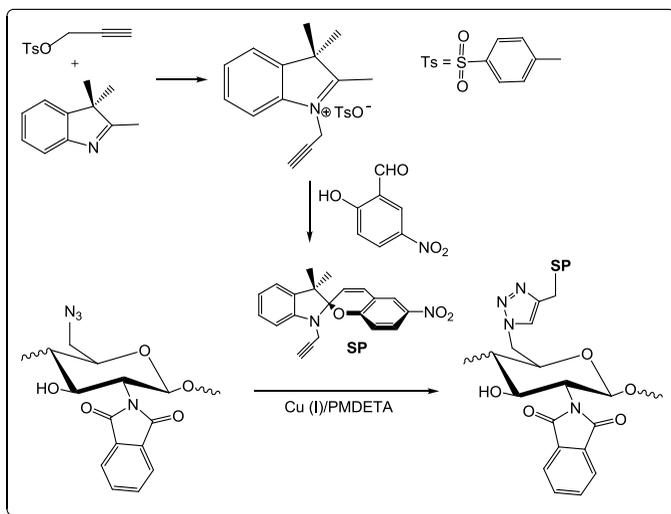
Figura 11. Funcionalização da fibra de celulose com um azo-corante seguida da utilização dessa matriz polimérica para detecção de cianeto. Adaptada da literatura (Isaad *et al.*, 2011b).



Bertoldo e colaboradores (Bertoldo *et al.*, 2011) funcionalizaram a quitosana com um espiropirano através de uma reação do tipo “click” (Figura 12) (Kolb *et al.*, 2001). O espiropirano apresenta propriedades fotocromáticas, como fotoisomerização, sendo convertido em um derivado merocianínico na presença de luz. A análise de UV-vis do filme feito desse sistema mostrou uma lenta decomposição do mesmo e

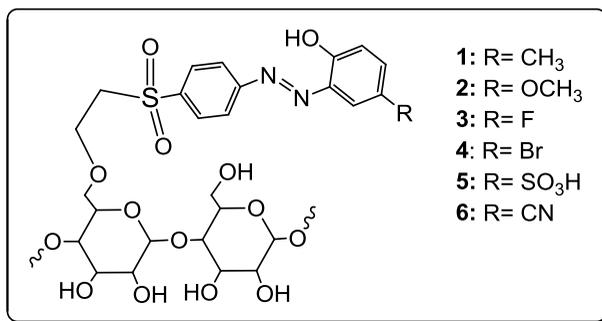
a cor fotoinduzida manteve-se após alguns meses. Segundo os autores essa estabilidade é devido ao ambiente em que a espécie cromófora (espiropirano) se encontra no filme polimérico.

Figura 12. Síntese do espiropirano funcionalizado em quitosana. Adaptada da literatura (Bertoldo *et al.*, 2011).



Trupp e colaboradores (Trupp *et al.*, 2010) funcionalizaram filmes de celulose com uma série de derivados de hidroxiazobenzenos com a finalidade de usar o sistema para o monitoramento de pH de soluções que estejam em uma faixa de pH 6-10. Os corantes apresentam coloração amarela em meio ácido e coloração vermelha em meio básico (Figura 13). Segundo os autores, o filme funcionalizado apresentou boa estabilidade química e flexibilidade mecânica, podendo ser utilizado no desenvolvimento de sistemas miniaturizados e microfluídicos, como na produção de matrizes multissensoras de camadas flexíveis (embalagens, sistemas para diagnósticos médicos, farmacêuticos e análises ambientais) (Trupp *et al.*, 2010).

Figura 13. Representação da estrutura da celulose funcionalizada com os derivados de hidroxiazobenzeno. A alteração da cor do corante imobilizado depende do pH da solução, tipicamente de amarelo (meio ácido) para vermelho (meio básico). Adaptada da literatura (Trupp *et al.*, 2010).



1.6. Celulose e seus derivados

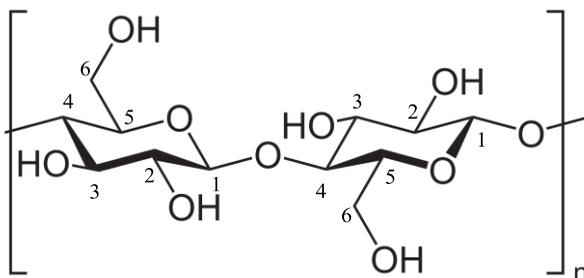
O ser humano tem usado a celulose e a madeira há milhões de anos, empregando-as na fabricação de ferramentas como enxadas, arados primitivos, teares de mão e na construção de pontes, embarcações, móveis (caixas, camas, mesas, cadeiras), utensílios (colheres, copos) e na confecção de materiais têxteis (algodão, linho). Com a descoberta do fogo passou-se a utilizar a celulose como combustível, para aquecer, cozinhar e na produção industrial (Kamide, 2005).

A celulose é o principal constituinte da parede celular das plantas (40-60 % em massa da madeira seca, mais de 90 % do algodão cru e 99,9 % do algodão purificado) e de algumas algas, bactérias e fungos (Heinze *et al.*, 2013). Assim, a celulose é sem dúvida o mais abundante composto orgânico natural do planeta. Estima-se que sejam sintetizadas pelas plantas 10¹² toneladas de celulose por ano (Sjöström, 1993). Porém, somente no século XIX a celulose foi reconhecida como um composto químico e em 1838 o químico francês Anselme Payen cunhou o nome celulose (Brongniart *et al.*, 1839).

Quimicamente, a celulose é um homopolissacarídeo composto por cadeias lineares de *D*-glicopiranosose conectadas por ligações glicosídicas do tipo β -1,4 (Figura 14). O comprimento da cadeia desse polissacarídeo varia dependendo da origem. Por exemplo, a celulose encontrada em plantas tem um grau de polimerização (GP) superior a

10⁴. Já a celulose que passou por um processo de hidrólise ácida tem valores de GP na faixa de 300-600. Esse valor de GP é fortemente dependente do método de isolamento e a celulose utilizada na prática tem um GP médio entre 800 e 3.000. De maneira geral, a celulose isolada é sempre polidispersa (Krässig, 1993).

Figura 14. Representação da estrutura química da celulose.

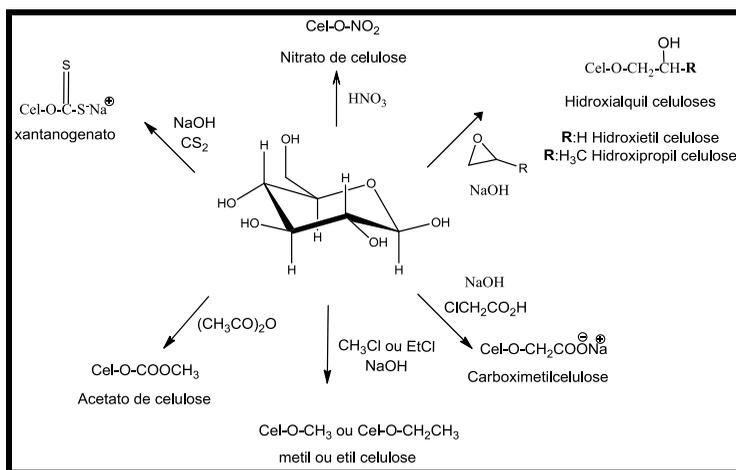


A celulose tem uma forte tendência a formar LHs intra- e intermoleculares através das hidroxilas. Essas interações aumentam a rigidez e hidrofobicidade das cadeias, promovendo a agregação da celulose em estruturas cristalinas, com diversos graus de cristalinidades e diferentes morfologias. A insolubilidade da celulose em água e na maioria dos outros solventes orgânicos devido a sua estrutura supramolecular é a razão pela qual quase todos os seus produtos comercialmente disponíveis são geralmente produzidos por reações de celulose no estado sólido ou em meio heterogêneo (Klemm *et al.*, 2005; Klemm *et al.*, 2004). No caso de reações heterogêneas, a acessibilidade e reatividade dos grupos OH são claramente determinadas pela etapa de ativação por ruptura das LHs e pela interação com o meio reacional (Klemm *et al.*, 2004).

A primeira modificação da celulose em 1870 deu origem ao nitrato de celulose pela reação com ácido nítrico, servindo para demonstrar que novos materiais poderiam ser produzidos pela modificação química da celulose. Desde então, novos tipos de derivados de celulose têm sido sintetizados e o conhecimento dos mecanismos das reações, controle da reação, relação estrutura-propriedade, formação de filmes e membranas, estabilidade e análise das estruturas tem aumentado (Chadlia *et al.*, 2011; Klemm *et al.*, 2004; Qiu *et al.*, 2012). Essas modificações têm como finalidade melhorar a capacidade de

processamento da celulose e fornecer diferentes variedades da celulose. Esses derivados, os quais são, em geral, recicláveis e biocompatíveis, têm sido amplamente estudados e utilizados como fibras, filmes e na formação de géis (Bras *et al.*, 2007; Philipp *et al.*, 2009). Filmes de celulose modificada são usados como trocadores de ânions, membranas para liberação controlada, absorção de íons metálicos e no tratamento de água (Chen *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Schmitt *et al.*, 2011; Valente *et al.*, 2005). Eterificação, esterificação, nitração e oxidação são os tipos mais importantes de reações de modificação da celulose, sendo seus produtos muito utilizados nas indústrias farmacêutica, química, têxtil e de tintas (Qiu *et al.*, 2012). A Figura 15 representa as principais reações de síntese de derivados da celulose (Klemm *et al.*, 2005).

Figura 15. Representação das principais reações de modificação da celulose. Adaptada da literatura (Klemm *et al.*, 2005).



A introdução de substituintes hidroxietil e etil às cadeias da celulose através de uma reação de eterificação, como mostrado na Figura 15, é um dos métodos de modificação mais utilizados. A produção mundial anual dos éteres de celulose é estimada em mais de 3×10^5 toneladas (Kennedy *et al.*, 1995). Esses éteres de celulose são muito utilizados, pois em consequência dessa modificação química, a celulose torna-se solúvel em água e em solventes orgânicos, tornando-se resistente a ataques enzimáticos e químicos e com atividade superficial.

O grau de substituição, assim como o tipo e o tamanho dos

substituintes, influencia nas propriedades do éter de celulose em solução. Os parâmetros DS_{alquil} e MS_{EO} definem o grau de substituição, onde DS_{alquil} é o número médio de substituintes alquil por unidade de anidroglicose e MS_{EO} , por outro lado, é o número médio de substituintes do óxido do etileno por unidade de anidroglicose (Djuve *et al.*, 2001).

A abundância na disponibilidade, estabilidade, fácil manipulação, aplicação variada e baixa toxicidade são algumas das razões do uso elevado desses éteres de celulose (Kalia *et al.*, 2011). A Tabela 1 ilustra algumas dessas aplicações dos éteres de celulose.

Tabela 1. Aplicações comerciais de éteres de celulose.(Steinbüchel *et al.*, 2002)

Aplicação	Éter de celulose*						
	MC	MHEC	MHPC	EHEC	HEC	HPC	CMC
Adesivos, cola de papel		X	X	X			X
Tintas, revestimentos		X	X	X	X		X
Compostos cerâmicos			X				
Perfuração, mineração						X	
Filmes	X			X	X	X	X
Papel		X			X		
Indústria de alimentos	X		X				X
Indústria farmacêutica	X		X	X		X	X
Detergentes		X	X		X		X
Cosméticos	X		X	X	X		X

***MC**, metilcelulose; **MHEC**, metil(hidroxietyl) celulose; **MHPC**, metil(hidroxietyl) celulose; **EHEC**, etil(hidroxietyl) celulose; **HEC**, hidroxietyl celulose; **HPC**, hidroxietyl celulose; **CMC**, carboximetil celulose.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Esta Tese tem como objetivo utilizar corantes solvatocrômicos no planejamento de dispositivos solvatocrômicos e desenvolver dispositivos supramoleculares de detecção de analitos aniônicos baseados em polímeros modificados com corantes solvatocrômicos para aplicação em sistemas de detecção de analitos aniônicos em meio orgânico e aquoso.

2.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar uma série de benzilidenoaminofenolatos nitrossubstituídos;
- b) Sintetizar derivados de corantes merocianínicos;
- c) Caracterizar as moléculas dos itens (a) e (b) utilizando as técnicas de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de ^{13}C (RMN de ^{13}C), análise elementar (CHN) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS);
- d) Estudar a potencialidade da série de benzilidenoaminofenolatos nitrossubstituídos sintetizados como sondas solvatocrômicas;
- e) Estudar o solvatocromismo dos compostos por meio das abordagens multiparamétricas de KAT e Catalán;
- f) Montar dispositivos solvatocrômicos baseados na SP dos corantes em misturas binárias dos solventes;
- g) Modificar sinteticamente o derivado de celulose **EHEC**, ancorando em sua estrutura os derivados merocianínicos;

- h) Desenvolver filmes com a **EHEC** modificada e estudar sua utilização na detecção de analitos;
- i) Caracterizar os filmes através das técnicas de IV e TGA;
- j) Aplicar os filmes formados a partir dos polímeros funcionais para a detecção visual e quantitativa de cianeto na raiz de mandioca brava.

Capítulo 3

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais utilizados

Para as sínteses foram utilizados laboratórios do departamento de química da UFSC com infraestrutura adequada para tais experimentos. Os sais dos ânions (CN⁻ (Sigma-Aldrich), F⁻ (Sigma-Aldrich), Cl⁻ (Fluka), Br⁻ (Fluka), I⁻ (Fluka), HSO₄⁻ (Fluka), H₂PO₄⁻ (Fluka), CH₃COO⁻ (Fluka), OH⁻ (Fluka) e NO₃⁻ (Fluka)) utilizados foram sais de tetra-*n*-butilamônio (Fluka). Para a síntese dos compostos foram utilizados: 2,4-dinitrobenzaldeído (Sigma-Aldrich), *p*-nitrobenzaldeído (Sigma-Aldrich), *p*-aminofenol (Sigma-Aldrich), 2,6-difenilfenol (Sigma-Aldrich), *p*-piridinacarboxialdeído (Sigma-Aldrich), *p*-metilpiridina (Sigma-Aldrich), *p*-hidroxibenzaldeído (Sigma-Aldrich), nitrito de sódio (Merck), ácido clorídrico fumegante (Merck), estanho granulado (Vetec) ácido acético (F. Maia), cloreto de tosila (Sigma-Aldrich) e trietilamina (Sigma-Aldrich). **EHEC** Bermocoll E 230FQ lote nº 14770, foi obtida de empresa Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Stenungsund, Suécia. A amostra tem um grau de substituição de grupos etil (DS_{etil}) 0,9-1,0 por unidade de anidroglicose e uma substituição molar dos grupos de óxido de etileno (MS_{EO}) 1,9-2,2 por unidade de anidroglicose. A massa molar ponderal média (M_w) da **EHEC**, determinada por espalhamento de luz, é 3,30×10⁵ g mol⁻¹. O polímero tem um grau de polidispersidade (M_w/M_n) abaixo de 2 (Dal-Bó *et al.*, 2005; Dal-Bó *et al.*, 2011; Modolon *et al.*, 2009). As raízes de mandioca brava (*Manihot esculenta* Crantz) foram coletadas em Imbituba-SC e possuíam dois anos de idade.

3.2. Instrumentação

Os experimentos de UV-vis foram feitos em um espectrofotômetro modelo HP 8452A equipado com cela termostatizada e todas as medidas foram feitas a 25 °C, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm, no caso das medidas em soluções. Para os filmes, os mesmos foram fixados com uma fita adesiva em uma placa de quartzo com 1 cm largura × 4 cm altura e subsequentemente introduzido no compartimento para amostra do espectrofotômetro UV-vis HP 8452A. Então a leitura foi feita e o espectro foi coletado.

Os pontos de fusão foram obtidos usando-se um aparelho da Microquímica, MQAPF-302 e não foram corrigidos. Os espectros de emissão de fluorescência para os filmes foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro modelo Hitachi F4500 equipado com uma cela termostatizada a $25,0 \pm 0,1$ °C. As fendas de excitação e emissão do monocromador foram ajustadas para 5 nm e 2,5 nm, respectivamente. As amostras foram excitadas em 384 nm e os espectros de emissão foram obtidos de 450 a 600 nm. Os filmes foram fixados com uma fita adesiva em uma placa de quartzo com 1 cm largura \times 4 cm altura e subsequentemente introduzidos no compartimento para amostra do espectrofluorímetro.

Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C foram efetuados em espectrômetros de RMN das marcas Bruker AC-200F e Varian 400 MHz (localizados na Central de Análises-UFSC) utilizando como solventes CDCl_3 e $\text{DMSO}-d_6$. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm em relação ao sinal do solvente, assim como as multiplicidades (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, t = tripleto) e as constantes de acoplamento (J) foram calculadas em Hz.

Os espectros de IV foram obtidos em um equipamento da marca Shimadzu modelo Prestige-21, com pastilhas de KBr ou placas de silício. Nesse último caso, os filmes poliméricos foram solubilizados usando como solvente água ou DMF e gotejados de uma solução 5 % (m/v) sobre a placa de silício e secos por 12 h a 30 °C antes da análise.

As medidas de TGA dos filmes foram feitas usando-se um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu TGA-50, localizado na Central de Análises-UFSC. Os experimentos foram feitos de 25 °C até 600 °C a uma taxa constante de 5 °C min^{-1} . A taxa de nitrogênio foi mantida em 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. As análises foram feitas em triplicata. Os filmes foram armazenados em dessecador com sílica sob vácuo por 24h antes das análises.

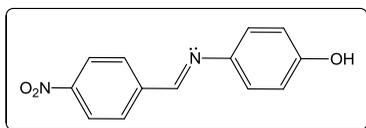
Os espectros de HRMS foram obtidos com um espectrômetro de massas de alta resolução equipado com fonte de ionização: ESI (ionização por electrospray) (HR ESI-MS QTOF), disponível no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural - CEBIME (UFSC). Os espectros de MS foram obtidos com um espectrômetro Shimadzu LC-MS 2020 localizado na Central de Análises-UFSC.

As análises de CHN foram efetuadas em um analisador elementar CHNOS modelo EA 1110 CHNS-O (CE Instruments), disponível na Central de Análises-UFSC. As medidas de pK_a foram realizadas a $25,0 \pm 0,1$ °C usando um pHmetro Beckman modelo ϕ 71, com um eletrodo de

vidro combinado. O pHmetro foi calibrado previamente com soluções padrões com pH = 7,0, pH = 4,0 e pH = 10.

3.3. Sínteses dos 4-(fenilmetilenoimino)fenóis nitrossubstituídos 1a-4a

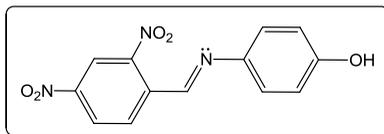
3.3.1. 4-(4-Nitrobenzilidenoamino)fenol (1a)



Em um frasco com tampa foram misturados 4-nitrobenzaldeído (1,51 g; 10 mmol) e 4-aminofenol (1,09 g; 10 mmol). Foi adicionado etanol em quantidade suficiente

para que o 4-nitrobenzaldeído e o 4-aminofenol fossem dissolvidos. Adicionou-se uma gota de ácido acético para servir de catalisador. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética por um período de 3 horas. Obteve-se um sólido de coloração laranja que foi filtrado e lavado com etanol gelado. O produto foi recristalizado em metanol. O rendimento obtido foi de 52 %. Ponto de fusão obtido: 175-176 °C; literatura (Kaya I. ; Culhaoglu, 2006): 176 °C.

3.3.2. 2,4-Dinitrobenzilidenoamino)fenol (2a)



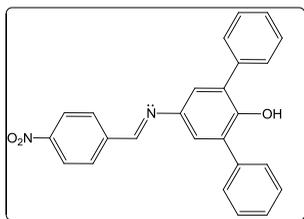
2,4-dinitrobenzaldeído (0,100 g, 0,51 mmol), 4-aminofenol (0,055 g, 0,51 mmol) e metanol (10 mL) foram adicionados a um erlenmeyer de 25 mL. O conteúdo

foi agitado até completa solubilização dos reagentes. Uma gota de ácido acético foi adicionada ao conteúdo reacional que foi agitado por mais 4 h. O precipitado formado foi filtrado sob vácuo e lavado com metanol e recristalizado três vezes em metanol. Obteve-se depois da secagem um sólido amorfo de cor amarela, com rendimento de 54 % e com ponto de fusão 156,0-157,2 °C. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3460 (v, O-H), 1598 (v, C=N), 1439 (v, C=C), 1525 e 1342 (v, N=O). RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 9,84 (1H, *s*), 8,92 (1H, *s*), 8,77 (1H, *s*), 8,60 (1H, *d*, *J* = 8,4 Hz), 8,40 (1H, *d*, *J* = 8,4 Hz), 7,31 (2H, *d*, *J* = 7,8 Hz), 6,85 (2H, *d*, *J* = 7,8 Hz). RMN de ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 158,38, 151,24, 149,13, 148,20, 141,59, 135,81, 131,22, 128,05, 123,96, 120,59, 116,43. Cálculo teórico para $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$: C, 54,36; H, 3,16; N, 14,63.

Encontrado: C, 54,33; H, 3,18; N, 14,61. HRMS (ESI, TOF) m/z calculado para C₁₃H₁₀N₃O₅ [M + H]⁺ 288,0620, encontrado 288,0615.

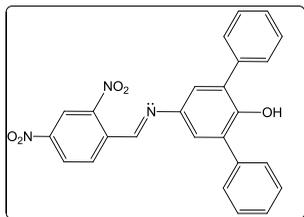
Para a síntese dos compostos **3** e **4** o 4-amino-2,6-difenilfenol foi preparado conforme a metodologia descrita por Rezende e Radetski,(Rezende, 1988) a qual envolve a reação de nitroação do 2,6-difenilfenol (Sigma-Aldrich) com NaNO₂ na presença de ácido acético, seguido da reação de redução com Sn granulado e HCl.

3.3.3. 4-(4-Nitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenol (**3a**)



Em um erlenmeyer (25 mL) foram adicionados o 4-nitrobenzaldeído (0,48 g, 0,0032 mol), 4-amino-2,6-difenilfenol (0,100 g, 0,0028 mol) e etanol (25 mL). O conteúdo do erlenmeyer foi aquecido lentamente com agitação até a total solubilização dos reagentes. Em seguida, foi acrescentada 1 gota de ácido acético e a mistura reacional foi agitada por 4 horas. Logo após, a mistura reacional foi deixada no refrigerador por uma noite. A mistura foi vertida em água gelada sob agitação e o precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e recristalizado três vezes em metanol. O produto, após seco, apresentou-se na forma de um sólido amorfo amarelo (rendimento de 23,5 %), com ponto de fusão igual a 133-134 °C (p.f. literatura (Marini *et al.*, 2010b): 134,7 °C).

3.3.4. 4-(2,4-Dinitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenol (**4a**)

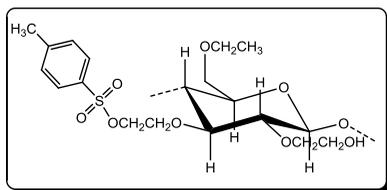


Em um erlenmeyer (25 mL) foram adicionados 2,4-dinitrobenzaldeído (0,100 g, 0,51 mmol), 4-amino-2,6-difenilfenol (0,133 g, 0,51 mmol) e etanol (5 mL) como solvente. O conteúdo do erlenmeyer foi aquecido lentamente com agitação até a total solubilização dos reagentes. Em seguida, foi acrescentada 1 gota de ácido acético e a mistura reacional foi agitada por 4 horas. Logo após, a mistura reacional foi deixada no refrigerador por uma noite. O precipitado formado foi filtrado sob vácuo, lavado com etanol gelado e

recristalizado três vezes em etanol. Ao final obteve-se um sólido laranja amorfo, rendimento de 42 %, ponto de fusão 126,1-126,9 °C. (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3438 (v, O-H), 1598 (v, C=N), 1463, 1427 (v, C=C), 1524, 1346 (v, N=O) e 1226 (v, C-O). RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 9,07 (1H, s), 8,79 (1H, *d*, $J = 2,4$ Hz), 8,71 (1H, s), 8,63 (1H, *dd*, $J = 8,6$ e $2,4$ Hz), 8,42 (1H, *d*, $J = 8,6$ Hz), 7,61 (4H, *d*, $J = 8,4$ Hz), 7,49 (4H, *t*, $J = 7,6$ Hz), 7,39 (2H, *t*, $J = 7,6$ Hz), 7,31 (2H, s). RMN de ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 150,45, 149,96, 148,91, 148,27, 142,65, 136,68, 136,13, 131,14, 129,77, 129,26, 129,03, 128,15, 127,36, 123,45, 120,35. Cálculo teórico para $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$: C, 68,33; H, 3,90; N, 9,56. Encontrado: C, 68,56; H, 3,92; N, 9,54. HRMS (ESI, TOF) m/z calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_5$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 440,1246, encontrado 440,1278.

3.4. Funcionalização da etil(hidroxietil)celulose

3.4.1. Preparação da EHEC tosilada (5)

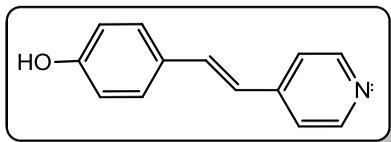


Primeiramente, 1,5 g da **EHEC** obtida comercialmente foi previamente purificada utilizando uma membrana de diálise (Spectra/Por® 6, MWCO = 3500 g mol^{-1}), durante 7 dias com troca de água destilada duas vezes ao

dia. Ao final do sétimo dia o conteúdo da membrana foi colocado em uma placa de petri e seco em estufa por 48h à 30°C, obtendo-se o polímero **EHEC** purificado. Depois disso, em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados **EHEC** previamente purificada (0,850 g; 2,75 mmol do monômero) e DMA (40 mL), os quais foram mantidos sob agitação magnética à temperatura ambiente e atmosfera de argônio por 12 h. Então a trietilamina (1 mL; 7,2 mmol) foi adicionada à solução, seguida do cloreto de tosilato (0,290 g; 1,57 mmol). A mistura foi agitada por mais 12 h sob atmosfera de argônio. Finalmente, a amostra foi colocada em uma membrana de diálise (Spectra/Por® 6, MWCO = 3500 g mol^{-1}), e imersa em uma proveta de 2 L contendo água destilada. A diálise foi feita por 7 dias, trocando-se a água da proveta 2 vezes ao dia. Nos últimos 3 dias dialisou-se o sistema com uma mistura de água/etanol (50/50 v/v). No sétimo dia o conteúdo da membrana foi vertido em um béquer e agitado por mais 4 horas e então colocado em uma placa de Petri (80 mm de diâmetro) que foi seca em estufa a 30 °C

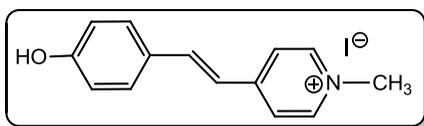
por 48 h para a formação do filme tosado. IV (placa de silício, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3343 (v, OH), 2974-2977 (v, C-H), 1651 (δ , OH), 1598 (v, C=C), 1355 (ν_{as} , SO₂), 1176 (ν_{s} , SO₂), 817 (v, S-O-C). TGA: 213,0 °C.

3.4.2. 4-(2-(Piridin-4-il)vinil)fenol (6)



4-Metilpiridina (5g, 0,054 mol) e 4-hidroxi-benzaldeído (8,174 g, 0,067 mol) foram refluxados com anidrido acético (11 mL, 0,2 mol) por 24 h. A mistura reacional foi então vertida em água gelada e agitada por mais 1 h para hidrolisar o excesso de anidrido acético. O precipitado foi lavado com água e recristalizado em etanol. Em seguida o sólido foi refluxado por 90 minutos com 150 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,75 mol L⁻¹. Ao final do refluxo adicionou-se ácido acético, ocorrendo a precipitação do composto de cor amarelo clara, que foi filtrado e lavado com água gelada e seco sob vácuo (Koopmans *et al* 2007). O rendimento foi de 48 % e o ponto de fusão obtido foi de 258-260 °C. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3445 (v, OH), 3069 (v, C-H), 1632, 1582 (v, C=C), 1513 (v, C=N). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 9,78 (1H, s), 8,49 (2H, d, J = 7,2 Hz), 7,48 (4H, d, J = 6,65 Hz), 7,45 (1H, d, J = 16,4 Hz), 7,01 (1H, d, J = 16,4 Hz), 6,80 (2H, d, J = 7,2 Hz). TGA: 310,9 °C.

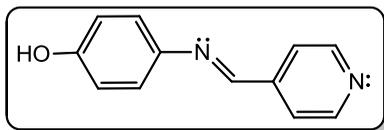
3.4.3. Iodeto de 4-[2-(4-hidroxifenil)vinil]-1-metilpiridínio (7a)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,0 g (5,0 mmol) do composto **5**, 20 mL de acetona seca e 0,3 mL (5,0 mmol) de iodeto de metila. A solução foi refluxada por 4 horas e resfriada em banho de gelo, ocorrendo a precipitação de um sólido de cor amarela, que foi lavado e filtrado com acetona gelada. O rendimento foi de 70 % e o ponto de fusão obtido foi de 218 °C (p. f. lit. (Minch *et al.*, 1977) 220 °C). IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3435 (v, OH), 3014 (v, C-H), 1640-1470 (v, C=C), 1518 (v, C=N), 1259 (v, C-O), 1173 (δ , C-N⁺). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 8,11 (2H, d, J = 7,0 Hz), 7,66 (1H, d, J = 15,2 Hz), 7,48 (2H, d, J = 6,3 Hz), 7,28 (2H, d, J = 7,8 Hz), 6,46 (1H, d, J = 15,2

Hz), 6,07 (2H, *d*, *J* = 8,6 Hz), 3,89 (3H, *s*). TGA: 70,43, 104,12, 285,82 °C.

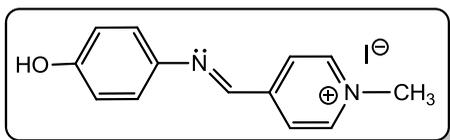
3.4.4. 4-(Piridin-4-ilmetilenoamino)fenol (**8**)



Em um erlenmeyer (25 mL) foram adicionados 4-piridinacarboxialdeído (0,56 mL, 4,6 mmol), 4-aminofenol (0,5 g, 4,6 mmol) e etanol (5 mL) como

solvente. Em seguida, foi acrescentada 1 gota de ácido acético e a mistura reacional foi agitada por 4 horas. O precipitado formado foi filtrado sob vácuo, lavado com etanol gelado e recristalizado uma vez em etanol. Ao final obteve-se um sólido amorfo de coloração verde-clara, com rendimento de 72 %. Ponto de fusão obtido: 207 °C (lit.(Demir *et al.*, 2006) 210 °C) IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 3447 (v, OH), 3063-2996 (v, C-H), 1620, 1460 (v, C=C), 1577 (v, C=N), 1250 (v, C-O). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 9,69 (1H, *s*), 8,7 (2H, *d*, *J* = 5,9 Hz), 8,67 (1H, *s*), 7,8 (2H, *d*, *J* = 6,3 Hz), 7,30 (2H, *d*, *J* = 9,0 Hz), 6,83 (2H, *d*, *J* = 9,0 Hz). TGA: 231,75, 345,93, 470,73 °C.

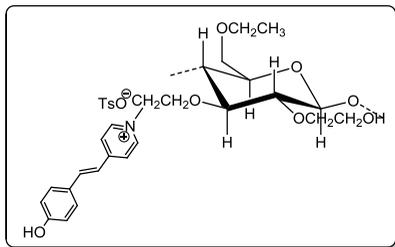
3.4.5. Iodeto de 4-(4 hidroxifenil)imino]metil(-1-metilpiridínio) (**9a**)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,1 g (0,5 mmol) do composto **7**, 10 mL de acetona seca e 0,03 mL (0,5

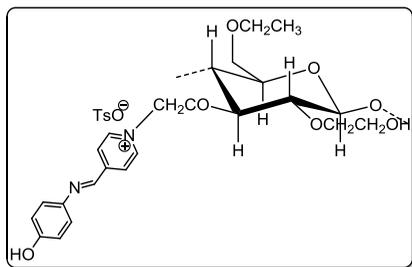
mmol) de iodeto de metila. A solução foi refluxada por 4 horas e resfriada em banho de gelo, ocorrendo a precipitação de um sólido marrom, que foi lavado e filtrado com acetona gelada. O sólido foi recristalizado em etanol e o rendimento foi de 80 %. Ponto de fusão obtido: 223-225 °C (lit.(Machado *et al.*, 1994) 225-227 °C) IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 3424 (v, OH), 3153-3017 (v, C-H), 1640, 1475 (v, C=C), 1581 (v, C=N), 1258 (v, C-O), 1163(δ , C-N⁺). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 10,00 (1H, *s*), 9,04 (2H, *d*, *J* = 6,6 Hz), 8,95 (1H, *s*), 8,43 (2H, *d*, *J* = 6,6 Hz), 7,46 (2H, *d*, *J* = 8,6 Hz), 6,88 (2H, *d*, *J* = 8,6 Hz), 4,35 (3H, *s*). TGA: 244,91, 373,90, 522,41 °C.

3.4.6. Modificação do polímero (10a)



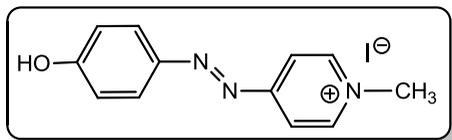
O filme da **EHEC** tosilada (**5**) foi refluxado por 8 h em um balão de 500 mL contendo etanol seco e 0,3 g ($4,54 \times 10^{-4}$ mol) do composto **6**. Ao final do refluxo, obteve-se o composto **6** covalentemente ligado ao filme, que foi lavado cinco vezes com 100 mL de etanol, resultando em um filme de cor amarela. IV (placa de silício, $\bar{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}): 3343 (v, OH), 2974-2977 (v, C-H), 1641 (δ , OH), 1598 (v, C=C), 1513 (v, C=N), 1083 (δ , C-N⁺). TGA: 237,6 °C.

3.4.7. Modificação do polímero (11a)



O filme da **EHEC** tosilada (**5**) foi refluxado por 8 h em um balão de 500 mL contendo etanol seco e 0,3 g ($4,55 \times 10^{-4}$ mol) do composto **8**. Ao final do refluxo, obteve-se o composto **8** covalentemente ligado ao filme, o qual foi lavado cinco vezes com 100 mL de etanol, resultando em um filme de cor amarela. IV (placa de silício, $\bar{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}): 3433 (v, OH), 2972-2874 (v, C-H), 1640-1470 (v, C=C), 1634 (δ , OH), 1157 (δ , C-N⁺). TGA: 239,44, 299,29 °C.

3.4.8. Síntese do iodeto de 4-((4-hidroxifenil)diazenil)-1-metilpiridínio (12a)



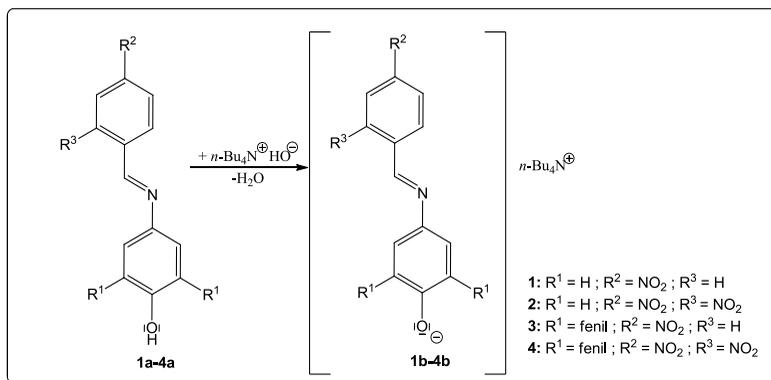
A síntese do composto (**12**) foi feita conforme metodologia descrita na literatura (Agostini *et al.*, 2012; Buncel *et al.*, 1983; Garcia-Amoros *et al.*, 2012). 4-Aminopiridina (1,5 g, 0,0159 mol) foi dissolvida em ácido clorídrico 7,5 mol L⁻¹ (12 mL). Em seguida, uma mistura contendo 10 % de solução aquosa de NaOH (10 mL), fenol

(1,25 g, 0,0132 mol) e NaNO_2 (1,0 g, 0,014 mol) foi preparada e adicionada, gota a gota a 0°C sobre a solução de 4-aminopiridina. O produto foi isolado por filtração e lavado com acetona gelada, seco e refluxado por 4 horas com 5 equivalentes de iodeto de metila, utilizando uma mistura de acetona/tetra-hidrofurano como solvente. Ao final do refluxo obteve-se um sólido de cor laranja que foi filtrado a vácuo e lavado com acetona. Rendimento de 80 %. Ponto de Fusão encontrado: $217\text{-}220^\circ\text{C}$ (lit.(Buncel *et al.*, 1983) $220\text{-}222^\circ\text{C}$). RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm : 11,38 (1H, s), 9,10 (2H, d, $J = 4,5$ Hz), 8,27 (2H, d, $J = 4,5$ Hz), 7,97 (2H, d, $J = 7,0$ Hz), 7,06 (2H, d, $J = 7,0$ Hz), 4,36 (3H, s).

3.5. Estudos do solvatocromismo dos corantes 1b-4b

Foram preparadas soluções estoques de concentração aproximada $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de cada composto (**1a-4a**) em acetona ou triclorometano. Uma alíquota da solução estoque foi adicionada em frascos transparentes de 5 mL, esperou-se toda a acetona ou triclorometano evaporar e então 2 mL de cada um dos 23 solventes foram adicionados em cada frasco, obtendo-se uma concentração final de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A seguir, as soluções desses compostos na forma desprotonada (**1b-4b**) foram obtidas pela adição de pequenas quantidades de uma solução de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (Figura 16) e os espectros de UV-vis foram feitos.

Figura 16. Representação dos compostos **1a-4a** e das espécies desprotonadas **1b-4b**.



Os valores de λ_{\max} foram coletados e convertidos para valores de E_T utilizando a equação (1). A partir desses dados experimentais, o tipo de solvatocromismo exibido pelos compostos foi investigado por meio da comparação com a escala de polaridade de Reichardt, (Reichardt, 1988; Reichardt, 1994) com o método da comparação solvatocrômica de KAT (Kamlet *et al.*, 1983) e com o método de Catalán (Catalán *et al.*, 1997; Catalán *et al.*, 1995b; Catalán *et al.*, 1996).

3.6. Preparação das misturas binárias de solventes

As misturas binárias foram obtidas pesando-se em uma balança analítica as massas dos solventes referentes a cada composição, previamente calculadas. O preparo das soluções de cada solvente foi o mesmo descrito no item anterior. A cada adição de um dos componentes, a massa de solvente era anotada e realizada uma nova leitura para a obtenção do espectro de UV-vis, anotando-se o valor do λ_{\max} . Ao final de todas as leituras esses valores foram convertidos em E_T . Foram montados então gráficos de E_T (corante) versus a fração em quantidade de matéria do solvente mais polar X_2 .

Ajustaram-se os dados experimentais a curvas teóricas traçadas com a equação (4). Utilizando-se o programa de gráficos Origin 8.5, obtiveram-se os parâmetros $E_T(\text{corante})_1$, $E_T(\text{corante})_2$, $E_T(\text{corante})_{12}$, $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$ a partir de uma regressão não linear multiparamétrica da equação (8).

3.7. Métodos computacionais

As propriedades eletrônicas e estruturais dos corantes foram calculadas com o pacote computacional Gaussian 03, (Frisch, 2004) utilizando o nível de teoria DFT (Teoria do Funcional da Densidade), com o funcional B3LYP (Becke, 1993; Lee *et al.*, 1988; Stephens *et al.*, 1994; Vosko *et al.*, 1980) e a função de base 6-31G** (Rassolov *et al.*, 1998; Rassolov *et al.*, 2001). Todas as estruturas moleculares calculadas correspondem a um mínimo na superfície de energia potencial, já que nenhum valor imaginário foi obtido na matriz Hessiana. Todos os estudos computacionais foram desenvolvidos pelo GEEM-Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular-UFSC. Maiores detalhes encontram-se nos trabalhos já publicados (Da Silva, 2015; Nandi *et al.*, 2012).

3.8. Ensaios para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes

Foram preparadas soluções do corante **4a** (1×10^{-3} mol L⁻¹) em três diferentes solventes: acetato de etila, metanol e água. Sobre essas soluções foram adicionados 20 µL de solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (TBAOH), gerando a espécie desprotonada **4b**. Em uma cubeta com septo de borracha foram adicionados 1,99 mL do solvente e 10 µL de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) para garantir que os corantes permanecessem desprotonados a cada adição feita. Com o auxílio de uma microsseringa foram adicionados pequenos volumes da solução estoque do corante desprotonado, fazendo-se a leitura espectrofotométrica a cada adição. Os valores de absorvância correspondentes aos máximos nos comprimentos de onda em cada solvente foram coletados e utilizados para a realização de gráficos de absorvância em função da concentração do corante.

3.9. Ensaios para investigar a possibilidade de isomerização *cis-trans* dos corantes

Uma amostra de 2 mL dos corante **4a** (5×10^{-5} mol L⁻¹) em dois diferentes solventes diferentes (água e metanol) foram preparadas e a estas soluções foram adicionados 20 µL da solução de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) gerando a forma desprotonada **4b** do composto nos respectivos solventes. Os espectros de absorção no UV-vis foram gerados a cada 30 minutos no intervalo de 3 horas na temperatura de 25 °C. Repetiu-se o mesmo experimento a 50 °C.

3.10. Determinação da quantidade de corante ancorado no filme de EHEC

Prepararam-se soluções do corante **7a** (1×10^{-3} mol L⁻¹) em DMSO. Em uma cubeta com septo de borracha foram adicionados 2 mL do solvente Com o auxílio de uma microsseringa foram adicionados pequenos volumes da solução estoque do corante, fazendo-se a leitura espectrofotométrica a cada adição. Os valores de absorvância em 392 nm foram coletados e utilizados para a construção do gráfico de absorvância em função da concentração do corante. Subsequentemente, uma quantidade conhecida do filme de **10a** foi dissolvida em DMSO e o valor máximo de absorvância a 392 nm foi anotado, permitindo estimar

a concentração aparente do corante covalentemente ligado ao filme com a utilização da curva de calibração. O mesmo procedimento foi utilizado para estimar a concentração do corante no filme **11a**, utilizando-se como padrão o corante **9a** e coletando-se a absorbância em 455 nm.

3.11. Determinação do pK_a dos compostos **7a, **9a** e **12a** em solução e ancorados no filme**

Para a determinação dos valores de pK_a foram preparadas vários frascos contendo 10 mL de água destilada em diferentes valores de pH, previamente ajustados pela adição de alíquotas de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Para o composto **7a** em solução, uma pequena alíquota do corante foi adicionada a cada uma desses frascos de 10 mL resultando em uma concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de **7a**. Após a adição do corante o pH foi corrigido, fazendo-se uma nova leitura no pHmetro e então os espectros de UV-vis foram coletados e os valores de λ_{max} referentes à espécie desprotonada **7b** foram usados para construir um gráfico em função do pH das soluções. Aos dados desse gráfico foi aplicada uma equação sigmoide para a determinação do pK_a . O mesmo procedimento foi aplicado aos compostos **9a** e **12a**.

Para a determinação do pK_a do filme de **10a**, foi feita a imersão do filme em frascos de 10 mL contendo água destilada com pH previamente ajustados com soluções de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Após 3 minutos de imersão do filme os espectros de UV-vis foram coletados e os valores de λ_{max} referentes à espécie desprotonada do corante foram anotados e usados na construção de um gráfico em função do pH. Aos dados desse gráfico foi aplicada uma equação sigmoide para a determinação do pK_a . O mesmo procedimento foi utilizado na determinação do pK_a de **11a**.

3.12. Influência do pH na determinação de cianeto em água

Para avaliar a dependência do pH na determinação de cianeto utilizando os filmes **10a** e **11a**, foram feitas varias soluções aquosas de cianeto ($6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes pHs utilizando-se frascos contendo 10 mL de água destilada com pH previamente ajustados com soluções de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A essas soluções adicionaram-se os filmes e após 5 minutos foi feita a leitura dos espectros de UV-vis e comparados com o espectro do filme desprotonado utilizando-se uma solução aquosa de TBAOH ($6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

L⁻¹). Foi construído então um gráfico de barras da porcentagem de concentração em relação ao valor real de CN⁻ em função do pH.

3.13. Experimento de titulação dos filmes de 10a e 11a com cianeto e determinação do limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Os experimentos de titulação em água foram realizados através da imersão dos filmes de **10a** ou **11a** em frascos com diferentes concentrações de TBACN. Para o estudo do filme de **10a** utilizou-se água destilada com pH 7,4 para o preparo das soluções de TBACN e pH 8,0 para o filme de **11a**. Os espectros de UV-vis foram obtidos e os valores de λ_{\max} das respectivas espécies desprotonadas foram utilizados para a construção de um gráfico em função da concentração de TBACN. Um procedimento similar foi feito para os ensaios de fluorescência do filme **10a**, sendo o espectro de emissão obtido excitando-se o filme em 384 nm e os valores da intensidade de emissão em cada concentração CN⁻ foram anotados em 500 nm.

Os dados experimentais foram ajustados usando-se a equação (9), (Connors, 1987; Nicoletti *et al.*, 2012b; Valeur *et al.*, 1992) sendo Abs o valor da absorvância após cada adição do ânion, Abs_0 a absorvância inicial sem adição do ânion, Abs_{11} o valor máximo de absorvância obtido após cada adição do ânion considerando um estequiometria 1:1 corante:ânion, $c(A^-)$ a concentração do ânion após cada adição e K_{11} a constante de ligação entre o corante e o ânion.

$$Abs = [Abs_0 + Abs_{11}K_{11}c(A^-)] / [1 + K_{11}c(A^-)] \quad (9)$$

Os segmentos lineares das curvas de titulação normalizadas foram usados para calcular os valores de LD e LQ. Após o ajuste linear dos dados experimentais, LD e LQ foram obtidos de acordo com o procedimento descrito na literatura, usando-se as equações (10) e (11) (Isaad *et al.*, 2011b; Isaad *et al.*, 2013; Skoog *et al.*, 1982; Zhu *et al.*, 2008):

$$LD = K \times Sb_1 / S \quad (10)$$

$$LQ = K \times Sb_1 / S \quad (11)$$

sendo Sb_1 o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração e S o coeficiente angular da curva de calibração. Para os cálculos de LD e LQ, usam-se $K = 3$ e $K = 10$, respectivamente.

3.14. Preparação dos extratos de raiz de mandioca

O procedimento de preparo das amostras de mandioca foi adaptado de Zelder e colaboradores. (Männel-Croisé *et al.*, 2009) Pequenos pedaços da raiz de mandioca fresca e descascada foram moídos com um ralador manual e posteriormente homogeneizados com um pistilo. Depois disso o extrato de mandioca foi armazenado num tubo selado, durante 60 minutos à temperatura ambiente, a fim de que ocorresse a decomposição da linamarina com enzimas endógenas, liberando o CN^- . O material triturado (2,0 g) foi diluído com 5 mL de água com pH 7,4. Subsequentemente, o filme de **10a** foi imerso por 5 minutos e depois os espectros de UV-vis e de emissão de fluorescência foram recolhidos.

3.15. Tratamento dos resíduos de cianeto

Os resíduos contendo CN^- foram tratados conforme procedimento disponível na literatura, adicionando-se ao resíduo NaOH a 10 % (2,5 mol L⁻¹) e alvejante doméstico (Armour, 2003).

Capítulo 4

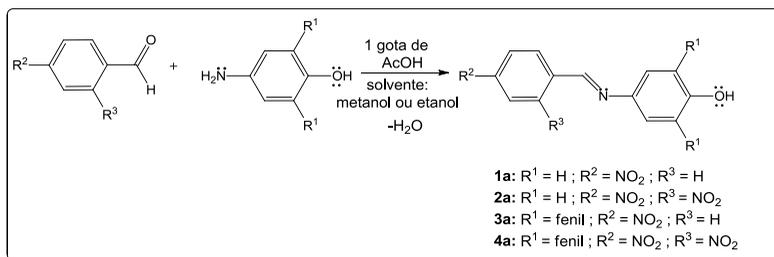
4. 4-(Fenilmetilenimino)fenolatos nitrossubstituídos: solvatochromismo e seu uso como dispositivos solvato-crômicos e como sondas para a investigação da solvatação preferencial em misturas de solventes

4.1. Resultados e Discussão

4.1.1. Síntese dos compostos 1a-4a e a influência dos solventes em seus espectros de UV-vis

Os compostos **1a-4a** (Figura 17) foram sintetizados pela condensação do correspondente 4-aminofenol com 4-nitrobenzaldeído ou 2,4-dinitrobenzaldeído na presença de uma pequena quantidade de ácido acético. Os compostos foram purificados por recristalização e as caracterizações (em anexo) mostraram que os compostos estavam puros, podendo então ser usados para os estudos espectroscópicos.

Figura 17. Esquema de preparação dos compostos **1a-4a**.



Os compostos **1a-4a** são quase incolores em solução, mas as suas respectivas soluções são coloridas quando desprotonadas (**1b-4b**). Observa-se, na Figura 18, que **1b-4b** são solvato-crômicos, exibindo uma variedade de cores em solução.

A Figura 19 mostra os espectros de UV-vis para **1b-4b**, em solventes selecionados, reforçando o comportamento solvato-crômico destas espécies. Pode ser observado, por exemplo, que a banda solvato-crômica de **1b** tem um λ_{max} em 446 nm em metanol ($\epsilon_{\text{max}} = 1,80 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que é batocromicamente deslocada para 508 nm em

1,2-dicloroetano ($\epsilon_{\max} = 1,42 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), o que perfaz um valor de $\Delta\lambda_{\max} = +62 \text{ nm}$.

Figura 18. Soluções de **1b-4b** em acetato de etila (**A**), DMA (**B**), acetofenona (**C**) e metanol (**D**).

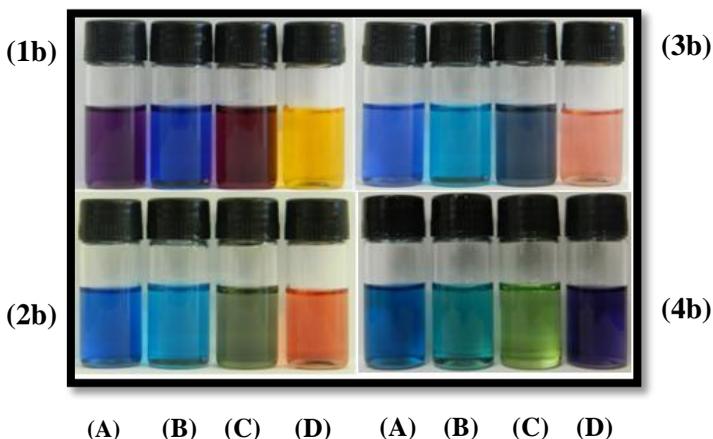
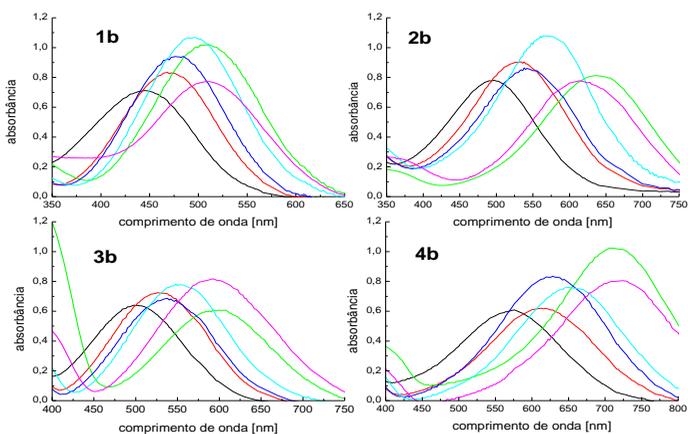
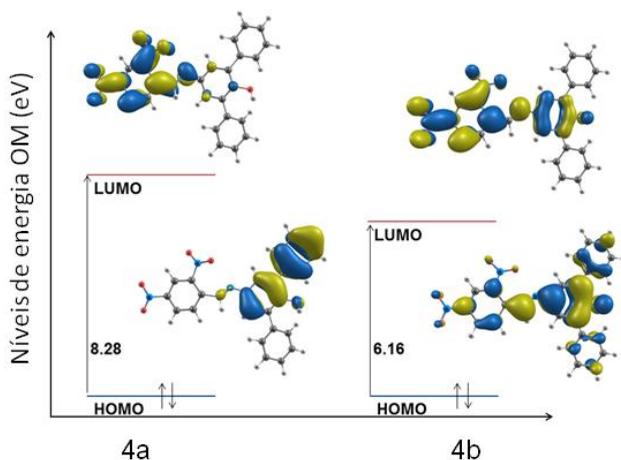


Figura 19. Espectros de UV-vis de **1b-4b**, em metanol (—), etanol (—), propan-1-ol (—), octan-1-ol (—), acetato de etila (—) e 1,2-dicloroetano (—) a 25 °C.



A banda solvatocrômica observada no espectro de UV-vis de **1b-4b** é devida a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, de transferência de carga intramolecular do grupo fenolato doador para o grupo nitrofenil aceitador de elétrons. Tal afirmação é reforçada pelos estudos das estruturas moleculares de **1b-4b** (executados pelo GEEM-Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular-UFSC em parceria com nosso grupo de pesquisa) (Da Silva, 2015; Nandi *et al.*, 2012). A otimização das estruturas **1b-4b**, pela aplicação da teoria funcional da densidade (DFT) aponta para a sua elevada planaridade em comparação com as estruturas moleculares de **1a-4a**. Além disso, os orbitais moleculares de fronteira em **1b-4b** são mais deslocalizados, através do sistema π -aromático, do que aqueles em **1a-4a**. Como um exemplo, a estrutura de **4b** é plana, enquanto que a de **4a** é torcida. De acordo com a Figura 20, a densidade de probabilidade dos elétrons HOMO em **4a** está localizada principalmente na porção do grupo fenolato doador enquanto que a densidade de probabilidade de elétrons LUMO está localizada principalmente no grupo nitrofenil aceitador, indicando as porções doadoras e aceitadoras. No caso de **4b** a situação é diferente, ambas as densidades de probabilidades de elétrons no HOMO e no LUMO estão deslocalizadas através das partes dos grupos fenolato e nitrofenil, apresentando uma diferença de energia de 2,00 eV menor do que em **4a**. Estes resultados (como esperado) levam às cores características das soluções dos corantes **1b-4b** quando os mesmos são excitados.

Figura 20. Orbitais de fronteira de **4a** e **4b**.



A Tabela 2 mostra os valores de E_T (corante) para os corantes **1b-4b** em 23 solventes diferentes, assim como os valores da escala de polaridade de Reichardt, $E_T(30)$, (Reichardt, 1988; Reichardt, 1994) para os solventes utilizados neste estudo e os parâmetros de KAT, (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993) que são comumente utilizados para descrever a polaridade do solvente e a capacidade do solvente em LH.

Os dados mostram grandes deslocamentos nas bandas solvatocrômicas dos corantes, apontando para a forte dependência da polaridade do meio. Para o corante **1b**, uma mudança de solvente, indo da água para o DMA, provoca um deslocamento de $\Delta\lambda_{\max} = 149,5$ nm [λ_{\max} (DMA) = 580,0 nm e λ_{\max} (água) = 430,5 nm], enquanto que para o corante **2b** e **3b** os valores de $\Delta\lambda_{\max}$ obtidos são de 244,0 [λ_{\max} (DMA) = 708,0 nm e λ_{\max} (água) = 464,0 nm] e 232,0 nm [λ_{\max} (DMA) = 654,0 nm e λ_{\max} (água) = 422,0 nm], respectivamente. Para efeito de comparação, o mesmo solvente causa um $\Delta\lambda_{\max} = 213,0$ nm [λ_{\max} (DMA) = 666,0 nm e λ_{\max} (água) = 453,0 nm] na banda solvatocrômica de **CR**. Para o corante **4b** o deslocamento obtido é relativamente pequeno (será explicado mais adiante), mas seu deslocamento solvatocrômico, em comparação com metanol é muito significativo [$\lambda_{\max} = 573,0$ nm e λ_{\max} (DMA) = 758,5 nm, $\Delta\lambda_{\max} = 185,5$ nm].

A Figura 21 mostra um gráfico com os valores de E_T (corante) em função de $E_T(30)$ para os corantes **1b-4b** em solventes puros. Os gráficos para **1b-3b** indicam uma reversão no solvatocromismo: os valores de E_T (corante) primeiramente decrescem da água para o DMA, ou seja, ocorre um deslocamento hipsocrômico da banda solvatocrômica dos corantes com o aumento da polaridade do meio. Entretanto, para solventes com valores de $E_T(30)$ em torno de 42,9 kcal mol⁻¹ ocorre um aumento nos valores de E_T (corante) até o solvente de menor polaridade estudado (*n*-hexano), ocorrendo um desvio batocrômico na banda solvatocrômica dos corantes, quando a polaridade do meio é aumentada.

O conceito do solvatocromismo reverso tem sido discutido ao longo das últimas quatro décadas, (Benson *et al.*, 1972) sendo observado para várias cianinas e merocianinas solvatocrômicas (Aliaga *et al.*, 1997; Da Silva *et al.*, 1995; Domínguez *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 1996; Murugan *et al.*, 2011; Panigrahi *et al.*, 2007).

Apesar de alguns autores terem interpretado o fenômeno em termos de agregação do corante em solventes de baixa polaridade (Catalan *et al.*, 1992; Martins *et al.*, 2008) e processos de isomerização *cis-trans* dependentes do solvente, (Hisamoto *et al.*, 1998; Tsukada *et*

al., 1989) a melhor explicação dada está relacionada com as diferentes capacidades de solventes polares e não polares para estabilizar os estados fundamentais e estados excitados de corante.

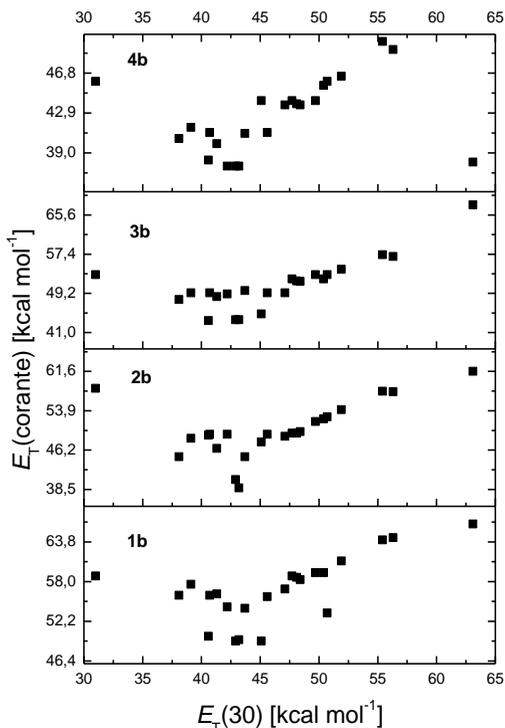
Tabela 2. Valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em 23 solventes puros a 25 °C e suas ‘polaridades’ correspondentes $E_T(30)$ e os parâmetros de Kamlet-Abboud-Taft.

Solvente	$E_T(30)^a$	α^b	β^b	π^{*b}	$E_T(1b)^c$	$E_T(2b)^c$	$E_T(3b)^c$	$E_T(4b)^c$
Água	63,1	1,17	0,47	1,09	66,4	61,6	67,7	38,1
Etano-1,2-diol	56,3	0,90	0,52	0,92	64,4	57,6	56,9	49,1
Metanol	55,4	0,98	0,66	0,60	64,1	57,7	57,3	49,9
Etanol	51,9	0,86	0,75	0,54	61,0	54,1	54,25	46,5
Propan-1-ol	50,7	0,84	0,90	0,52	53,4	52,7	53,1	46,0
Álcool benzílico	50,4	0,60	0,52	0,98	59,3	52,3	52,2	45,6
Butan-1-ol	49,7	0,79	0,88	0,47	59,3	51,8	53,1	44,1
Propan-2-ol	48,4	0,76	0,84	0,48	58,3	49,8	51,7	43,7
Octan-1-ol	48,1	0,77	0,81	0,40	58,6	49,5	51,8	43,8
Decan-1-ol	47,7	0,70	0,82	0,45	58,8	49,5	52,2	44,1
Butan-2-ol	47,1	0,69	0,80	0,40	56,9	48,9	49,3	43,7
Acetonitrila	45,6	0,19	0,40	0,75	55,8	49,3	49,3	41,0
DMSO	45,1	0,00	0,76	1,00	49,3	47,8	44,9	44,1
2-Metilpropan-2-ol	43,7	0,42	0,93	0,41	54,1	44,9	49,8	40,9
DMF	43,2	0,00	0,69	0,88	49,5	38,81	43,7	37,7
DMA	42,9	0,00	0,76	0,88	49,3	40,4	43,7	37,7

Acetona	42,2	0,08	0,43	0,71	54,3	49,3	49,1	37,7
1,2-Dicloroetano	41,3	0,0	0,0	0,81	56,2	46,5	48,5	39,9
Diclorometano	40,7	0,13	0,10	0,82	56,0	49,3	49,3	41,0
Acetofenona	40,6	0,04	0,49	0,90	50,0	49,1	43,5	38,3
Clorofórmio	39,1	0,20	0,10	0,58	57,6	48,5	49,3	41,5
Acetato de etila	38,1	0,00	0,45	0,55	56,0	44,9	47,9	40,4
<i>n</i> -Hexano	31,0	0,0	0,0	-0,04	58,8	58,3	53,1	46,0

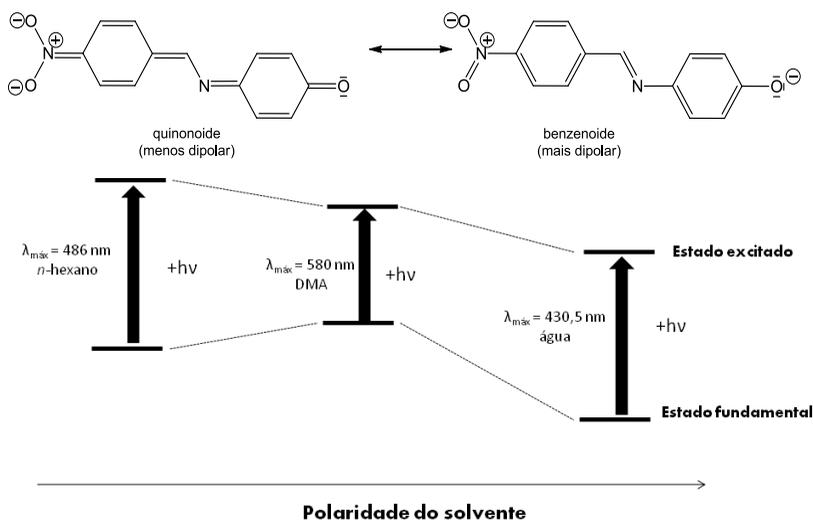
^a Valores obtidos da literatura,(Bagno, 2002; El Seoud Omar, 2009; Reichardt, 1988; Reichardt, 1994; Suppan *et al.*, 1997) dados em kcal mol⁻¹. ^b Valores obtidos da literatura (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993). ^c Este estudo, valores dados em kcal mol⁻¹.

Figura 21. Valores de $E_T(\text{corante})$ para **1b-4b** em vários solventes puros em função do parâmetro de Reichardt $E_T(30)$.



A Figura 22 mostra duas estruturas de ressonância para o corante **1b**, uma benzenoide (mais dipolar) e a outra quinonoide (menos dipolar), ambas representativas para os outros corantes estudados. Os solventes mais polares são capazes de estabilizar a forma benzenoide, contribuindo mais fortemente para a estabilização do estado fundamental do que a forma quinonoide, sendo responsável pelo solvatocromismo negativo observado (quanto maior a polaridade do meio, maior a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO). No entanto, em solventes menos polares, a forma quinonoide traz uma maior contribuição para o estado fundamental, fazendo com que ocorra uma reversão no solvatocromismo, ou seja, o aumento na polaridade do meio causa uma diminuição na diferença de energia dos estados fundamental e excitado.

Figura 22. Estruturas de ressonância benzenoide e quinonoide para o corante **1b**.

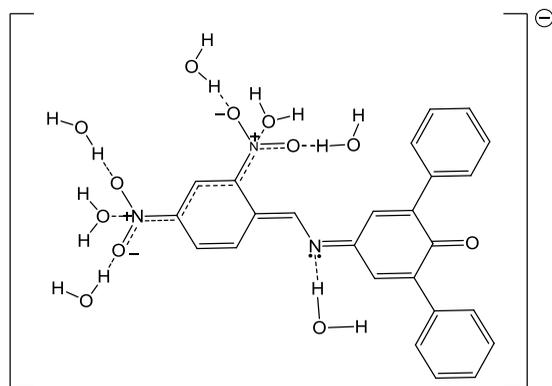


Para os corantes **1b-4b** foi observada uma correla\u00e7\u00e3o quase linear entre os valores de $E_T(30)$ e os valores de $E_T(\text{corante})$ para a regi\u00e3o correspondente aos solventes hidrox\u00edlicos (exceto em \u00e1gua para o composto **4b**). O composto **CR**, que serve de base para a escala $E_T(30)$, possui um grupo doador fenolato em sua estrutura molecular, sendo portanto muito sens\u00edvel \u00e0 acidez do meio e \u00e9 capaz de interagir atrav\u00e9s de LH, com solventes hidrox\u00edlicos. (Marcus, 1991) Os corantes **1b-4b** tamb\u00e9m possuem um grupo fenolato em sua estrutura molecular, o que os torna tamb\u00e9m capazes de interagirem com esses solventes doadores de LHs. De acordo com Zhao e Han, (Zhao *et al.*, 2011) um deslocamento hipsocr\u00f4mico observado na banda solvatocr\u00f4mica de um composto com o aumento da capacidade do solvente em doar LHs indica um enfraquecimento das LHs intermoleculares corante-solvente no correspondente estado excitado. Essa explica\u00e7\u00e3o pode ser aplicada ao comportamento espectral dos corantes **1b-4b**. Han e colaboradores observaram que o enfraquecimento e o fortalecimento de LH intermolecular no estado excitado facilitam processos de transfer\u00eancia de el\u00e9trons fotoinduzida e transfer\u00eancias de carga intramoleculares (Zhao *et al.*, 2008; 2011; Zhao *et al.*, 2007).

No entanto, os dados mostram que, no caso de **4b**, a presença de dois grupos nitro associados com as fenilas localizadas na parte doadora da molécula, desenvolve um papel fundamental para dar ao composto propriedades solvatocrômicas únicas. Esse corante tem um comportamento muito semelhante, em relação aos outros corantes estudados, porém a comparação entre metanol e água revela que em contraste com o comportamento de outros corantes estudados, ocorre uma notável quebra na linearidade, com valores de $E_T(\mathbf{4b})$ decrescendo de 49,9 em metanol ($\lambda_{\max} = 572$ nm) para 38,1 kcal mol⁻¹ ($\lambda_{\max} = 750$ nm) em água, correspondendo a um $\Delta\lambda_{\max}$ de 178 nm. Estudos realizados com este sistema, seguindo a metodologia proposta por El Seoud e colaboradores, (Martins *et al.*, 2008) descartaram a possibilidade de agregação ou isomerização *cis-trans* em (**4b**) em metanol e água (Figuras S23,S24).

Os dados sugerem que a água é capaz de estabilizar a forma quinonoide do corante através de interações específicas, como mostrado na Figura 23. Uma análise do parâmetro α de KAT revela um valor maior para a água (1,17) em comparação com metanol (0,98). Além disso, considerando as estruturas moleculares dos corantes, este efeito anômalo ocorre apenas com o corante **4b** que tem dois substituintes do tipo nitro elétron-aceitadores, bem como dois grupos fenilas na parte fenolato elétron-doadora.

Figura 23. Estabilização da forma quinonoide de **4b** pela água.



Teoricamente, a água interage com ambos os grupos, nitro e fenolato através de LH, mas os dados indicam que, por causa do formato

da molécula do corante, a água solvata preferencialmente os grupos nitro e o nitrogênio imínico do composto, provavelmente devido ao fato de a presença dos grupos nitro em um dos lados da molécula e os grupos fenilas de outro lado, ser responsável por tornar o grupo aceitador 2,4-dinitrofenil mais hidrofílico. Estas observações sugerem que o corante **4b** tem potencial para ser usado como um interruptor solvatocrômico (ver item 4.1.3).

4.1.2. Solvatação preferencial dos corantes 1b-3b em misturas binárias de solventes

Os corantes **1b-3b** foram utilizados na investigação de misturas binárias de solventes. Para este estudo de SP dos corantes foi utilizado o modelo de troca de solventes utilizados nos estudos de Skwierczynski e Connors (Skwierczynski *et al.*, 1994). As equações foram apresentadas anteriormente no item 1.4.

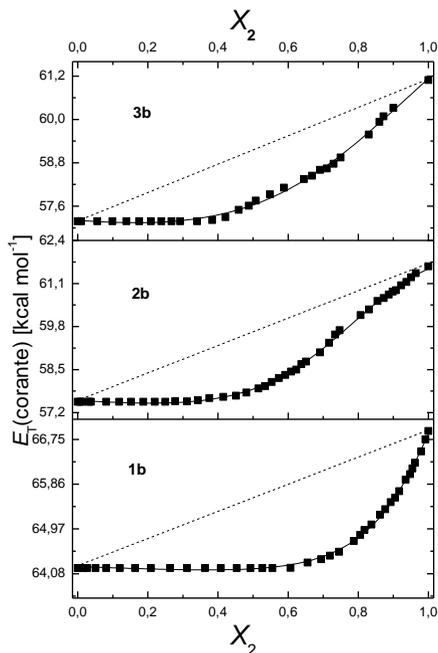
Na Figura 24 são apresentados os gráficos dos valores de $E_T(\text{corante})$ em função de X_2 (fração em quantidade de matéria de água) para misturas metanol/água e as suas respectivas regressões não lineares utilizando a equação (8). Os resultados estão apresentados na Tabela 3 e mostram um desvio padrão (D.P.) $< 4,4 \times 10^{-3}$ para todas as misturas binárias de solventes estudadas. A Tabela 3 também mostra o parâmetro $f_{12/2}$ de SP, que mede a tendência da sonda em ser preferencialmente solvatada por espécies do tipo S_{12} em comparação com S_2 . Esse parâmetro é calculado através da expressão $f_{12/2}=f_{12/1}/f_{2/1}$. Os valores calculados de $E_T(\text{corante})$ para os solventes puros, apresentados na Tabela 3 estão em concordância com os valores experimentais mostrados na Tabela 2.

Tabela 3. Parâmetros das misturas binárias metanol/água a 25 °C ^a

Mistura Binária	corante	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$f_{12/2}$	S.D.
metanol/água	1b	64,2	66,9	63,5	0,0688	0,318	4,62	$1,1 \times 10^{-3}$
metanol/água	2b	57,6	61,5	54,1	0,276	0,172	0,623	$2,2 \times 10^{-3}$
metanol/água	3b	57,2	61,1	56,2	0,416	0,737	1,77	$4,4 \times 10^{-3}$

^a Calculados usando a equação (8) (ver texto).

Figura 24. Influência da água nos valores de $E_T(\text{corante})$ de **1b-3b** em misturas de metanol/água. (.....) Dependência linear teórica para a ausência de SP; (—) curva ajustada com equação (8); (■) dados experimentais.



Ainda na Figura 24, observa-se um forte efeito sinérgico para essas misturas de solventes e os valores de E_T são menores do que aqueles obtidos para os solventes puros. A sinergia é frequentemente vista em análises de sondas solvatocrômicas em misturas de solventes, (Bevilaqua *et al.*, 2004; Bevilaqua *et al.*, 2006; Bosch *et al.*, 1996; Da Silva *et al.*, 2002; Fayed *et al.*, 1998; Giusti *et al.*, 2009; Herodes *et al.*, 1999; Machado *et al.*, 1997; Maksimović *et al.*, 1974; Roses *et al.*, 1995; Silva *et al.*, 2002; Testoni *et al.*, 2009) e esse termo foi empregado pela primeira vez por Reichardt e colaboradores (Maksimović *et al.*, 1974). A sinergia ocorre devido à presença de um solvente aceitador de LH e um solvente doador de LH na mistura binária de solventes, formando complexos 1:1 do tipo S_{12} através de LH.

Dados da literatura têm demonstrado que essas espécies solvatam o soluto de diferentes maneiras. O **CR** (Bosch *et al.*, 1996; Maksimović *et al.*, 1974; Roses *et al.*, 1995; Testoni *et al.*, 2009) e a **MB**, (Bevilaqua *et al.*, 2004; Da Silva *et al.*, 2002; Testoni *et al.*, 2009) por exemplo, são

solvatados pela parte mais polar da espécie S_{12} , enquanto o pireno (Silva *et al.*, 2002) e o corante iodeto de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio (Bevilaqua *et al.*, 2006) são preferencialmente solvatados pela parte menos polar desses complexos S_{12} . Para os corantes **1b-3b** em misturas metanol/água, a SP ocorre pela parte menos polar dos complexos S_{12} , como se observa pelos valores mais baixos para os E_T das misturas, que podem estar relacionados a um microambiente menos polar.

4.1.3. Interruptor solvatocrômico usando **4b** em misturas álcool/água

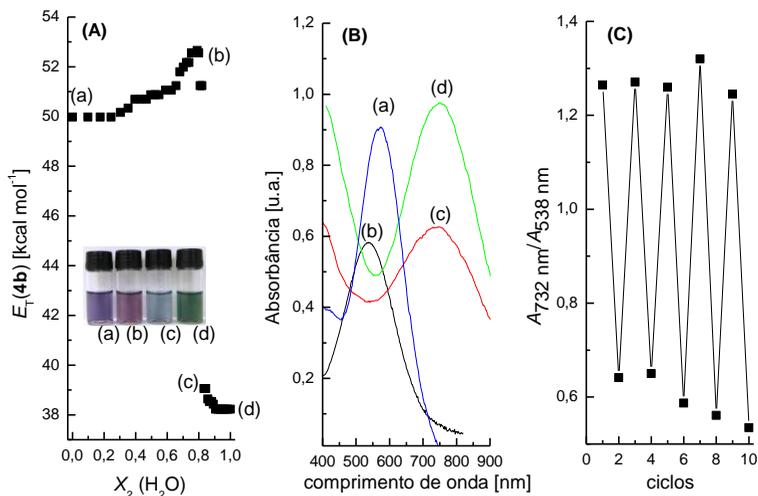
Um interruptor molecular é um sistema, de natureza molecular ou supramolecular, que pode ser reversivelmente deslocado entre dois ou mais estados estáveis (Sauvage, 2001). Esse tipo de sistema pode ser deslocado entre esses estados em resposta a estímulos externos, tais como mudanças no pH, (Badjic *et al.*, 2006; Badjić *et al.*, 2004) irradiação de luz, (Balzani *et al.*, 2006; Ceroni *et al.*, 2010; Hugel *et al.*, 2002; Pennacchietti *et al.*, 2014; Shinkai *et al.*, 1980) mudança na temperatura, (Bao *et al.*, 2013; Mitchell *et al.*, 2003; Seeboth *et al.*, 2007; Sella *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2013) reações eletroquímicas, (Bissell *et al.*, 1994; Nguyen *et al.*, 2007) alteração na polaridade do microambiente (Fidale *et al.*, 2012; Seifert *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2008) ou na presença de um ligante (Desvergne *et al.*, 1978; Henri *et al.*, 1980). Sendo assim, um interruptor ou dispositivo solvatocrômico nada mais é do que uma molécula que alterna entre dois ou mais estados diferentes em resposta a uma mudança na polaridade do solvente em que se encontra. Basicamente, um interruptor solvatocrômico funciona como um sistema do tipo liga/desliga ou um sistema de código binário (0/1) (Petzold, 2000).

A Figura 25A mostra um gráfico de E_T (corante) para **4b** em função da fração em quantidade de matéria de água para misturas de metanol com água. Observa-se que ocorre um comportamento espectroscópico muito incomum com esse corante nessas misturas: os valores de E_T (**4b**) aumentam de 50,0 kcal mol⁻¹ em metanol puro (a) para 52,7 kcal mol⁻¹ depois da adição de 80 % (mol/mol) de água (b). Subsequentemente, a adição de somente 5 % (mol/mol) de água provoca uma redução muito acentuada aos valores de E_T (**4b**) para 39,1 kcal mol⁻¹ (c), correspondendo a um deslocamento de batocrômico de 543 nm para 732 nm ($\Delta\lambda = 189$ nm). Posteriormente, a adição de água leva a

uma redução moderada nos valores de $E_T(\mathbf{4b})$ para finalmente chegar a 38,1 kcal mol⁻¹ em água pura (d).

Os quatro espectros de UV-vis selecionados e apresentados na Figura 25B para este sistema mostram as mudanças espectrais observadas nas quatro regiões do sistema. As grandes mudanças espectrais causam cores muito diferentes para soluções de $\mathbf{4b}$ nas misturas de solventes. Este sistema representa o primeiro exemplo de um interruptor solvatocrômico acionado por uma súbita mudança na polaridade do meio, podendo a cor das soluções ser facilmente revertida pela simples adição de pequenas quantidades do cossolvente necessário (Figura 25C).

Figura 25. (A) Influência da água sobre os valores de $E_T(\text{corante})$ de $\mathbf{4b}$ em misturas metanol/água. (■) Dados experimentais. (B) Espectros selecionados de UV-vis de $\mathbf{4b}$ em (a) metanol puro, (b) metanol com 80 % (mol/mol) de água, (c) metanol com 85 % (mol/mol) de água e (d) água pura (a figura inserida em (A) mostra as correspondentes soluções de $\mathbf{4b}$). (C) Efeito da adição alternada de pequenos volumes de metanol e de água sobre a razão $A_{732 \text{ nm}}/A_{538 \text{ nm}}$, na região entre 0,82 e 0,90.



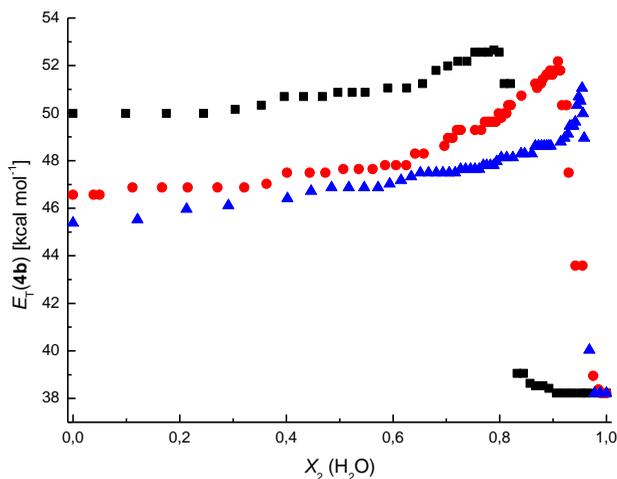
Assim, os dados mostram que, em água pura, o composto $\mathbf{4b}$ é solvatado através de LH, como ilustrado anteriormente na Figura 23. Todavia, com a adição de metanol ao meio, as moléculas de álcool

interagem com a água formando complexos S_{12} e desfazendo as LHs da água com o corante. A forma destas espécies S_{12} lhes permite interagir com o grupo doador 2,6-difenilfenolato do corante, onde a parte menos polar dessas espécies interage por efeito hidrofóbico, enquanto que a parte mais polar das espécies S_{12} interage com o átomo de oxigênio do grupo elétron-doador através de LH. Portanto, o aumento observado nos valores de $E_T(\mathbf{4b})$ a partir do metanol puro até 80 % de água reflete a SP de $\mathbf{4b}$ pelas espécies S_{12} através dessa combinação de interações.

Fazendo uma análise dos parâmetros de KAT (Tabela 2) para a acidez e basicidade dos solventes hidroxílicos, observa-se que os valores de α decrescem na seguinte ordem: água > metanol > etanol > propan-1-ol, enquanto que os valores β diminuem na ordem inversa. Assim, a fim de verificar se as interações solvente-solvente são, de fato, responsáveis pelo fenômeno observado, o comportamento espectroscópico de $\mathbf{4b}$ foi comparado em misturas de água com três álcoois: metanol ($\beta = 0,66$), etanol ($\beta = 0,75$) e propan-1-ol ($\beta = 0,90$).

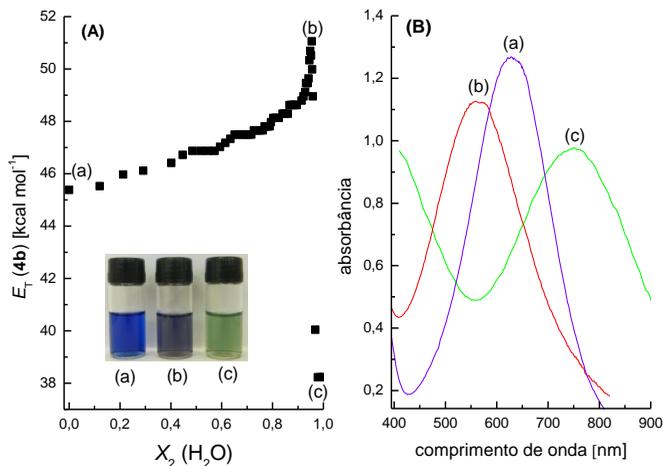
A Figura 26 mostra os gráficos dos valores de $E_T(\mathbf{4b})$ para $\mathbf{4b}$ em função de X_2 (H_2O) nas misturas com os álcoois, onde pode ser observado que a mudança do álcool tem uma influência muito grande sobre a posição do valor máximo de $E_T(\mathbf{4b})$: metanol < etanol < propan-1-ol, que corresponde à ordem crescente de basicidade do álcool. Quanto mais básico o álcool, mais forte sua interação com a água, levando aos efeitos observados. Considerando que nas misturas de metanol com água o valor $E_T(\mathbf{4b})$ tem um máximo em $52,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (80 % de água, mol/mol), em misturas de etanol ($52,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) este máximo ocorre em 91 % de água (mol/mol), o que leva a um desvio de bandas de $\lambda_{\text{max}} = 203 \text{ nm}$, em comparação com o valor para água pura.

Figura 26. Variação nos valores de $E_T(\mathbf{4b})$ de acordo com as misturas de água com: (■) metanol, (●) etanol e (▲) propan-1-ol.



Na Figura 27A, um efeito interessante foi observado para as misturas de propan-1-ol/água. A adição de água a esse álcool conduz a um deslocamento hipsocrômico de 70 nm até $E_T(\mathbf{4b}) = 51,05 \text{ kcal mol}^{-1}$ em uma fração em quantidade de matéria de água igual a 0,96. Acima deste valor uma forte diminuição no valor de $E_T(\mathbf{4b})$ ocorre. Com a adição de apenas 4 % (mol/mol) de propan-1-ol em água o valor de $\lambda_{\text{max}} = 751,0 \text{ nm}$ desloca-se para 560,0 nm (Figura 27B), resultando em um $\Delta\lambda_{\text{max}} = 191 \text{ nm}$, podendo ser monitorado visualmente, pois as soluções mudam sua cor de verde para violeta (Figura 27A).

Figura 27. (A) Influência da água nos valores de $E_T(\text{corante})$ para **4b** em misturas propan-1-ol/água. (B) Espectros selecionados de UV-vis para **4b** em (a) propan-1-ol, (b) propan-1-ol com 96 % (mol/mol) de água e (c) água pura.



4.1.4. Abordagens multiparamétricas de KAT e Catalán para o solvatocromismo de **1b-4b**

Através das aproximações multiparamétricas de KAT (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993) e Catalán, (Catalán *et al.*, 1995a; Catalán *et al.*, 1995b; Catalán *et al.*, 1996) foram feitas análises dos valores experimentais de $E_T(\text{corante})$ em solventes puros para os compostos **1b-4b**.

As contribuições das propriedades dos solventes para os valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos para **1b-4b** foram verificadas com o uso das equações (3) e (4) e os resultados das correlações estão mostrados nas (Tabelas 4,5,S2-S5).

Uma comparação entre os dados mostra que embora o tratamento com a estratégia de KAT tenha dado valores razoáveis de coeficiente de correlação linear (r) e desvio padrão (S.D.), os valores de b são muito altos e os valores de s são muito baixos para os corantes **1b-3b**. Estes valores não são consistentes se levarmos em consideração a estrutura molecular dos corantes em estudo, que não possuem sítios apreciavelmente ácidos para interagirem com o meio.

A análise das correlações por meio da estratégia multiparamétrica de Catalán descreve melhor os sistemas de **1b-3b**, uma vez que a contribuição da basicidade (aceitador de LH) do solvente é pequena (baixos valores dos coeficientes b), com grandes contribuições observadas para o parâmetro doador de LH (acidez do solvente) e s (dipolaridade/polarizabilidade).

Tabela 4. Coeficientes de correlação a, b e s obtidos das análises multiparamétricas de KAT, ^a Desvio Padrão (S.D.), número de solventes (N), coeficiente de correlação (r) e significância (F) através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	r	S.D.
1b	58,4±1,3	12,4±1,1	-10,2±1,5	-1,8±1,4	23	$<5 \times 10^{-9}$	0,93	1,8
2b	52,2±2,2	12,9±1,9	-11,7±2,6	-1,7±2,5	23	$<1 \times 10^{-5}$	0,85	3,0
3b	49,9±1,6	13,9±1,4	-9,2±1,9	0,2±1,8	23	$<6 \times 10^{-8}$	0,92	2,2
4b	34,2±3,4	12,7±2,9	-3,5±3,9	9,6±3,8	23	$<7 \times 10^{-4}$	0,76	4,7

^a Calculado usando a equação (3) (ver texto).

Tabela 5. Coeficientes de correlação a, b e s obtidos das análises multiparamétricas de Catalán^a através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes.

corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	r	S.D.
1b	72,6±4,6	15,2±1,8	-2,4±1,8	-21,1±5,4	23	$<8 \times 10^{-7}$	0,89	2,3
2b	71,1±5,2	16,3±2,1	-6,1±2,0	-25,2±6,1	23	$<6 \times 10^{-7}$	0,89	2,6
3b	64,2±3,2	18,6±1,3	-3,4±1,2	-18,5±3,7	23	$<9 \times 10^{-11}$	0,96	1,6
4b	35,4±8,0	19,9±3,2	-2,6±3,1	6,2±9,3	23	$<3 \times 10^{-5}$	0,84	3,9

^a Calculado usando a equação (4) (ver texto).

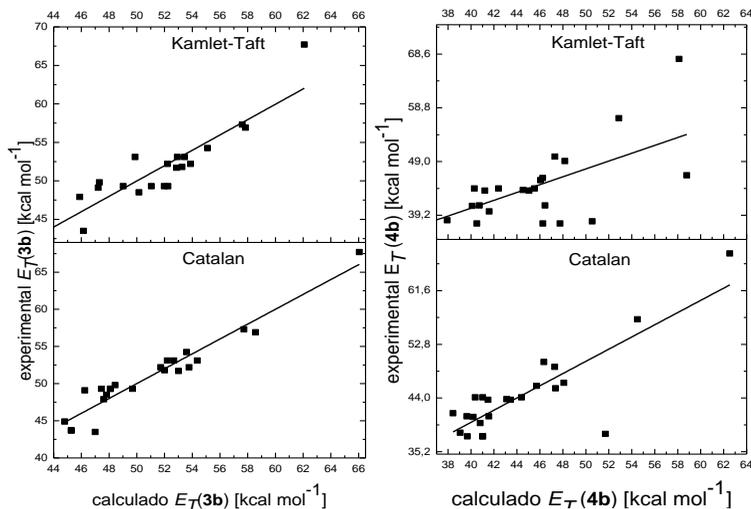
A Figura 28 mostra quatro gráficos que permitem uma comparação entre os valores calculados e medidos de $E_T(\text{corante})$ para

3b e **4b** usando as análises multiparamétricas de KAT e Catalán. Estes gráficos mostram que os parâmetros de Catalán oferecem um melhor ajuste para os dados. Para o composto **4b** o valor de r obtido usando a análise de Catalán é maior, porém é menor do que as dos outros compostos e o valor de s é muito diferente dos outros corantes, sugerindo um padrão mais complexo de solvatação para esse corante.

Seguindo o procedimento de El Seoud e colaboradores, (Martins *et al.*, 2006a) considerando o fato de **3b** e **4b** possuírem grupos fenila em suas estruturas moleculares, o que iria aumentar a lipofilicidade dos corantes, foi feita uma tentativa para melhorar a correlação, adicionando às equações o parâmetro de lipofilicidade $\log P$, que representa o coeficiente de partição do solvente entre 1-octanol e água, ambos mutuamente saturados (Abraham, 1993; Silva *et al.*, 2009). No entanto, este parâmetro não teve qualquer efeito sobre os ajustes dos dados experimentais.

Assim, os resultados confirmam que a solvatação de **1b-4b** é devida principalmente a interações específicas através de LHs entre os solventes doadores de LH e os grupos nitro e/ou fenolato dos corantes combinados com interações não específicas soluto-solvente ditadas pela dipolaridade/polarizabilidade dos solventes.

Figura 28. Relação entre os valores de $E_T(\text{corante})$ calculado e experimental para **3b** e **4b** em vários solventes, considerando os valores de $E_T(\text{corante})$ calculados usando as estratégias de KAT e Catalán.



Recentemente, Catalán (Catalán, 2009) publicou um trabalho propondo uma equação multiparamétrica onde o termo dipolaridade/polarizabilidade (SPP) foi separado em dois termos, SP (polarizabilidade do solvente) e SdP (dipolaridade do solvente), como mostrado na equação (12).

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + cSP + dSdP \quad (12)$$

Para efeito de comparação com os dados obtidos a partir da correlação anterior essa nova estratégia multiparamétrica de Catalán foi aplicada aos dados solvatocrômicos dos compostos **1b-4b** (Tabela 6). Não foram observadas mudanças significativas nos valores de r e de S.D. quando os dados são comparados com aqueles mostrados na Tabela 5. A maior contribuição verificada continuou sendo aquela dada pelo parâmetro de acidez do meio. A nova correlação permitiu, no entanto, separar agora as contribuições referentes à polarizabilidade e à dipolaridade do meio para os quatro corantes. Os dados apontam para o fato de que a presença dos grupos fenila nas posições orto da porção fenolato eleva a contribuição do parâmetro referente à polarizabilidade, o que está de acordo com o que se poderia esperar de compostos apresentando aquela estrutura molecular. Para os compostos **3b** e **4b**, as razões c/d são iguais a 2,8 e 37,8, respectivamente. Um grupo nitro adicional é responsável por aumentar de forma significativa a sensibilidade do corante à polarizabilidade do meio. No que se refere aos corantes **1b** e **2b**, em que os grupos fenila nas posições orto estão ausentes, verifica-se que a capacidade para relatar a polarizabilidade do meio é bem menor e que o parâmetro dipolaridade ganha maior expressão. A razão c/d é igual a 1,3 e 0,8 para os corantes **1b** e **2b**, respectivamente, o que mostra que um grupo nitro adicional torna o sistema mais sensível à dipolaridade do meio.

Tabela 6. Coeficientes de correlação a, b, c e d obtidos das análises multiparamétricas da nova abordagem de Catalán através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	F	r	S.D.
1b	66,8±5,0	14,3±1,9	-3,1±1,8	-9,1±6,8	6,9±2,3	23	$<5 \times 10^{-6}$	0,89	2,3
2b	61,2±6,0	15,4±2,3	-6,8±2,1	-6,6±8,1	-8,6±2,7	23	$<9 \times 10^{-6}$	0,88	2,7
3b	63,2±2,9	17,4±1,1	-4,1±1,0	-14,5±4,0	-5,1±1,3	23	$<7 \times 10^{-11}$	0,97	1,4
4b	32,9±8,4	20,8±3,2	-2,2±3,1	10,2±11,6	0,27±3,9	23	$<9 \times 10^{-5}$	0,84	3,9

4.2. Conclusões

Os compostos **1b-4b** exibem um comportamento solvatocrômico muito expressivo, com uma reversão no solvatocromismo observada para solventes com valores de $E_T(30)$ menores que 43 kcal mol^{-1} . Além disso, o composto **4b** exibe um comportamento notável em solventes hidroxílicos. Os valores de E_T (**4b**) aumentam com o aumento dos valores de $E_T(30)$ para os álcoois, enquanto que em água ocorre uma diminuição abrupta do valor de $E_T(\mathbf{4b})$.

O solvatocromismo desses corantes pode ser explicado basicamente pela interação dos corantes com o meio através de uma combinação de efeitos entre soluto/solvente, como formação de LH entre os solventes e os grupos nitro e fenolato e interações não específicas do tipo soluto/solvente.

O corante **4b**, devido a sua estrutura molecular, é solvatado diferentemente em água pura ou na presença de pequenas quantidades de um componente alcoólico, pois em misturas água/álcool os dois solventes interagem entre si formando uma terceira espécie (S_{12}), que é capaz de interagir com o grupo fenolato do corante.

Os compostos sintetizados têm o potencial para serem aplicados como sondas em investigação de misturas binárias de solventes e de outros sistemas, tais como agentes tensoativos em meio aquoso (Mark, 2011; Zachariasse *et al.*, 1981) e na investigação de micropolaridade de ciclodextrinas, (De Garcia Venturini *et al.*, 2005; Nandi *et al.*, 2015; Nicolini *et al.*, 2008) além das suas possíveis aplicações como quimiossensores aniônicos cromogênicos (Marini *et al.*, 2010b; Nicoletti *et al.*, 2012b).

O dispositivo solvatocrômico demonstrado pelo comportamento de **4b** em misturas álcool-água é de interesse em relação à síntese de outros sistemas, visando o desenvolvimento de materiais inteligentes que sofrem alterações em suas propriedades ópticas quando estimulados por alterações no seu microambiente. Podem assim, por exemplo, ser estudados no desenvolvimento de dispositivos ópticos para detecção de umidade.

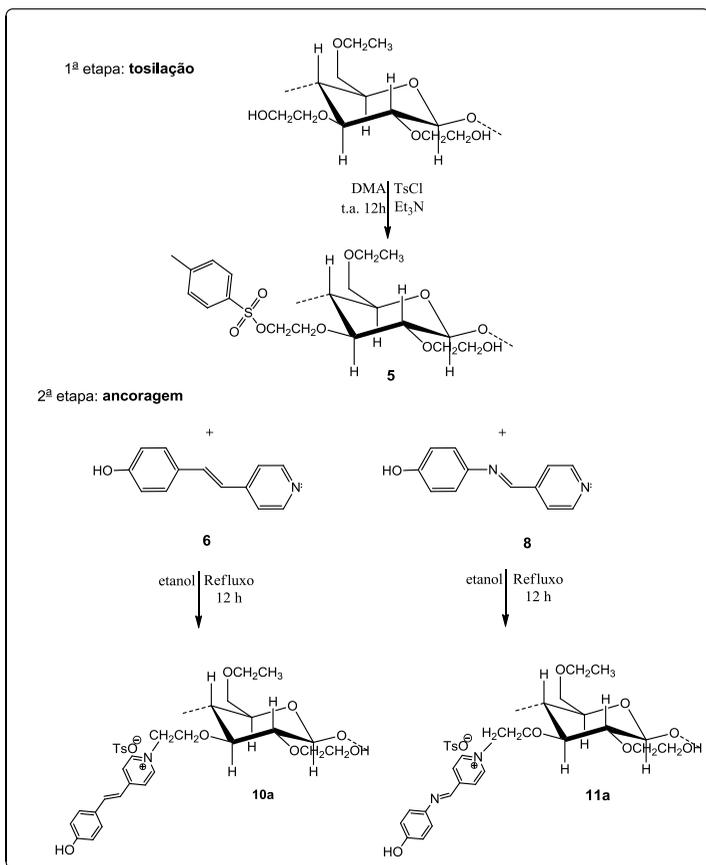
Capítulo 5

Inicialmente, pretendia-se estudar os compostos sintetizados no capítulo anterior como quimiossensores, através da mistura física dos mesmos com polímeros (filmes transparentes da **EHEC**) e posterior transformação do sistema em filmes. Porém os testes preliminares dos filmes feitos entre a mistura física dos compostos **1a-4a** e o polímero mostraram-se inviáveis, pois ao mergulhar-se o filme em solução contendo os ânions a serem estudados ocorria a lixiviação dos corantes para o meio, impossibilitando a utilização do sistema. Para contornar esse problema, propôs-se a ideia de ligar covalentemente o corante ao polímero, evitando assim a lixiviação do mesmo para a solução. Essa proposta será apresentada a partir deste capítulo.

5. Síntese e caracterização de quimiossensores ópticos para a detecção de cianeto em água com base na funcionalização da etil(hidroxietil)celulose com corantes solvatocrômicos

As hidroxilas presentes na estrutura da **EHEC** permitem a derivatização por um grande número de grupos funcionais. Entre as possibilidades de derivatização existentes na literatura encontra-se a tosilção, já que o grupo tosil é um excelente grupo de saída em reações de substituição nucleofílica, podendo ser substituído por um halogênio, azidas ou aminas(Gericke *et al.*, 2012) ou ainda por um corante contendo um grupo piridínico,(Koopmans *et al.*, 2007) como mostrado na Figura 29.

Figura 29. Funcionalização da EHEC com grupos merocianínicos, na forma protonada (10a e 11a).



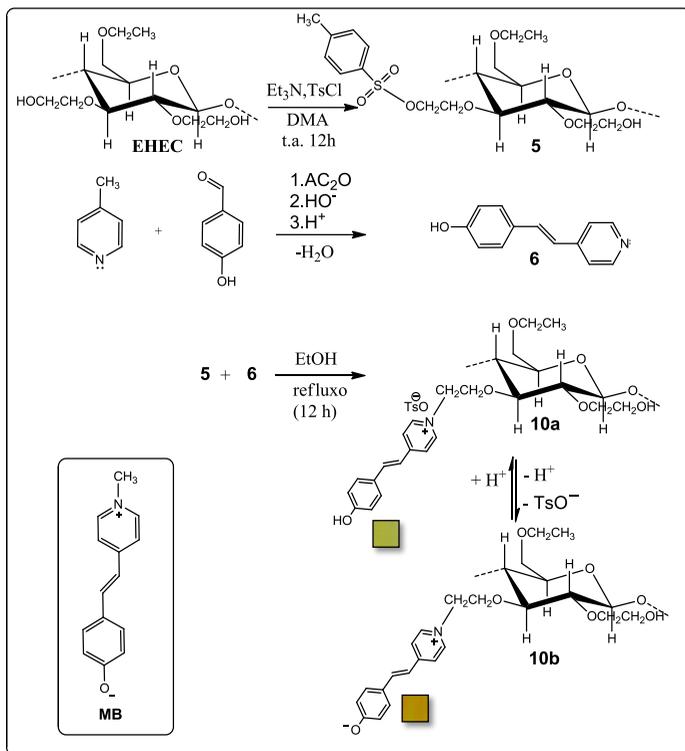
A seguir, são apresentados e discutidos os resultados referentes à síntese e caracterização dos polímeros funcionalizados sintetizados por meio da metodologia exposta na Figura 29. Foram ainda estudadas algumas propriedades físico-químicas dos sistemas estudados que são de importância para entender o seu mecanismo de ação para a detecção de espécies aniônicas em solução aquosa.

5.1. Resultados e Discussão

5.1.1. Funcionalização da EHEC com MB (10a)

A preparação do tosilato decorado com a **MB** foi feita utilizando o polímero **EHEC** na presença do cloreto de tosilato (TsCl) utilizando a trietilamina (Et_3N) como base e *N,N*-dimetilacetamida (DMA) como solvente durante 12 horas à temperatura ambiente e em atmosfera de argônio. Em seguida, o polímero tosilado foi dialisado em água destilada por 7 dias com a finalidade de retirar impurezas como a Et_3N e o TsCl que não reagiram. Ao final dos 7 dias o polímero tosilado foi colocado em uma placa de Petri e o filme foi obtido pela evaporação do solvente. Na segunda etapa, o filme do produto tosilado **5** foi colocado para reagir com o composto **6**, para a obtenção da **EHEC** decorada com o quimiossensor. A funcionalização do polímero está representada na Figura 30. Os filmes apresentam colorações diferentes caso as unidades merocianínicas estejam protonadas (**10a**) (amarelo) ou desprotonadas (**10b**) (laranja), tendo sido a desprotonação efetuada mergulhando-se os filmes em soluções aquosas de TBAOH.

Figura 30. Funcionalização da **EHEC** com a **MB**, na forma protonada **10a** e forma desprotonada **10b**.



5.1.2. Caracterização da funcionalização da EHEC com a MB (10a) Análises dos espectros de IV

Ao comparar-se os espectros IV da **EHEC** (Figura 31) com os espectros do polímero tosilado **5** (Figura 32), observa-se o aparecimento das bandas em relação ao grupo tosil (Gericke *et al.*, 2012) em 1598 (ν , C=C), 1355 (ν_{as} , SO₂), 1176 (ν_s , SO₂) e 817 (ν , S-O-C). Com a reação entre **5** e **6**, as bandas relativas ao grupo tosil desapareceram do espectro de IV de **10a** (Figura 33). Em contrapartida, ocorreu o aparecimento das bandas relativas a ancoragem da **MB** em 1598 (ν , C=C), 1513 (ν , C=N), 1083 (δ , C-N⁺). Esses valores atribuídos às bandas de IV estão de acordo com dados reportados na literatura (Kolev *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2004).

Figura 31. Espectro de IV da EHEC (em placa de Si).

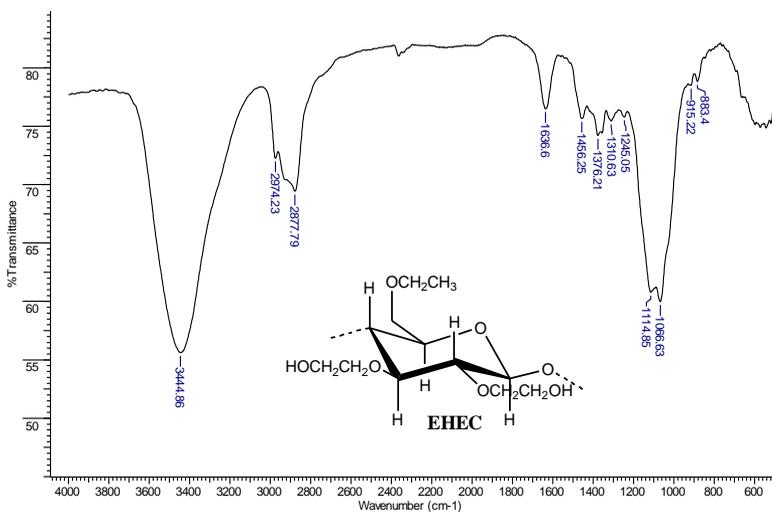


Figura 32. Espectro de IV do polímero 5 (em placa de Si).

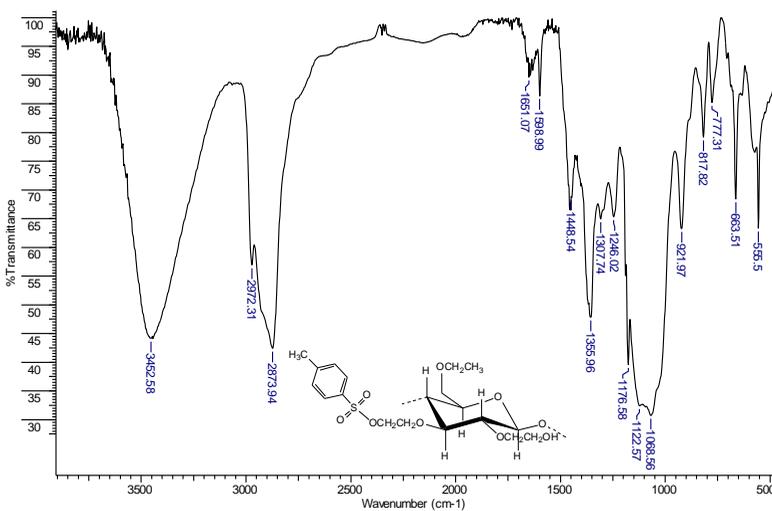
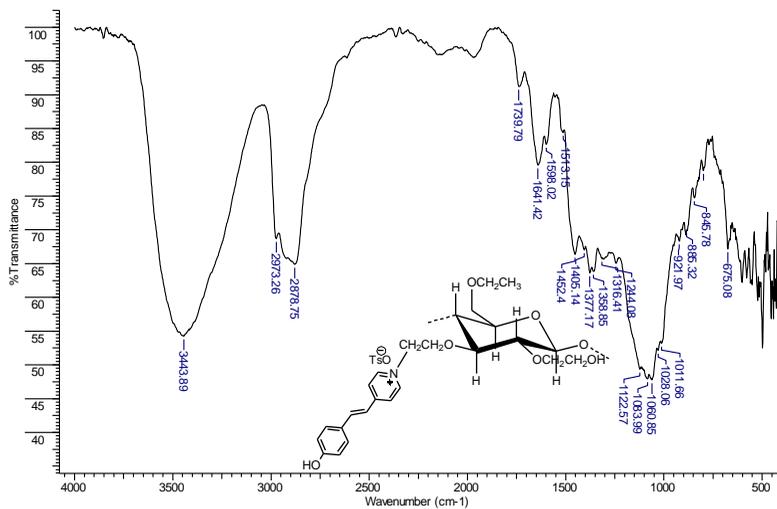


Figura 33. Espectro de IV do polímero **10a** (em placa de Si).



5.1.2.2. Análises termogravimétricas da EHEC funcionalizada com MB

As curvas termogravimétricas (massa versus temperatura de degradação) e suas correspondentes curvas de derivadas termogravimétricas (DTG) (taxa de perda de massa versus temperatura) são mostradas nas figuras 34,35,36 . Os dados retirados a partir das curvas de TG/DTG foram utilizados para avaliar o efeito da funcionalização no padrão de degradação do filme de **EHEC**. Para o filme da **EHEC** (Figura 34) a temperatura máxima de degradação (T_{max}) ocorre em 375,3 °C e a funcionalização da **EHEC** reduz esse valor de (T_{max}) para 213,0 °C para o filme obtido a partir de **5** (Figura 35) e 237,6 °C para o filme de **10a** (Figura 36). Para efeitos de comparação, um filme feito com a mistura física entre **EHEC** e o composto **6** apresenta um valor de $T_{max} = 367,4$ °C (Figura S15), que é praticamente o mesmo valor obtido para a **EHEC**. Este estudo indica que alterações significativas no valor de T_{max} só ocorrem quando os filmes de **EHEC** são quimicamente modificados para gerarem os polímeros funcionalizados **5** e **10a**. As Figuras S-16 e S-17 mostram as curvas TGA dos compostos **6** e cloreto de tosila, respectivamente, os quais são apresentados para servir de comparação com os dados obtidos por análise termogravimétrica para os filmes de **5** e **10a**.

Figura 34. Curva de TGA da **EHEC**.

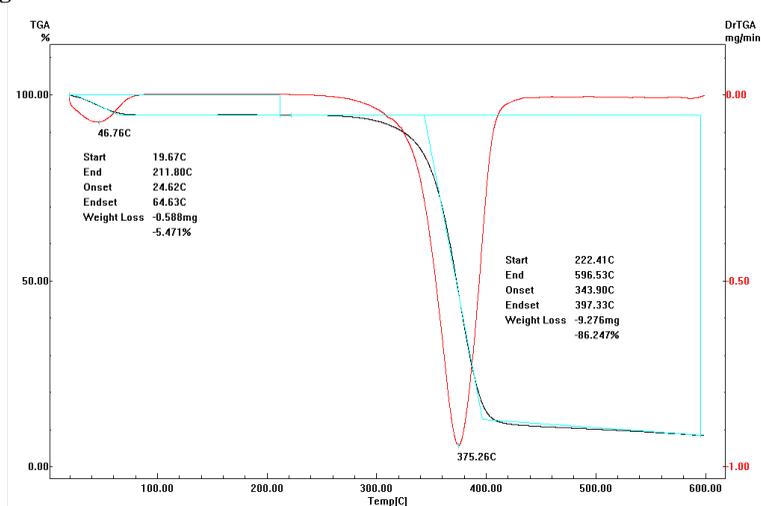


Figura 35. Curva de TGA para o polímero 5.

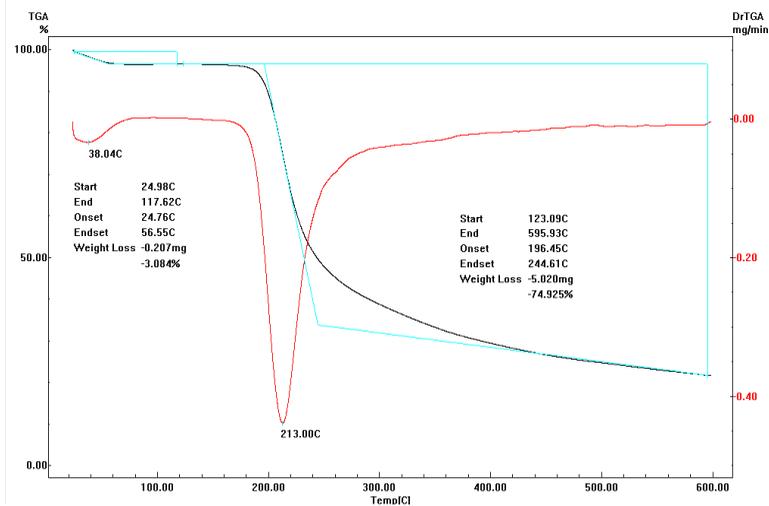
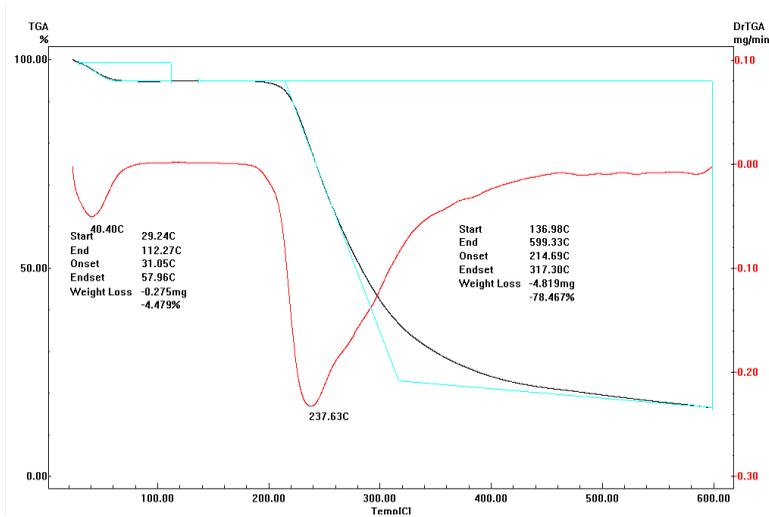


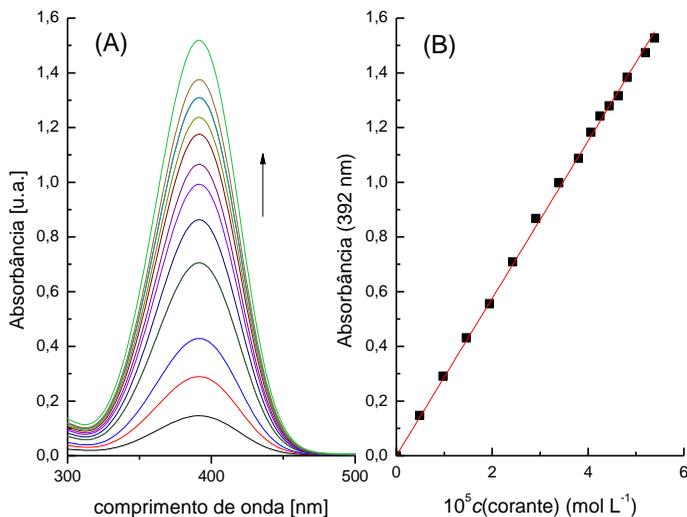
Figura 36. Curva de TGA do polímero 10a.



5.1.2.3. Determinação da concentração do corante ancorado no filme de 10a

Para determinar a concentração do corante **6** ancorado no filme, construiu-se uma curva de calibração (Figura 37) utilizando a **MB** desprotonada como padrão em DMSO. A equação a seguir foi obtida de um ajuste linear dos dados experimentais: Absorbância = $(2,87 \pm 0,01) \times 10^4 c(\text{corante})$, com $r^2 = 0,9997$ e S.D. = 0,014. Subsequentemente, um filme de massa conhecida de **10a** foi dissolvido em DMSO e o valor de λ_{max} em 392 nm foi anotado, Absorbância = 0,806, permitindo estimar a concentração aparente de **MB** covalentemente ligada ao filme, com a utilização da curva de calibração, que foi calculada como $c(\text{corante}) = 2,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou ainda, $1,50 \times 10^{-3} \text{ g}$ de corante/g de filme de **EHEC**.

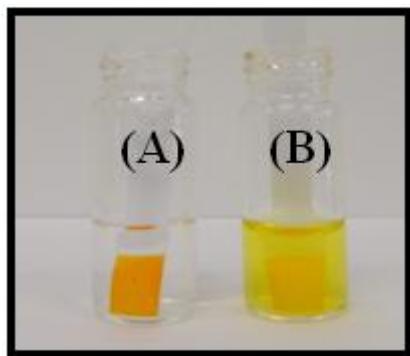
Figura 37. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **MB** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando-se os valores de absorbância em 392 nm.



5.1.3. Imersão dos filmes em soluções aquosas de CN⁻

O filme de **10a** foi imerso em uma solução aquosa de TBACN e observou-se que o corante não migrou para a solução aquosa (Figura 38 A), mesmo depois de vários dias, indicando que a **MB** está realmente ligada ao filme polimérico. Em contraste, observou-se que a solução aquosa de TBACN para outro filme preparado pela mistura física da **EHEC** com a **MB**, rapidamente ficava amarela, indicando a liberação do corante para a solução (Figura 38 B). Foi observado também que o polímero funcionalizado teve sua solubilidade em água drasticamente diminuída quando comparado ao filme feito da mistura física. Isso é devido as prováveis ligações cruzadas das cadeias poliméricas de EHEC formadas na etapa de tosilação (Gericke *et al.*, 2012).

Figura 38. Imersão do filme em solução aquosa de TBACN ($6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹): (A) foto para o filme de **10a** e (B) foto para o filme da **EHEC** com **MB** (mistura física). As fotos foram feitas após 3 minutos de imersão do filme.

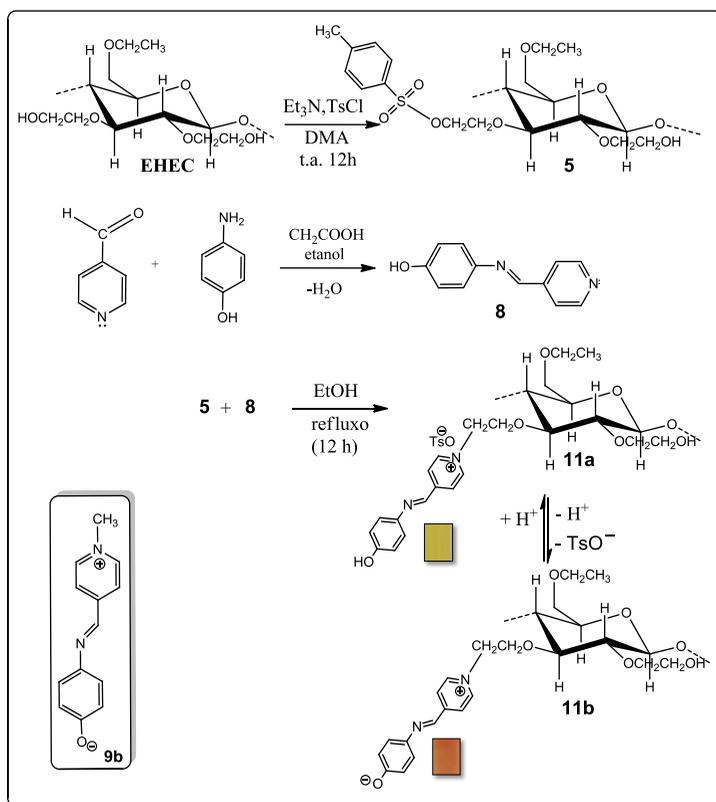


5.1.4. Funcionalização da EHEC com 4-((4-hidroxifenilimino)metil)-1-metilpiridina (**11a**)

A tosilação da **EHEC** foi feita utilizando a mesma metodologia descrita no item 5.1.1. Na segunda etapa, o filme do produto tosilaado **5** foi colocado para reagir com o composto **8** para a obtenção da **EHEC** decorada com o quimiossensor. A síntese do polímero decorado está apresentada na Figura 39. Os filmes apresentam colorações diferentes caso as unidades merocianínicas estejam protonadas (**11a**) (amarelo) ou

desprotonadas (**11b**) (vermelho). A desprotonação foi efetuada mergulhando-se os filmes em soluções aquosas de TBAOH.

Figura 39. Funcionalização da EHEC com a imina **8**, na forma protonada **11a** e forma desprotonada **11b**.



5.1.5. Caracterização da funcionalização da EHEC com 4-((4-hidroxfenilimino)metil)-1-metilpiridina (11a)

5.1.5.1. Análises dos espectros de IV

Os espectros do polímero tosilado **5** foram discutidos anteriormente no item 5.1.2.1. Com a reação entre **5** e **8**, as bandas relativas ao grupo tosil desaparecem do espectro de IV de **11a** (Figura 40) e, comitaneamente, ocorre o aparecimento das bandas relativas à ancoragem do composto **8** (Figura 41 para efeito de comparação), em $1643\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ (ν , $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$) e 1157 cm^{-1} (δ , $\text{C}-\text{N}^+$). Esses valores atribuídos às bandas de IV estão de acordo com dados reportados na literatura (Alsaygh *et al.*, 2014; Demir *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2008).

Figura 40. Espectro de IV do filme de **11a** (em placa de silício)

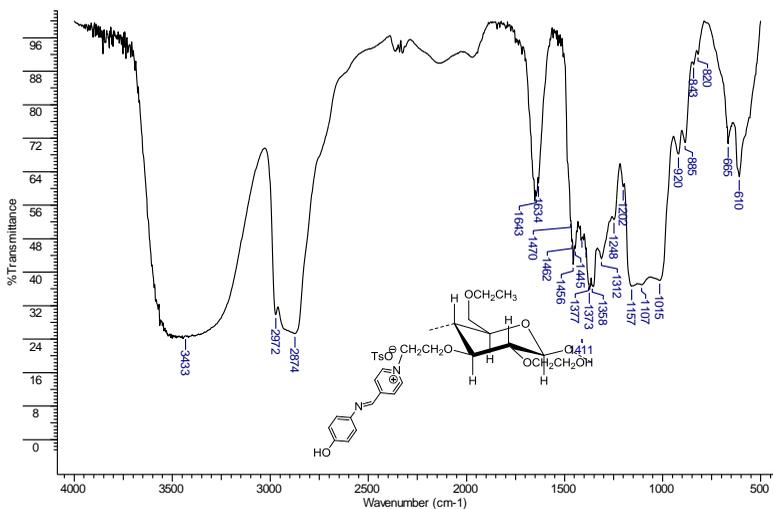
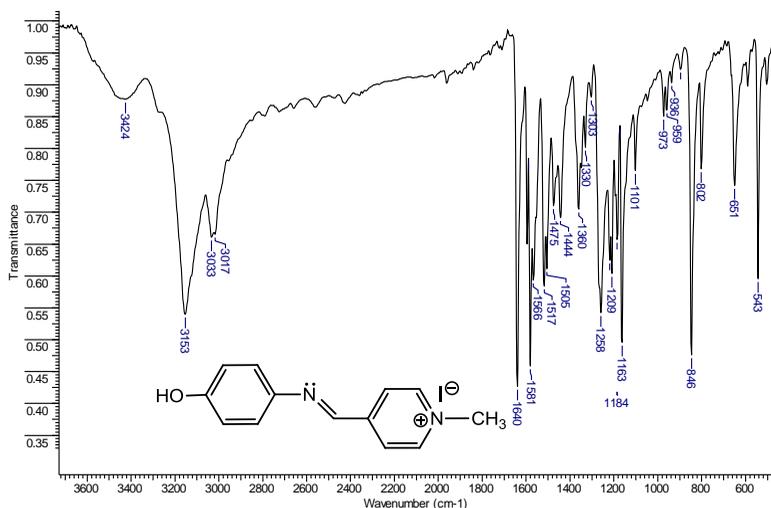


Figura 41. Espectro de IV do composto **9a** (pastilha de KBr).



5.1.5.2. Análise termogravimétrica da EHEC funcionalizada (**11a**)

As curvas termogravimétricas (massa versus temperatura de degradação) e suas correspondentes curvas de derivadas termogravimétricas (DTG) (taxa de perda de massa versus temperatura) são mostradas nas Figuras 42,43. Para o filme da **EHEC** (ver item 5.1.2.2) a temperatura máxima de degradação (T_{\max}) ocorre em 375,3 °C e a funcionalização da **EHEC** reduz esse valor de (T_{\max}) a 237,6 °C para o filme do polímero **5** (**EHEC** tosilada) e 239,44 , 299,20 °C para o filme do polímero **11a** (Figura 42). Para efeitos de comparação, um filme feito com a mistura física entre **EHEC** e o corante **8** apresenta um valor de $T_{\max} = 369,33$ °C (Figura 43), que é praticamente o mesmo valor obtido para a **EHEC**. Este estudo indica que alterações significativas no T_{\max} só ocorrem quando os filmes de **EHEC** são quimicamente modificados para gerarem os polímeros funcionalizados **5** e **11a**.

Figura 42. Curva de TGA para o polímero 11a.

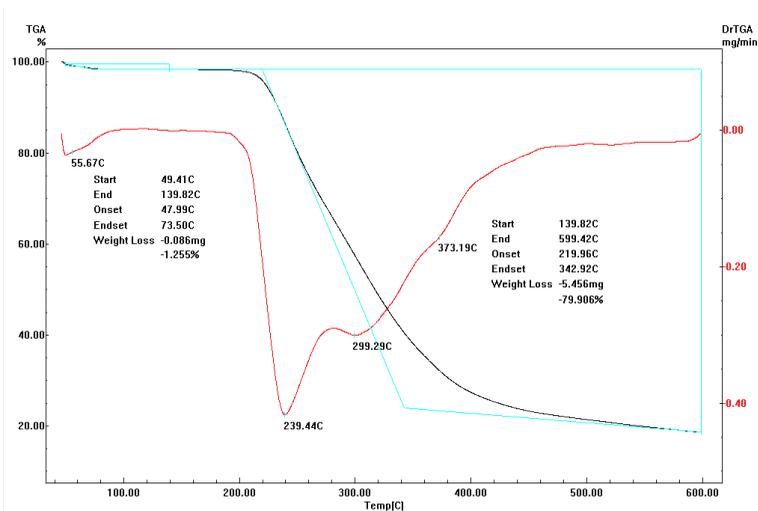
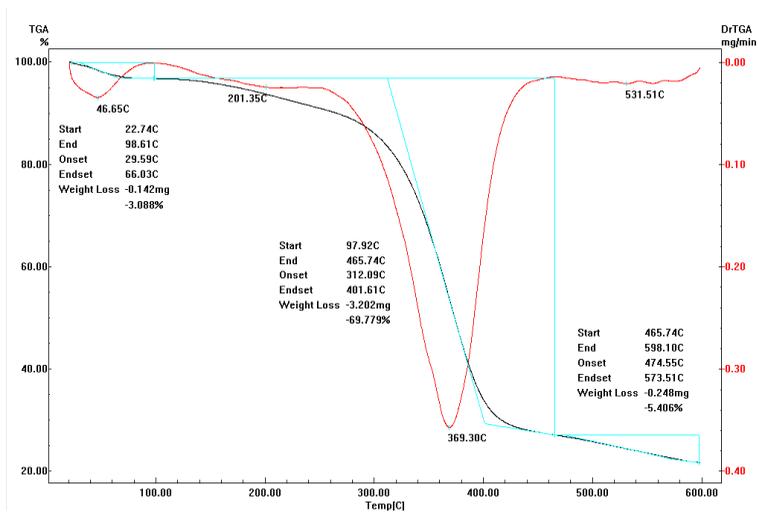


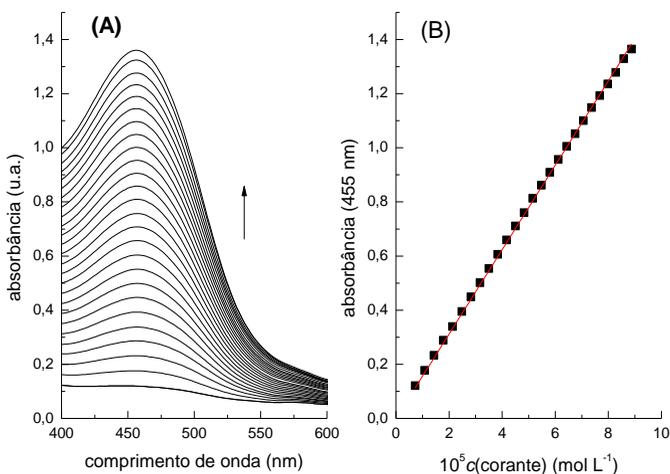
Figura 43. Filme obtido pela mistura física entre EHEC e corante 8.



5.1.5.3. Determinação da concentração do corante ancorado no filme de 11a

Para determinar a concentração do corante **8** ancorado no filme, construiu-se uma curva de calibração (Figura 44) utilizando o composto **9b** como padrão em DMSO. A equação a seguir foi obtida de um ajuste linear dos dados experimentais: Absorbância = $(1,55 \pm 0,003) \times 10^4 c(\text{corante})$, com $r^2 = 0,9999$ e S.D. = 0,001. Subsequentemente, um filme de massa conhecida de **11b** foi dissolvido em DMSO e o valor de λ_{max} em 455 nm foi anotado, Absorbância = 0,30, permitindo estimar a concentração aparente do quimiossensor covalentemente ligado ao filme, com a utilização da curva de calibração, que foi calculada como $c(\text{corante}) = 1,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou ainda, $1,39 \times 10^{-3} \text{ g}$ de corante/g de filme de **EHEC**.

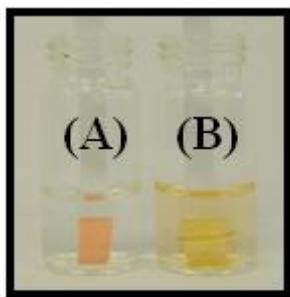
Figura 44. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **9b** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando-se os valores de absorbância em 455 nm.



5.1.5.4. Imersão dos filmes em soluções aquosas de CN⁻

O filme de **11a** foi imerso em uma solução aquosa de TBACN e observou-se que o corante não migrou para a solução aquosa (Figura 45 A), mesmo depois de vários dias, indicando que o corante está realmente ligado ao filme polimérico. Em contraste, observou-se que a solução aquosa de TBACN para outro filme preparado pela mistura física da **EHEC** com **9a**, rapidamente ficava amarela, indicando a liberação do corante para a solução (Figura 45 B). Para esse sistema também foi observado também que o polímero funcionalizado teve sua solubilidade em água drasticamente diminuída quando comparado ao filme feito da mistura física. Isso é devido as prováveis ligações cruzadas das cadeias poliméricas de EHEC formadas na etapa de tosilacção (Gericke *et al.*, 2012).

Figura 45. Imersão do filme em solução aquosa de TBACN ($6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹): (A) foto para o filme de **11a** e (B) foto para o filme da EHEC com **9a** (mistura física). As fotos foram feitas após 3 minutos de imersão do filme.



Capítulo 6

6. Aplicações de polímeros funcionalizados baseados na ancoragem de corantes merocianínicos em EHEC em sistemas ópticos de detecção de cianeto em água

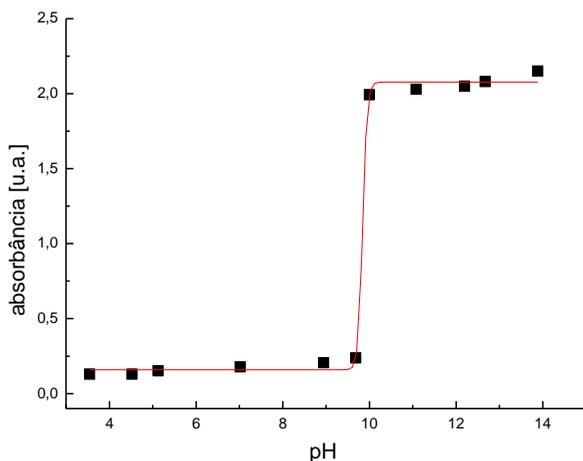
6.1. Resultados e discussão

6.1.2. Aplicações para o filme de 10a

6.1.2.1. Estudo do pK_a e da polaridade do microambiente de 10a

A Figura 46 mostra um gráfico de absorvância em função do pH para o filme de **10a** utilizado para determinar o valor de pK_a para a unidade de **MB** ancorada desse filme. O valor de pK_a encontrado foi de $9,84 \pm 0,02$. Este valor é superior ao valor previamente encontrado por Jencks e Davidson para **MB** protonada livre em solução aquosa (8,6) (Davidson *et al.*, 1969). O aumento observado no pK_a sugere que o microambiente polimérico em que a **MB** se encontra está protegido do volume de água. As propriedades solvatofluorocrômicas de **MB** já foram relatadas na literatura (Cavalli *et al.*, 2006; Mikes *et al.*, 1981) e sabe-se que esse corante pode agir como uma sonda capaz de estimar a polaridade do microambiente em que se encontra.

Figura 46. Valores de absorbância para **10a** coletadas em 468,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a .



A Tabela 7 mostra os comprimentos de onda de máxima absorção e a intensidade de emissão de fluorescência para a **MB** na forma protonada e desprotonada e para os filmes de **10a** e **10b** em solução aquosa. A desprotonação da **MB** em solução aquosa leva ao aparecimento da banda solvatocrômica em $\lambda_{\max} = 444$ nm. Curiosamente, a desprotonação das unidades do corante no filme leva ao aparecimento da banda solvatocrômica do corante em $\lambda_{\max} = 468$ nm. Esse deslocamento batocrômico com um $\Delta\lambda_{\max} = +24$ nm sugerem que o corante está em um ambiente menos polar no filme (Cavalli *et al.*, 2006; Mikes *et al.*, 1981).

Tabela 7. Comprimento de onda de máxima absorção e intensidade de emissão de fluorescência para a MB na forma protonada e desprotonada e para os filmes 10a e 10b em solução aquosa. A desprotonação foi feita adicionando-se uma solução aquosa de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio em cada frasco contendo 2 mL de água.

composto	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}}$ (nm)
	protonado	desprotonado	protonado	desprotonado
MB	374	444	505	573
10	384	468	500	578

6.1.2.2. Estudos de UV-vis e fluorescência do filme 10a com os ânions em solução aquosa

A Figura 47A mostra os filmes de **10a** antes e após a imersão em soluções aquosas de vários ânions. O filme de **10a** é amarelo e de **10b** (obtido após a imersão em uma solução aquosa HO⁻) é de cor laranja. Das várias soluções de ânions testados, apenas o CN⁻ foi capaz de provocar uma mudança na cor do filme para laranja, sendo então o único ânion suficientemente básico para desprotonar o corante em água, originando a espécie **10b**. Os estudos realizados permitiram verificar que os filmes de **10a** são aplicáveis para a detecção de CN⁻ em água num intervalo de pH de 7,4-8,8 (Figura 48) e o sistema também é reversível (Figura 49), fazendo com que o filme possa ser utilizado várias vezes após devido tratamento.

Sabendo que a **MB** é fluorescente, (Cavalli *et al.*, 2006) o mesmo sistema foi exposto à luz UV e após a imersão em soluções (Figura 47B), foi possível observar que a cor azul fluorescente do filme correspondendo a espécie **10a** somente sofre alteração se o corante é desprotonado para **10b**, ocorrendo o aparecimento de uma cor vermelho-pálida.

Figura 47. (A) Filmes de **10a**, **10b** e **10a** após a imersão em solução aquosa contendo HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^- [$c(\text{ânion}) = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$]. (B) Os mesmos filmes expostos à lâmpada de UV (365 nm).

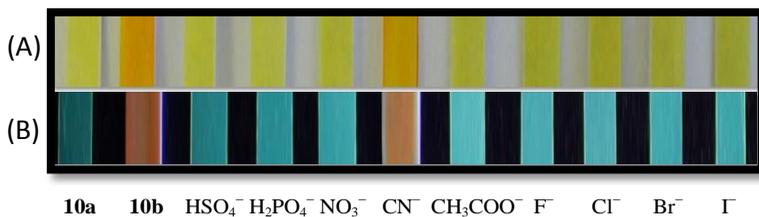


Figura 48. Influência do pH da solução aquosa na determinação de CN^- utilizando-se o filme de **10a**.

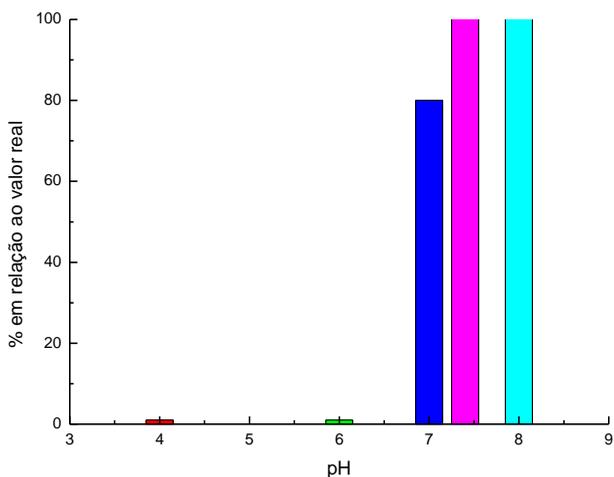
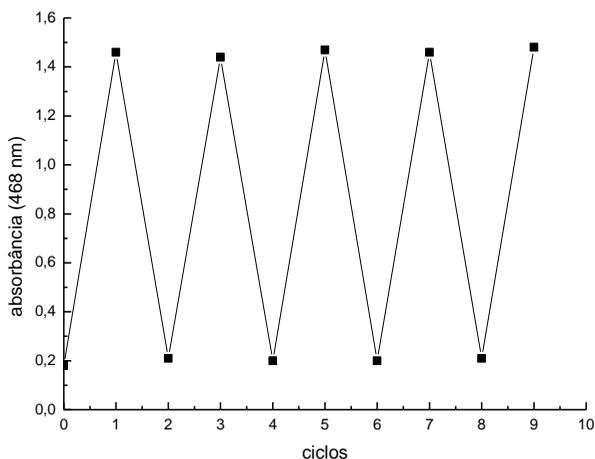
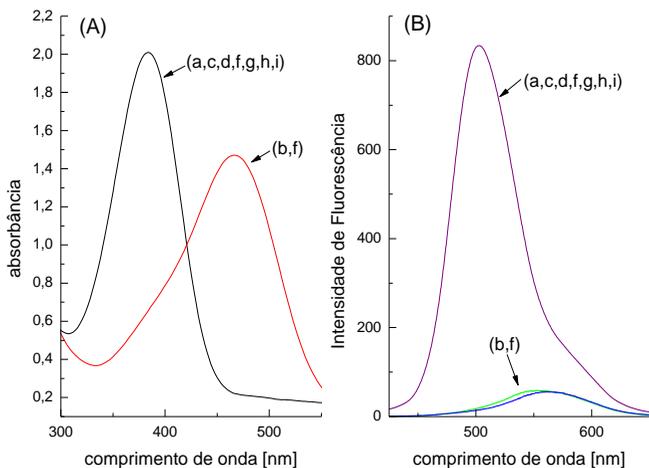


Figura 49. Reversibilidade do filme de **10a** na detecção de CN^- em solução aquosa.



A Figura 50A mostra o espectro de UV-vis do filme de **10a**, o qual apresenta uma banda com $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$. A imersão do filme em uma solução aquosa de CN^- mostra o aparecimento de outra banda com $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$, enquanto que os outros ânions não causaram alterações no espectro de **10a**. O espectro de fluorescência do filme mostrou um máximo na intensidade de emissão em 500 nm (Figura 50B), o qual desapareceu após a imersão do filme na solução CN^- , simultaneamente, com o aparecimento de outra banda de emissão, com o máximo em 560 nm e com uma intensidade muito baixa.

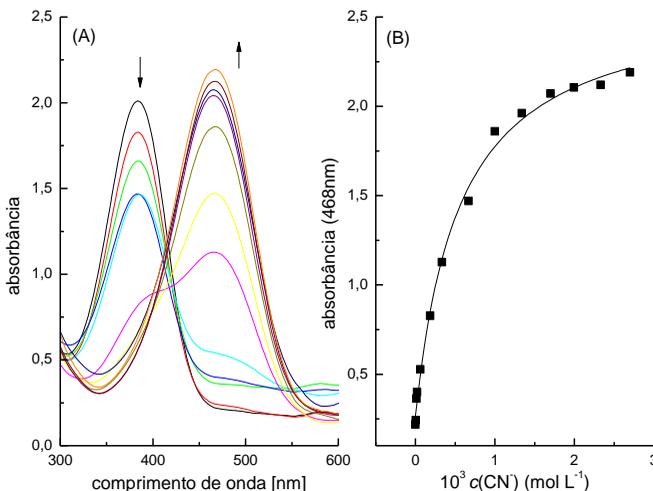
Figura 50. (A) Espectros de UV-vis e (B) fluorescência para os filmes de (a) **10a**, (b) **10b** e **10a** na presença de (c) HSO_4^- , (d) H_2PO_4^- , (e) NO_3^- , (f) CN^- , (g) CH_3COO^- , (h) F^- , (i) Cl^- , (j) Br^- e (k) I^- em água [$c(\text{ânion}) = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$].



6.1.2.3. Titulações do filme de **10a** com CN^-

A Figura 51A mostra os espectros de UV-vis do filme de **10a** registrados após 5 minutos de imersão em concentrações crescentes de CN^- . Observa-se o desaparecimento da banda em $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ e simultaneamente o aparecimento de uma outra banda com 468 nm . O gráfico dos valores de absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ em função de $c(\text{CN}^-)$ (Figura 51B) demonstram um comportamento típico de uma estequiometria 1:1 considerando o ânion e as unidades de corantes ancorados no polímero. Com o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação (9) obteve-se uma constante de ligação de $(1,82 \pm 0,22) \times 10^5 \text{ L}^1 \text{ mol}^{-1}$. Através da análise do segmento linear da curva de titulação normalizada (Figura 53A) obteve-se um limite de detecção (LD) de $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e um limite de quantificação (LQ) de $6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 51.(A) Espectros de UV-vis do filme de **10a** depois da imersão em água contendo concentrações crescentes de CN^- a 25 °C. (B) Curva da variação da absorbância em 468 nm do filme de **10a** com o aumento da concentração de CN^- . (—) ajuste dos dados experimentais para a determinação da constante de ligação.



A Figura 52A mostra a influência do $c(\text{CN}^-)$ sobre o espectro de fluorescência do filme de **10a**. Observa-se que o aumento da $c(\text{CN}^-)$ acarreta em uma gradual diminuição na banda de emissão correspondente ao filme de **10a**, com $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm, até seu completo desaparecimento. Na Figura 52B é apresentada a curva de titulação construída com os valores de intensidades de emissão de fluorescência em 500 nm para cada $c(\text{CN}^-)$ (obtidos após 5 minutos de imersão do filme). Com o ajuste dos dados experimentais da curva de titulação utilizando-se a equação (9) obteve-se uma constante de ligação de $(4,20 \pm 1,59) \times 10^5 \text{ L}^1 \text{ mol}^{-1}$. O filme mostrou ser um sistema de detecção altamente sensível à presença de CN^- em água. Através da análise do segmento linear da curva de titulação normalizada (Figura 53B) obteve-se o LD e LQ de $1,0 \times 10^{-7}$ e $3,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 52.(A) Espectros de emissão do filme **10a** após a imersão em soluções aquosas de CN^- com diferentes concentrações a 25 °C. (B) Curva da variação da intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm para o filme após a imersão em soluções aquosas de CN^- com diferentes concentrações a 25 °C. (—) ajuste dos dados experimentais para a determinação da constante de ligação.

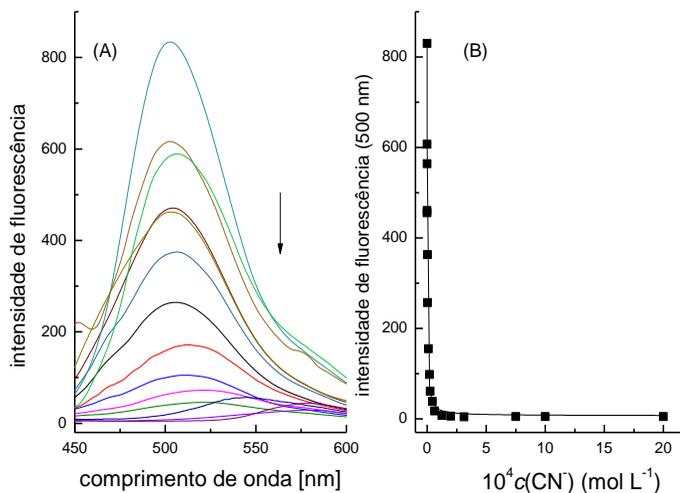
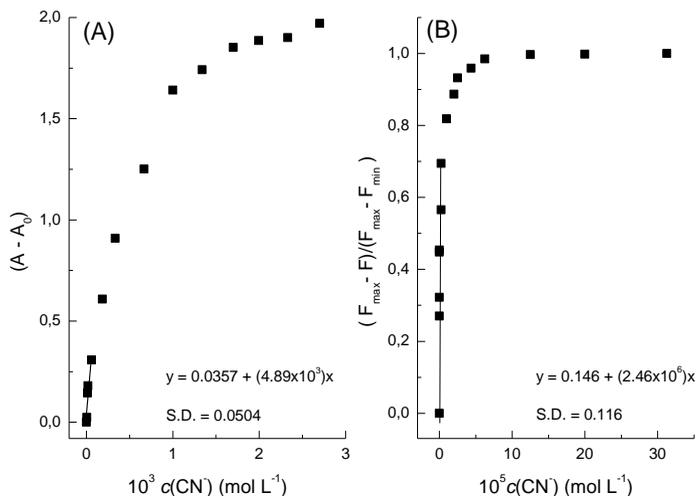


Figura 53. Curva de titulação de **10a** imerso em água contendo quantidades crescentes de CN⁻ usando as absorbâncias normalizadas (A) e os espectros de emissão de fluorescência normalizados (B). Os segmentos lineares de cada curva foram utilizados para calcular o LD e LQ.



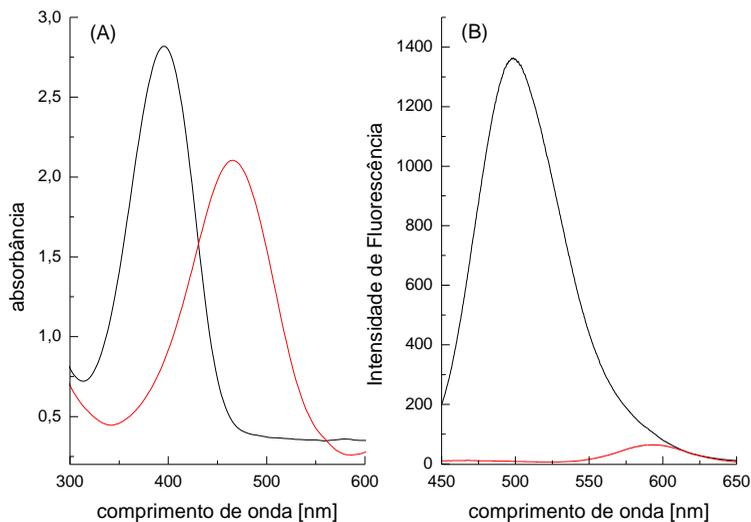
As unidades do fluoróforo de **10a** estão distribuídas em microambientes de diferentes polaridades e encontra-se em ambientes mais protegidos das moléculas de água apresentando um rendimento quântico maior do que aqueles que estão em contato com o solvente. Isso explica o fato de que após a imersão do filme em água, esse possua uma intensidade de fluorescência muito maior que a **MB** protonada em água. O valor da constante de ligação obtida usando os dados de fluorescência é bem maior que o valor obtido utilizando-se a técnica de UV-vis. Esse fato reflete a habilidade do polímero em proteger o fluoróforo do solvente, tornando o sistema altamente sensível à presença da espécie aniônica.

6.1.2.4. Determinação de cianeto em raízes de mandioca brava utilizando o filme de 10a

A aplicabilidade do sistema desenvolvido foi testada em uma situação prática para a determinação de CN^- . As raízes de mandioca brava (*Manihot esculenta* Crantz) são bem conhecidas por serem fontes biológicas de cianeto.(Cardoso *et al.*, 2005) Para a determinação de cianeto, extratos aquosos dessas raízes foram preparados segundo o procedimento reportado na literatura (Männel-Croisé *et al.*, 2009). Subsequentemente, os filmes de **10a** foram imersos nesses extratos por 5 minutos e seus espectros de UV-vis e fluorescência foram coletados.

A Figura 54A mostra o espectro de UV-vis de **10a** antes e após a imersão no extrato. Pode-se observar que a banda em $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm desaparece após a imersão no extrato e simultaneamente observa-se o aparecimento de uma banda em $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm, relativa ao composto desprotonado. O valor de absorvância obtido em 468 nm foi utilizado para determinar a quantidade de CN^- contido nas raízes de mandioca e o valor encontrado foi de $132,0 \pm 8,4$ mg/kg. Um estudo similar foi feito utilizando-se a técnica de fluorescência (Figura 54B) e depois da imersão do filme no extrato observou-se o desaparecimento da banda de emissão em $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm e através da análise desses dados obteve-se a quantidade de CN^- nas raízes de cassava igual a $109,3 \pm 4,2$ mg/kg. Esses valores estão de acordo com dados reportados na literatura que classificam a mandioca brava, como aquelas que possuam no mínimo 100 mg CN^- /kg mandioca. Para valores inferiores, tem-se outra classificação, as raízes são conhecidas como mandiocas mansas (Borges *et al.*, 2002).

Figura 54. (A) Espectros de UV-vis e (B) emissão de fluorescência do filme de **10a** (–) antes e (–) depois da imersão no extrato de mandioca.



6.1.3. Aplicações do filme de **11a**

6.1.3.1. Estudo do pK_a e da polaridade do microambiente de **11a**

A Figura 55 mostra um gráfico de absorvância em função do pH para o filme de **11a** utilizado para determinar o pK_a para a unidade de **9a** ancorada desse filme. O valor de pK_a encontrado foi de $9,75 \pm 0,04$. Este valor é superior ao valor encontrado para **9a** livre em solução aquosa ($9,00 \pm 0,03$) mostrado na Figura 56. Esse aumento observado no pK_a sugere que o microambiente polimérico em que a **9a** se encontra está protegido do volume de água.

Figura 55. Valores de absorvância para **11a** coletadas em 498,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a .

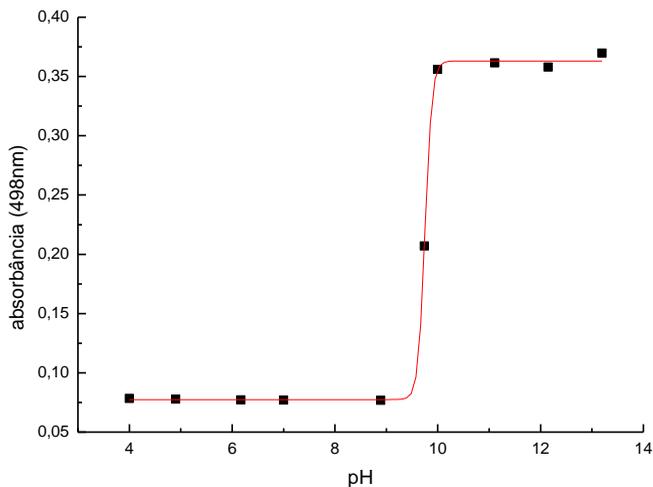
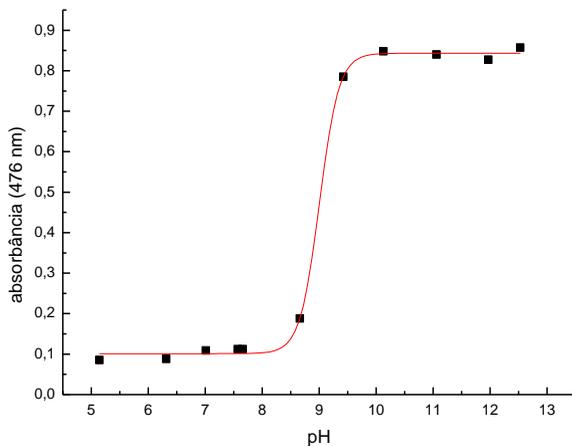
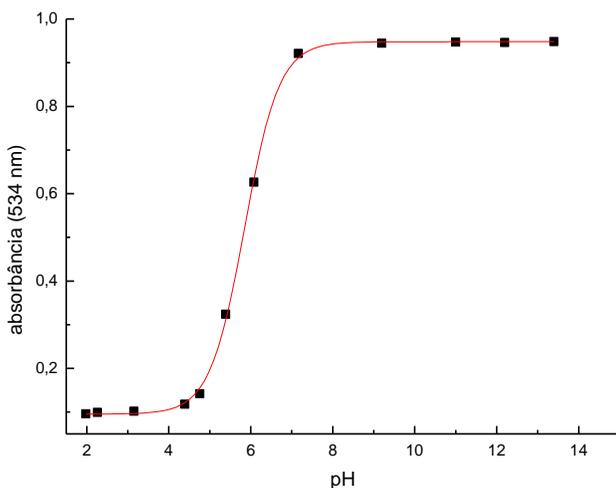


Figura 56. Valores de absorvância para **9a** coletadas em 476,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a .



A Figura 57 mostra o gráfico utilizado na determinação do pK_a para o composto **12a**. O valor encontrado de $5,85 \pm 0,01$ é muito baixo inviabilizando a utilização do mesmo na detecção de cianeto em meio aquoso, tanto em solução como ancorado em filme de **EHEC**.

Figura 57. Valores de absorbância para **12a** coletadas em 534,0 nm como função do pH. A curva teórica foi traçada para a determinação do pK_a .



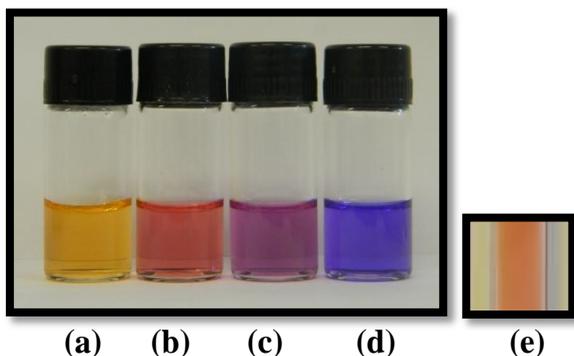
A **Tabela 8** mostra os valores de comprimentos de onda de máxima absorção e energias de transição molar de **9b** em vários solventes e para o filme de **11b** em solução aquosa. A desprotonação de **9a** em solução aquosa leva ao aparecimento da banda solvatocrômica em $\lambda_{\text{max}} = 476$ nm. É importante notar que a desprotonação das unidades do corante no filme leva ao aparecimento da banda solvatocrômica do corante em $\lambda_{\text{max}} = 498$ nm. Esse deslocamento batocrômico com um $\Delta\lambda_{\text{max}} = +22$ nm sugere que o corante está em um ambiente menos polar no filme. Essa afirmação é reforçada quando a Figura 58 é analisada, a qual mostra o corante **9b** em alguns solventes. Ao se observar o filme de **11b** em solução aquosa, verifica-se que apresenta coloração semelhante a do corante **9b** em metanol, solvente menos polar que a água, ou seja, o ambiente em que o corante se encontra no filme tem polaridade muito semelhante ao metanol. Isso também pode ser concluído ao se comparar

a proximidade entre os valores de E_T para o corante entre metanol (55,84 kcal mol⁻¹) e para o filme (57,41 kcal mol⁻¹).

Tabela 8. Valores de λ_{max} e de E_T (kcal mol⁻¹) de **9b** em vários solventes e para o filme de **11b** em solução aquosa.

Solvente	λ_{max} (nm)	E_T (kcal mol ⁻¹)
1,2 dicloroetano	642	44,53
DMA	626	45,67
DMSO	618	46,26
acetonitrila	596	47,97
Acetato de etila	572	49,98
etanol	548	52,17
metanol	512	55,84
Filme de 11b	498	57,41
água	476	60,06

Figura 58. Fotos do corante **9b** em (a) água (b) metanol (c) etanol (d) acetato de etila (e) filme de **11b** após imersão em H₂O.

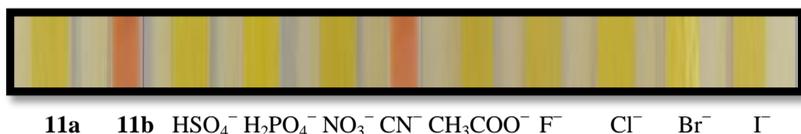


6.1.3.2. Estudos de UV-vis do filme de **11a** com os ânions em solução aquosa

A Figura 59 mostra os filmes de **11a** antes e após a imersão em soluções aquosas de vários ânions. O filme de **11a** é amarelo e de **11b** (obtido após a imersão em uma solução aquosa de hidróxido) é de cor vermelha. Das várias soluções de ânions testados, somente o CN⁻ foi capaz de provocar uma mudança na cor do filme para vermelho, sendo

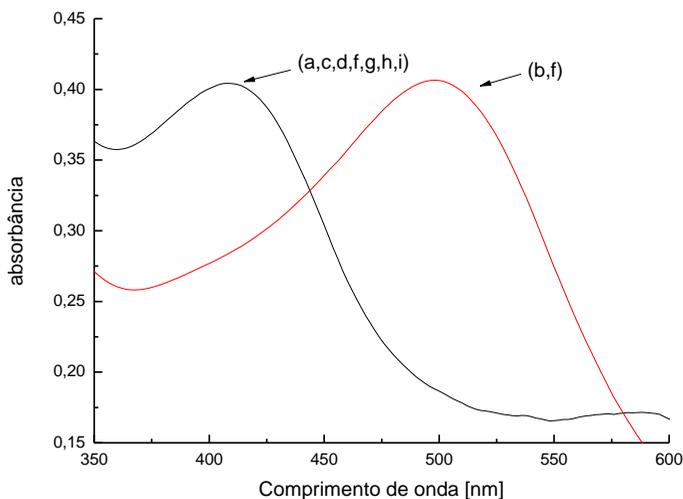
então o único ânion suficientemente básico para desprotonar o corante em água, originando a espécie **11b**.

Figura 59. Filmes de **11a**, **11b** e **11a** após a imersão em solução aquosa contendo HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^- [$c(\text{ânion}) = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$].



A Figura 60 mostra o espectro de UV-vis do filme de **11a**, o qual apresenta uma banda com $\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$. A imersão do filme em uma solução aquosa de CN^- mostra o aparecimento de outra banda com $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$, enquanto que os outros ânions não causaram alterações no espectro de **11a**.

Figura 60. Espectros de UV-vis para os filmes de (a) **10a**, (b) **10b** e **10a** na presença de (c) HSO_4^- , (d) H_2PO_4^- , (e) NO_3^- , (f) CN^- , (g) CH_3COO^- , (h) F^- , (i) Cl^- , (j) Br^- e (k) I^- em água [$c(\text{ânion}) = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$].



Os estudos realizados permitiram verificar que os filmes de **11a** são aplicáveis para a detecção de CN^- em água num intervalo de pH de 8,0-8,5 (Figura 61) e podem ser reutilizados (dois ciclos) após serem lavados com uma solução aquosa levemente ácida (Figura 62).

Figura 61. Influência do pH da solução aquosa na determinação de CN^- utilizando-se o filme de **11a**.

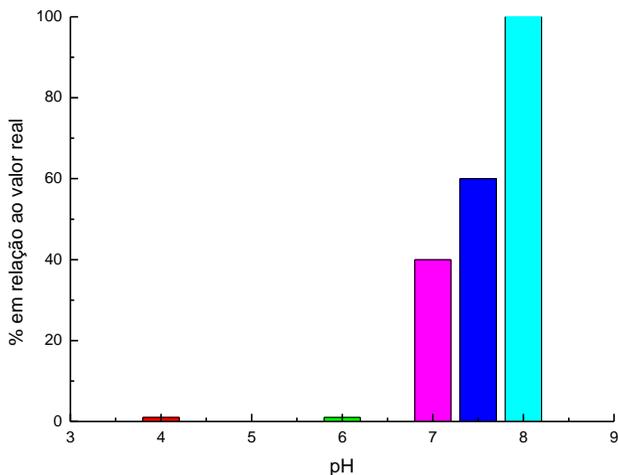
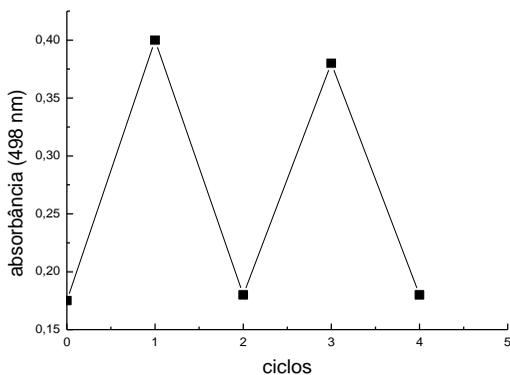


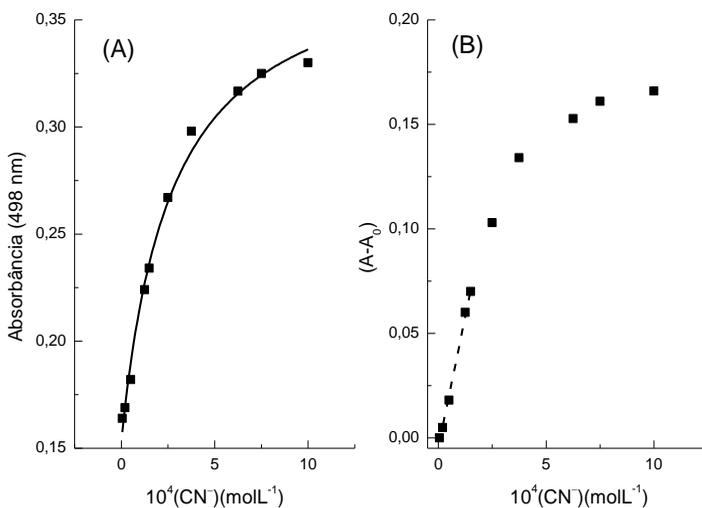
Figura 62. Reversibilidade do filme de **11a** na detecção de CN^- em solução aquosa.



6.1.3.3. Títulações do filme de 11a com CN⁻

A Figura 63A mostra que o gráfico dos valores de absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$ para o filme de **11a** em função de $c(\text{CN}^-)$ demonstram um comportamento típico de uma estequiometria 1:1 considerando o ânion e as unidades de corantes ancorados no polímero. Com o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação (9) obteve-se uma constante de ligação de $(3,72 \pm 0,55) \times 10^3 \text{ L}^1 \text{ mol}^{-1}$. Através da análise do segmento linear da curva de titulação normalizada (Figura 62B) obteve-se um limite de detecção (LD) de $9,36 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e um limite de quantificação (LQ) de $3,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do sistema para o CN⁻ em água.

Figura 63. (A) Curva da variação da absorbância em 498 nm do filme **11a** com o aumento da concentração de CN⁻. (—) ajuste dos dados experimentais para a determinação da constante de ligação. (B) Curva de titulação normalizada utilizada para determinar LD e LQ. (---) ajuste linear dos dados experimentais para a determinação da de LD e LQ.



6.2. Conclusões

A funcionalização da **EHEC** com os compostos **6** e **8** permitiu a obtenção de filmes que são altamente seletivos como quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos (no caso do filme com o composto **6**) para a detecção de CN^- em água.

A cadeia polimérica exerce um papel importante no funcionamento do sistema, protegendo a unidade de detecção, isso explica a capacidade desse sistema para detectar concentrações muito baixas de CN^- em água, o que não é possível se somente os corantes protonados são utilizados em água.

Para o filme de **10a** estequiometria entre o ânion e o corante ancorado ao filme foi determinada pelas técnicas de UV-vis e fluorescência, como sendo na proporção de 1:1, ou seja, cada molécula de CN^- interage com um grupo fenol da molécula do corante, para ocorrer a desprotonação e conseqüente mudança de cor do filme. Os valores de K_{11} também foram obtidos e estimados pelas técnicas de UV-vis $(1,82 \pm 0,22) \times 10^3 \text{ L}^1 \text{ mol}^{-1}$ e fluorescência $(4,20 \pm 1,59) \times 10^5 \text{ L}^1 \text{ mol}^{-1}$. A estequiometria entre o ânion e o corante ancorado ao filme de **11a** foi também determinada pela técnica de UV-vis, como sendo na proporção de 1:1 e o valor de K_{11} encontrado foi de $(3,72 \pm 0,55) \times 10^3 \text{ L}^1 \text{ mol}^{-1}$.

A versatilidade da estratégia aqui apresentada foi demonstrada pela aplicação do filme **10a** para a detecção de CN^- em água e em raízes de mandioca.

O filme fluorescente **10a** apresentou LD $(1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1})$ e LQ $(3,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1})$ muito mais baixos do que o nível máximo de $c(\text{CN}^-)$ permitido pela Organização Mundial de Saúde, em água potável, que é de $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ (**Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality**, 2007).

O quimiossensor cromogênico **11a** apresentou LD de $9,36 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e um LQ de $3,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do sistema para o CN^- em água. Os estudos mostraram que o filme de **10a** pode ser utilizado várias vezes, depois de seu devido tratamento, enquanto que o filme de **11a** tem uma quantidade limitada de uso (duas vezes). Essa limitação pode ser devido à hidrólise da ligação imínica em meio aquoso, pois para o sistema **10a** esse problema não ocorre devido à presença da ponte conjugada $-\text{C}=\text{C}-$ em vez de $-\text{C}=\text{N}-$.

Capítulo 7

7. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

A maior parte dos compostos solvatocrômicos encontra inspiração nos clássicos modelos dos piridíniofenolatos de Reichardt e da merocianina de Brooker,(Machado *et al.*, 2014; Skwierczynski *et al.*, 1994) os quais apresentam um grupo fenolato elétron-doador conectado a um centro piridínico elétron-aceitador.

Os compostos **1b-4b** sintetizados representam outro caminho para a compreensão do fenômeno do solvatocromismo, com o planejamento de novos sistemas solvatocrômicos apresentando outros grupos elétron-aceitadores e mesmo elétron-doadores (De Melo *et al.*; Stock, 2014; Schade *et al.*, 2013).

Os compostos estudados apresentam ainda potencial para serem aplicados como sondas em investigação de misturas binárias de solventes e de outros sistemas, tais como agentes tensoativos em meio aquoso(Mark, 2011; Zachariasse *et al.*, 1981) e na investigação de micropolaridade de ciclodextrinas,(De Garcia Venturini *et al.*, 2005; Nandi *et al.*, 2015; Nicolini *et al.*, 2008) além das suas possíveis aplicações como quimiossensores aniônicos cromogênicos (Marini *et al.*, 2010b; Nicoletti *et al.*, 2012b).

O dispositivo solvatocrômico demonstrado pelo comportamento de **4b** em misturas álcool-água é de interesse em relação à síntese de outros sistemas, visando o desenvolvimento de materiais inteligentes que sofrem alterações em suas propriedades ópticas quando estimulados por alterações no seu microambiente. Podem assim, por exemplo, ser estudados no desenvolvimento de dispositivos ópticos para detecção de umidade.

Os filmes poliméricos de **10a** e **11a** mostraram-se promissores na detecção de CN⁻ em água com baixos limites de detecção. Tais filmes podem servir de modelo para o desenvolvimento de novos sistemas de detecção com diversas possibilidades de aplicação.

8. REFERÊNCIAS

ABDEL-HALIM, S. T.; AWAD, M. K. Absorption, fluorescence, and semiempirical ASED-MO studies on a typical Brooker's merocyanine dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 754, n. 1-3, p. 16-24, 2005.

ABRAHAM, M. H. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 2, p. 73-83, 1993.

AGOSTINI, A. *et al.* Azo Dyes Functionalized with Alkoxysilyl Ethers as Chemodosimeters for the Chromogenic Detection of the Fluoride Anion. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 7, n. 9, p. 2040-2044, 2012.

ALIAGA, C.; SOTO GALDAMES, J.; CAROLI REZENDE, M. On the solvatochromic reversal of merocyanine dyes. Part 2.1 An experimental and semi-empirical study of the solvatochromism of [small alpha]- and [gamma]-vinylogous pyridones. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 5, p. 1055-1058, 1997.

ALSAYGH, A.; AL-HUMAIDI, J.; AL-NAJJAR, I. Synthesis of Some New Pyridine-2-yl-Benzylidene-Imines. **International Journal of Organic Chemistry**, v. 4, p. 116-121, 2014.

AMENDOLA, V. *et al.* Some guidelines for the design of anion receptors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 11-12, p. 1451-1470, 2006.

AMIM JR, J. *et al.* Stability and interface properties of thin cellulose ester films adsorbed from acetone and ethyl acetate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 2, p. 477-483, 2009.

ANSLYN, E. V. Synthetic receptors as sensors. **Tetrahedron**, v. 60, n. 49, p. 11055-11056, 2004.

ANSLYN, E. V. Supramolecular Analytical Chemistry. **The Journal of organic chemistry**, v. 72, n. 3, p. 687-699, 2007.

ARIGA, K.; KUNITAKE, T. **Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications: Advanced Textbook.** Springer, 2006.

ARMOUR, M. A. **Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide.** Lewis Publishers, 2003.

ARRUDA, A. O. *et al.* Effect of 5% fluoride varnish application on caries among school children in rural Brazil: a randomized controlled trial. **Community Dentistry and Oral Epidemiology**, v. 40, n. 3, p. 267-276, 2012.

Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. World Health Organization 2007.

BADJIC, J. D. *et al.* Operating Molecular Elevators. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 5, p. 1489-1499, 2006.

BADJIĆ, J. D. *et al.* A Molecular Elevator. **Science**, v. 303, n. 5665, p. 1845-1849, 2004.

BAGNO, A. Probing the solvation shell of organic molecules by intermolecular ¹H NOESY. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 790-795, 2002.

BALLAUFF, M. Physical chemistry of macromolecules — basic principles and issues. By S. F. Sun Wiley, New York 1994, VIII, 469 pp., hardcover, \$80.50, £54.00, ISBN 0-471-59788-0. **Advanced Materials**, v. 8, n. 5, p. 453-453, 1996.

BALZANI, V. *et al.* Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 5, p. 1178-1183, 2006.

BAO, S. *et al.* Reversible thermochromic switching of fluorescent poly(vinylidene fluoride) composite containing bis(benzoxazolyl)stilbene dye. **Dyes and Pigments**, v. 99, n. 1, p. 99-104, 2013.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BEN-NAIM, A. **Solvation thermodynamics**. Plenum Press, 1987.

BENSON, H. G.; MURRELL, J. N. Some studies of benzenoid-quinonoid resonance. Part 2.-The effect of solvent polarity on the structure and properties of merocyanine dyes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 68, n. 0, p. 137-143, 1972.

BERTOLDO, M. *et al.* Synthesis and photochromic response of a new precisely functionalized chitosan with “clicked” spiropyran. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 2, p. 401-407, 2011.

BEVILAQUA, T.; DA SILVA, D. C.; MACHADO, V. G. Preferential solvation of Brooker’s merocyanine in binary solvent mixtures composed of formamides and hydroxylic solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 4, p. 951-958, 2004.

BEVILAQUA, T. *et al.* Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide in 24 binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 65, n. 3–4, p. 535-542, 2006.

BISSELL, R. A. *et al.* A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. **Nature**, v. 369, n. 6476, p. 133-137, 05/12/print 1994.

BLUM, P. *et al.* Optical alcohol sensor using lipophilic Reichardt’s dyes in polymer membranes. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, n. 2, p. 269-275, 2001.

BODDOHI, S. *et al.* Layer-by-layer assembly of polysaccharide-based nanostructured surfaces containing polyelectrolyte complex nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 77, n. 1, p. 60-68, 2010.

BOIOCCHI, M. *et al.* Nature of Urea–Fluoride Interaction: Incipient and Definitive Proton Transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 50, p. 16507-16514, 2004.

BORGES, M. D. F.; FUKUDA, W. M. G.; ROSSETTI, A. G. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 1559-1565, 2002.

BOSCH, E.; ROSES, M. Relationship between ET polarity and composition in binary solvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 24, p. 3541-3546, 1992.

BOSCH, E. *et al.* Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. 2. Effect of temperature on the ET(30) polarity parameter of dipolar hydrogen bond acceptor-hydrogen bond donor mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 403-410, 1996.

BRAS, J. *et al.* Oxygen and water vapor permeability of fully substituted long chain cellulose esters (LCCE). **Cellulose**, v. 14, n. 4, p. 367-374, 2007.

BRONGNIART, A. *et al.* **Annales des sciences naturelles: Botanique**. Masson, 1839.

BROOKER, L. G. S.; KEYES, G. H.; HESELTINE, D. W. Color and Constitution. XI.1 Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5350-5356, 1951a.

BROOKER, L. G. S. *et al.* Studies in the Cyanine Dye Series. XI.1 The Merocyanines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5326-5332, 1951b.

BROOKER, L. G. S. *et al.* Color and Constitution. X.1 Absorption of the Merocyanines2. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5332-5350, 1951c.

BUDAG, R. *et al.* Quality analysis of automotive fuel using solvatochromic probes. **Fuel**, v. 85, n. 10–11, p. 1494-1497, 2006.

BUNCEL, E.; KEUM, S.-R. Studies of azo and azoxy dyestuffs-16: Investigations of the protonation and tautomeric equilibria of 4-(p'-hydroxyphenylazo)pyridine and related substrates. **Tetrahedron**, v. 39, n. 7, p. 1091-1101, 1983.

BUNCEL, E.; RAJAGOPAL, S. Solvatochromism and solvent polarity scales. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 7, p. 226-231, 1990.

CAMPOS, V.; BÜCHLER, P. M. Removal of chromate from drinking water using powder carbon steel. **Environmental Geology**, v. 47, n. 7, p. 926-930, 2005.

CARDOSO, A. P. *et al.* Processing of cassava roots to remove cyanogens. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 5, p. 451-460, 2005.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**. Springer, 2007.

CARLOS DEL VALLE, J.; CATALÁN, J. Understanding the solvatochromism of 10-hydroxybenzo[h]quinoline. An appraisal of a polarity calibrator. **Chemical Physics**, v. 270, n. 1, p. 1-12, 2001.

CAROFIGLIO, T. *et al.* Optical sensor arrays: one-pot, multiparallel synthesis and cellulose immobilization of pH and metal ion sensitive azo-dyes. **Tetrahedron**, v. 62, n. 7, p. 1502-1507, 2006.

CATALÁN, J. *et al.* Solvatochromism of a typical merocyanine: stilbazolium betaine and its 2,6-di-tert-butyl derivative. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 9, p. 3615-3621, 1992.

CATALÁN, J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 17, p. 5951-5960, 2009.

CATALÁN, J. Do stilbazolium betaine dyes exhibit inverted solvatochromism by changes in solvent dipolarity? **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 2, p. 180-187, 2012.

CATALÁN, J.; DÍAZ, C. A Generalized Solvent Acidity Scale: The Solvatochromism of o-tert-Butylstilbazolium Betaine Dye and Its Homomorph o,o'-Di-tert-butylstilbazolium Betaine Dye. **Liebigs Annalen**, v. 1997, n. 9, p. 1941-1949, 1997.

CATALÁN, J.; LÓPEZ, V.; PÉREZ, P. Solvent dipolarity/polarizability (SPP) of alcoholic solvents. **Liebigs Annalen**, v. 1995, n. 5, p. 793-795, 1995a.

CATALÁN, J. *et al.* Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. **Liebigs Annalen**, v. 1995, n. 2, p. 241-252, 1995b.

CATALÁN, J. *et al.* A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-nitroindoline. **Liebigs Annalen**, v. 1996, n. 11, p. 1785-1794, 1996.

CAVALLI, V. *et al.* The Fluorosolvatochromism of Brooker's Merocyanine in Pure and in Mixed Solvents. **Journal of Fluorescence**, v. 16, n. 1, p. 77-86, 2006.

CERETTA, T. Perícia confirma que espuma da Kiss liberou cianeto durante incêndio 2013. Disponível em: < <http://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2013/03/pericia-confirma-que-espuma-da-kiss-liberou-cianeto-durante-incendio.html> >. Acesso em: 15/10/2014.

CERONI, P. *et al.* Light-powered molecular devices and machines. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 9, n. 12, p. 1561-1573, 2010.

CHA, S. *et al.* Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 14-18, 2011.

CHADLIA, A.; FAROUK, M. H. M. Rapid homogeneous esterification of cellulose extracted from Posidonia induced by microwave irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3372-3381, 2011.

CHEN, S. *et al.* Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1355-1359, 2009.

COMES, M. *et al.* Chromogenic Discrimination of Primary Aliphatic Amines in Water with Functionalized Mesoporous Silica. **Advanced Materials**, v. 16, n. 20, p. 1783-1786, 2004.

CONNORS, K. A. **Binding constants: the measurement of molecular complex stability**. Wiley, 1987.

COVINGTON, A. K.; DICKINSON, T. **Physical chemistry of organic solvent systems**. Plenum Press, 1973.

CROMPTON, T. R. **Determination of Anions in Natural and Treated Waters**. Taylor & Francis, 2002.

DA RÓZ, A. L. *et al.* Adsorption of chitosan on spin-coated cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 65-70, 2010.

DA SILVA, D. C. *et al.* Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 420-427, 2002.

DA SILVA, L.; MACHADO, C.; REZENDE, M. C. On the solvatochromic reversal of merocyanine dyes. Part 1. The UV-VIS spectroscopic behaviour of vinylogous [gamma]-pyridones. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 483-488, 1995.

DA SILVA, R. **Desenvolvimento de Métodos para o Estudo Teórico da Dinâmica de Sistemas Moleculares**. 2015. (Doutor). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

DAL-BÓ, A. G. *et al.* Ethyl(hydroxyethyl)cellulose–sodium dodecanoate interaction investigated by surface tension and electrical conductivity techniques. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 256, n. 2–3, p. 171-180, 2005.

DAL-BÓ, A. G. *et al.* Association of anionic surfactant mixed micelles with hydrophobically modified ethyl(hydroxyethyl)cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 380, n. 1-3, p. 100-106, 2011.

DAVIDSON, S. J.; JENCKS, W. P. Effect of concentrated salt solutions on a merocyanine dye, a vinyllogous amide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 91, n. 2, p. 225-234, 1969/01/01 1969.

DE GARCIA VENTURINI, C. *et al.* Solvent effects in the interaction of methyl-[small beta]-cyclodextrin with solvatochromic merocyanine dyes. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 3, n. 9, p. 1751-1756, 2005.

DE MELO , C. E. A. *et al.* Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-acceptor groups in their molecular structure. **Journal of Physical Organic Chemistry**, DOI:10.1002/poc.3402

DEBEAUFORT, F. *et al.* Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. **Journal of Membrane Science**, v. 180, n. 1, p. 47-55, 2000.

DEMIR, H. Ö.; KAYA, I.; SAÇAK, M. Synthesis and characterization of a pyridine-containing Schiff base oligomer. **Russian Chemical Bulletin**, v. 55, n. 10, p. 1852-1855, 2006.

DESVERGNE, J.-P.; BOUAS-LAURENT, H. Cation complexing photochromic materials involving bisanthracenes linked by a polyether chain. Preparation of a crown-ether by photocycloisomerization. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 9, p. 403-404, 1978.

DIMROTH, K. *et al.* UBER PYRIDINIUM-N-PHENOL-BETAINE UND IHRE VERWENDUNG ZUR CHARAKTERISIERUNG DER POLARITÄT VON LOSUNGSMITTELN. **Annalen Der Chemie-Justus Liebig**, v. 661, p. 1, 1963.

DJUVE, J.; PUGH, R. J.; SJOBLÖM, J. Foaming and dynamic surface tension of aqueous polymer/surfactants solutions 1: ethyl(hydroxyethyl)

cellulose and sodium dodecyl sulphate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 186, n. 3, p. 189-202, 2001.

DOMÍNGUEZ, M.; REZENDE, M. C. Towards a unified view of the solvatochromism of phenolate betaine dyes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 156-170, 2010.

DRABIK-MARKIEWICZ, G. *et al.* Evaluation of the influence of proline, hydroxyproline or pyrrolidine in the presence of sodium nitrite on N-nitrosamine formation when heating cured meat. **Analytica Chimica Acta**, v. 657, n. 2, p. 123-130, 2010.

DUBAS, S. T.; IAMSAMAI, C.; POTIYARAJ, P. Optical alcohol sensor based on dye–Chitosan polyelectrolyte multilayers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, n. 1, p. 370-375, 2006.

DUNN, A. S. Polymeric stabilization of colloidal dispersions. By D. H. Napper, Academic Press, London, 1984. pp. xviii + 428, price £39.50, \$65.00. ISBN 0-12-513980-2. **British Polymer Journal**, v. 18, n. 4, p. 278-278, 1986.

EL SEOUD OMAR, A. **Understanding solvation**. Pure and Applied Chemistry. 81: 697 p. 2009.

FAIBISH, D.; OTT, S. M.; BOSKEY, A. L. Mineral changes in osteoporosis - A review. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 443, p. 28-38, 2006.

FAYED, T.; ETAIW, S. E. H. Preferential solvation of solvatochromic benzothiazolinic merocyanines in mixed binary solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 12, p. 1909-1918, 1998.

FERRARI, L. A. *et al.* Hydrogen cyanide and carbon monoxide in blood of convicted dead in a polyurethane combustion: a proposition for the data analysis. **Forensic Science International**, v. 121, n. 1-2, p. 140-143, 2001.

FIDALE, L. *et al.* Employing perichromism for probing the properties of carboxymethyl cellulose films: an expedient, accurate method for the determination of the degree of substitution of the biopolymer derivative. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 151-159, 2012.

FIDALE, L. C.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 129-134, 2013.

FLORES, S. K. *et al.* Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 1, p. 196-202, 2010.

FREUDENBERG, U. *et al.* Charging and swelling of cellulose films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 360-365, 2007.

FRISCH, M. J. T., G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A., JR.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; ALLAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLER, J. A. . **Gaussian 03 package**: Gaussian Inc.: Wallingford 2004.

FURTADO, J. L. B. *et al.* Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 27, p. 694-700, 2007.

GALE, P. A. Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors. **Accounts of Chemical Research**, v. 39, n. 7, p. 465-475, 2006.

GALVÃO, T. F. *et al.* Antídotos e medicamentos utilizados para tratar intoxicações no Brasil: necessidades, disponibilidade e oportunidades. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 29, p. s167-s177, 2013.

GARCIA-AMOROS, J.; NONELL, S.; VELASCO, D. Light-controlled real time information transmitting systems based on nanosecond thermally-isomerising amino-azopyridinium salts. **Chemical Communications**, v. 48, n. 28, p. 3421-3423, 2012.

GERICKE, M. *et al.* Studies on the tosylation of cellulose in mixtures of ionic liquids and a co-solvent. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 526-536, 2012.

GHONEIM, N. Study of the preferential solvation of some betaine dyes in binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 9, p. 1877-1884, 2001.

GIUSTI, L. A.; MARINI, V. G.; MACHADO, V. G. Solvatochromic behavior of 1-(p-dimethylaminophenyl)-2-nitroethylene in 24 binary solvent mixtures composed of amides and hydroxylic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 150, n. 1-3, p. 9-15, 2009.

GRUESO, E. *et al.* DNA effects upon the reaction between acetonitrile pentacyanoferrate (II) and ruthenium pentammine pyrazine: Kinetic and thermodynamic evidence of the interaction of DNA with anionic species. **Chemical Physics**, v. 314, n. 1-3, p. 101-107, 2005.

GUNNLAUGSSON, T.; BICHELL, B.; NOLAN, C. A novel fluorescent photoinduced electron transfer (PET) sensor for lithium. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 28, p. 4989-4992, 2002.

GUO, Z.; ZHU, W.; TIAN, H. Hydrophilic Copolymer Bearing Dicyanomethylene-4H-pyran Moiety As Fluorescent Film Sensor for Cu²⁺ and Pyrophosphate Anion. **Macromolecules**, v. 43, n. 2, p. 739-744, 2010.

HALL, A. H.; RUMACK, B. H. Clinical toxicology of cyanide. **Annals of Emergency Medicine**, v. 15, n. 9, p. 1067-1074, 1986.

HARVEY, R. A.; FERRIER, D. R. **Biochemistry**. Lippincott Williams & Wilkins, 2010.

HEINZE, T.; PETZOLD-WELCKE, K.; DAM, J. G. Polysaccharides: Molecular and Supramolecular Structures. Terminology. In: NAVARD, P. (Ed.). **The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE)**: Springer Vienna, 2013. cap. 3, p.23-64.

HENRI, B.-L.; ALAIN, C.; JEAN-PIERRE, D. From anthracene photodimerization to jaw photochromic materials and photocrowns. **Pure and Applied Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 2633-2648, 1980.

HERODES, K. *et al.* Solute–solvent and solvent–solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 8. The ET(30) polarity of binary mixtures of formamides with hydroxylic solvents. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 109-115, 1999.

HERODES, K. *et al.* UV–visible spectroscopic study of the hydrophilic and solvatochromic 4-[2,6-diphenyl-4-(pyridin-4-yl)pyridinium-1-yl]-2,6-bis(pyridin-3-yl)phenolate betaine dye in eight binary solvent mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 16, n. 9, p. 626-632, 2003.

HIGGINS, B.; WEETALL, H. Biosensors: an introduction. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 73, n. 1, p. 79-80, 1998.

HISAMOTO, H. *et al.* Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics. **Analytica Chimica Acta**, v. 373, n. 2–3, p. 271-289, 1998.

HONG, K.-H.; KIM, H.-J. Azo dye-based colorimetric chemodosimeter for cyanide in aqueous solution. **Supramolecular Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24-27, 2013.

HOUK, R. J. T. *et al.* A colorimetric chemodosimeter for Pd(II): a method for detecting residual palladium in cross-coupling reactions. **Tetrahedron**, v. 64, n. 36, p. 8271-8278, 2008.

HU, L.; YANG, M.; WANG, C. Determination of the Concentrations of Binary Mixtures of Glycerine and Water by a Transient Method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, n. 3, p. 855-859, 1998.

HUGEL, T. *et al.* Single-Molecule Optomechanical Cycle. **Science**, v. 296, n. 5570, p. 1103-1106, 2002.

HYNES, J. T. Chemical Reaction Dynamics in Solution. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 573-597, 1985.

ISAAD, J.; PERWUELZ, A. New color chemosensors for cyanide based on water soluble azo dyes. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 44, p. 5810-5814, 2010.

ISAAD, J.; SALAÜN, F. Functionalized poly (vinyl alcohol) polymer as chemodosimeter material for the colorimetric sensing of cyanide in pure water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 26-33, 2011a.

ISAAD, J.; EL ACHARI, A. Colorimetric sensing of cyanide anions in aqueous media based on functional surface modification of natural cellulose materials. **Tetrahedron**, v. 67, n. 26, p. 4939-4947, 2011b.

ISAAD, J.; EL ACHARI, A.; MALEK, F. Bio-polymer starch thin film sensors for low concentration detection of cyanide anions in water. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 1, p. 134-140, 2013.

JACQUES, P. On the relative contributions of nonspecific and specific interactions to the unusual solvatochromism of a typical merocyanine dye. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 22, p. 5535-5539, 1986.

JIANG, Z. *et al.* Calcium oxalate urolithiasis in mice lacking anion transporter Slc26a6. **Nature Genetics**, v. 38, n. 4, p. 474-478, 2006.

JIN, R.; ZHANG, J. Theoretical study of chemosensor for fluoride and phosphate anions and optical properties of the derivatives of 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. **Chemical Physics**, v. 380, n. 1-3, p. 17-23, 2011.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology**. Springer, 2011.

KAMIDE, K. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. Elsevier Science, 2005.

KAMILA, S. *et al.* A novel fluorescent chemosensor for Cu(II) in aqueous solution based on a β -aminobisphosphonate receptor. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 44, p. 7756-7760, 2007.

KAMLET, M. J. *et al.* Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, ρ^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **The Journal of organic chemistry**, v. 48, n. 17, p. 2877-2887, 1983.

KAYA I. ; CULHAOGLU, S. Synthesis, Characterization, Optimization of Reaction Conditions, and Molecular Weight Distribution of Poly(4-(4-nitrobenzylideneamino)phenol). **Iran. Polym. J.**, v. 15, n. 6, p. 487-495, 2006.

KENNEDY, J. F. *et al.* **Cellulose and Cellulose Derivatives: Cellucon '93 Proceedings: Physico-chemical Aspects and Industrial Applications**. Woodhead Pub. Limited, 1995.

KEUM, S.-R. *et al.* Solvatochromic behavior of non-activated indolinobenzospiropyran 6-carboxylates in aqueous binary solvent mixtures. Part II. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 2, p. 343-347, 2007.

KIM, S.-H. *et al.* An anion sensor based on the displacement of 2,6-dichlorophenol-*ortho*-cresol sodium salt from a water-soluble

tetrasulfonated calix[4]arene. **Dyes and Pigments**, v. 88, n. 1, p. 84-87, 2011.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D. *et al.* Endpapers. In: (Ed.). **Comprehensive Cellulose Chemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p.261-263.

KOLB, H. C.; FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2004-2021, 2001.

KOLEV, T. *et al.* The aggregation of the merocyanine dyes, depending of the type of the counterions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 70, n. 5, p. 1087-1096, 2008.

KOOPMANS, C.; RITTER, H. Color Change of N-Isopropylacrylamide Copolymer Bearing Reichardt's Dye as Optical Sensor for Lower Critical Solution Temperature and for Host-Guest Interaction with β -Cyclodextrin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3502-3503, 2007.

KRÄSSIG, H. A. **Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity**. CRC Press INC, 1993

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEHN, J. M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. John Wiley & Sons, 1995.

LIN, Q. *et al.* TICT-ICT state change mechanism based acetate fluorescent sensor act as an "Off-On-Off" switch and logic gate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, n. 0, p. 459-463, 2014.

LINN, M. M.; PONCIO, D. C.; MACHADO, V. G. An anionic chromogenic sensor based on the competition between the anion and a merocyanine solvatochromic dye for calix[4]pyrrole as a receptor site. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 26, p. 4547-4551, 2007.

LITWINIENKO, G.; BECKWITH, A. L. J.; INGOLD, K. U. The frequently overlooked importance of solvent in free radical syntheses. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2157-2163, 2011.

LIU, S. *et al.* Microfiltration performance of regenerated cellulose membrane prepared at low temperature for wastewater treatment. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1159-1169, 2010.

LUTSKII, A. E. *et al.* Spectroscopy of Intermolecular Field Interactions in Solutions. **Russian Chemical Reviews**, v. 51, n. 8, p. 802, 1982.

MACHADO, C.; da GRACA NASCIMENTO, M.; REZENDE, M. C. Solvato- and halo-chromic behaviour of some 4-[(N-methylpyridiniumyl)methylideneamino]phenolate dyes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. 2539-2544, 1994.

MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, 2014. DOI:10.1021/cr5001157

MACHADO, V. G. *et al.* Solvatochromism and preferential solvation of aryliminomethylpyridinium iodines in binary mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 731-736, 1997.

MAKSIMOVIĆ, Z. B.; REICHARDT, C.; SPIRIĆ, A. Determination of empirical parameters of solvent polarity E T in binary mixtures by solvatochromic pyridinium-N-phenol betaine dyes. **Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie**, v. 270, n. 2, p. 100-104, 1974.

MÄNNEL-CROISÉ, C.; PROBST, B.; ZELDER, F. A Straightforward Method for the Colorimetric Detection of Endogenous Biological Cyanide. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 22, p. 9493-9498, 2009.

MARCUS, Y. The effectiveness of solvents as hydrogen bond donors. **Journal of Solution Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 929-944, 199.

MARCUS, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 409-416, 1993.

MARCUS, Y. **The properties of solvents**. Wiley, 1998.

MARENCO, M. J. C. *et al.* A new use for an old molecule: N-phenyl-2-(2-hydroxynaphthalen-1-ylmethylene)hydrazinecarbothioamide as a ratiometric 'Off-On' fluorescent probe for iron. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 6, p. 670-673, 2012.

MARINI, V. G.; ZIMMERMANN, L. M.; MACHADO, V. G. Ensaios analíticos baseados em quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de cianeto. **Orbital : the Electronic Journal of Chemistry**, v. 2, 2010a.

MARINI, V. G. *et al.* An anionic chromogenic chemosensor based on 4-(4-nitrobenzylideneamine)-2,6-diphenylphenol for selective detection of cyanide in acetonitrile-water mixtures. **ARKIVOC**, n. 11, p. 146-162, 2010b.

MARK, F. V. Characterizing the Micelle/Water and Vesicle/Water Interface Using Solvatochromism and Linear Solvation Energy Relationships. In: (Ed.). **Interfaces and Interphases in Analytical Chemistry**: American Chemical Society, v.1062, 2011. cap. 3, p.51-97. (ACS Symposium Series).

MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; SANCENÓN, F. Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 11, p. 4419-4476, 2003.

MARTINS, C. T.; LIMA, M. S.; EL SEOUD, O. A. Thermosolvatochromism of Merocyanine Polarity Indicators in Pure and Aqueous Solvents: Relevance of Solvent Lipophilicity. **The Journal of organic chemistry**, v. 71, n. 24, p. 9068-9079, 2006a.

MARTINS, C. T.; LIMA, M. S.; SEOUD, O. A. Thermosolvatochromism of merocyanine polarity indicators in pure and aqueous solvents: relevance of solvent lipophilicity. **The Journal of organic chemistry**, v. 71, n. 24, p. 9068-9079, 2006b.

MARTINS, C. T. *et al.* Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes – What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annellation? **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 7, p. 1165-1180, 2008.

MIGRON, Y.; MARCUS, Y. Polarity and hydrogen-bonding ability of some binary aqueous-organic mixtures. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 9, p. 1339-1343, 1991.

MIKES, F. *et al.* Polarity of the microenvironment of polymers in solution. 3. Poly[4(5)-vinylimidazole] in one-component and binary mixtures. **Macromolecules**, v. 14, n. 1, p. 175-180, 1981.

MINCH, M. J.; SHAH, S. S. Merocyanin dye preparation for the introductory organic laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 11, p. 709, 1977.

MISHRA, B. K. *et al.* Reversal in Solvatochromism: An ET(30) Switch for a New Class of Cyanine Dyes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 69, n. 9, p. 2581-2584, 1996.

MITCHELL, R. H. *et al.* A Photochromic, Electrochromic, Thermochromic Ru Complexed Benzannulene: an Organometallic Example of the Dimethyldihydropyrene–Metacyclophanediene Valence Isomerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 25, p. 7581-7585, 2003.

MODOLON, S. M. *et al.* Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (SDS) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (EHEC). **Química Nova**, v. 32, p. 2046-2050, 2009.

MOHAN, T. *et al.* Wettability and surface composition of partly and fully regenerated cellulose thin films from trimethylsilyl cellulose. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 2, p. 604-610, 2011.

MOHR, G. J. Tailoring the sensitivity and spectral properties of a chromoreactand for the detection of amines and alcohols. **Analytica Chimica Acta**, v. 508, n. 2, p. 233-237, 2004.

MOHR, G. J. Covalent bond formation as an analytical tool to optically detect neutral and anionic analytes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 1, p. 2-13, 2005.

MOHR, G. J.; CITTERIO, D.; SPICHTER-KELLER, U. E. Development of chromogenic reactands for optical sensing of alcohols. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 49, n. 3, p. 226-234, 1998.

MOHR, G. J. *et al.* Fluorescent ligands for optical sensing of alcohols: Synthesis and characterisation of p-N,N-dialkylamino-trifluoroacetylstilbenes. **Analytica Chimica Acta**, v. 344, n. 3, p. 215-225, 1997.

MOITA, M. L.; TEODORO, R. A.; PINHEIRO, L. M. Preferential solvation and solvatochromic behaviour of quinoline in binary alkan-1-ol/N,N-dimethylformamide solvent mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 136, n. 1-2, p. 15-21, 2007.

MONTGOMERY, R. D. CHAPTER 5 - Cyanogens. In: LIENER, I. E. (Ed.). **Toxic Constituents of Plant Foodstuffs**: Academic Press, 1969. p.143-157.

MORLEY, J. O. *et al.* Fundamental Studies on Brooker's Merocyanine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 42, p. 10192-10202, 1997.

MURUGAN, N. A. *et al.* Demystifying the solvatochromic reversal in Brooker's merocyanine dye. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 4, p. 1290-1292, 2011.

NANDI, L. G. *et al.* A simple protocol for the visual discrimination of natural cyclodextrins in aqueous solution using perichromic probes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1600-1606, 2015.

NANDI, L. G. *et al.* Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene)imino]phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the Investigation of

Preferential Solvation in Solvent Mixtures. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 23, p. 10668-10679, 2012.

NAVARRO, A. M. *et al.* Preferential Solvation in Alkan-1-ol/Alkylbenzoate Binary Mixtures by Solvatochromic Probes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 34, p. 10259-10269, 2011.

NBR-12642:1999-Água-Determinação de cianeto total-metodos colorimétricos e titulométricos. 1999. Disponível em: < <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=002770> >. Acesso em: 2014.

NGUYEN, B. T.; ANSLYN, E. V. Indicator–displacement assays. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 23–24, p. 3118-3127, 2006.

NGUYEN, T. D. *et al.* Design and Optimization of Molecular Nanovalves Based on Redox-Switchable Bistable Rotaxanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 3, p. 626-634, 2007.

NHASSICO, D. *et al.* Rising African cassava production, diseases due to high cyanide intake and control measures. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 88, n. 12, p. 2043-2049, 2008.

NICOLETI, C. *et al.* Synthesis of 1,8–Naphthyridines and Their Application in the Development of Anionic Fluorogenic Chemosensors. **Journal of Fluorescence**, v. 22, n. 4, p. 1033-1046, 2012a.

NICOLETI, C. R. *et al.* Anionic chromogenic chemosensors highly selective for fluoride or cyanide based on 4-(4-Nitrobenzylideneamine)phenol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1488-1500, 2012b.

NICOLINI, J. *et al.* Use of the interaction of a boronic acid with a merocyanine to develop an anionic colorimetric assay. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 19, p. 3467-3470, 2007.

NICOLINI, J. *et al.* Interaction of Cyclodextrins with Brooker's Merocyanine in Aqueous Solution. **Spectroscopy Letters**, v. 42, n. 1, p. 35-41, 2009.

OLUWOLE, O. S. A. *et al.* Persistence of tropical ataxic neuropathy in a Nigerian community. **Journal of Neurology, Neurosurgery & Psychiatry**, v. 69, n. 1, p. 96-101, 2000.

PANIGRAHI, M. *et al.* Preferential Solvation of Styrylpyridinium Dyes in Binary Mixtures of Alcohols with Hexane, Dioxane, and Dichloromethane. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 1, p. 99-108, 2011.

PANIGRAHI, M. *et al.* Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic cleft. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 3, p. 757-762, 2007.

PARETA, R.; EDIRISINGHE, M. J. A novel method for the preparation of starch films and coatings. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 425-431, 2006.

PARK, G. J. *et al.* A simple colorimetric chemosensor bearing a carboxylic acid group with high selectivity for CN⁻. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 132, n. 0, p. 771-775, 2014.

PEDERSEN, C. J. The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 8, p. 1021-1027, 1988.

PENNACCHIETTI, F. *et al.* Photochromic conversion in a red/green cyanobacteriochrome from *Synechocystis* PCC6803: quantum yields in solution and photoswitching dynamics in living *E. coli* cells. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 2014.

PETZOLD, C. **Code: the hidden language of computer hardware and software**. Microsoft Press, 2000.

PHILIPP, B.; SCHEMPP, W. Progress in Cellulose Research in the Reflection of the Zellcheming Cellulose Symposium. **Macromolecular Symposia**, v. 280, n. 1, p. 4-14, 2009.

PRASANNA DE SILVA, A.; NIMAL GUNARATNE, H. Q.; GUNNLAUGSSON, T. Fluorescent PET(Photoinduced Electron Transfer) reagents for thiols. **Tetrahedron Letters**, v. 39, n. 28, p. 5077-5080, 1998.

QIU, X. *et al.* Modified cellulose films with controlled permeability and biodegradability by crosslinking with toluene diisocyanate under homogeneous conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1272-1280, 2012.

RASSOLOV, V. A. *et al.* 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 4, p. 1223-1229, 1998.

RASSOLOV, V. A. *et al.* 6-31G* basis set for third-row atoms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 976-984, 2001.

REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. VCH, 1988.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

REICHARDT, C. **Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings**. Pure and Applied Chemistry. 80: 1415 p. 2008.

REIS, D. C.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. An anionic chromogenic sensor based on protonated Reichardt's pyridiniophenolate. **Tetrahedron Letters**, v. 47, n. 52, p. 9339-9342, 2006.

REZENDE, M. C., RADETSKI, C. M. . An Improved Preparation of the ET (30) Betaine. **Quím. Nova**, v. 11, n. 3, p. 353–354, 1988.

RHEE, H. W. *et al.* A bifunctional molecule as an artificial flavin mononucleotide cyclase and a chemosensor for selective fluorescent detection of flavins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 29, p. 10107-10112, 2009.

RIBEIRO, E. A. *et al.* Interaction of protonated merocyanine dyes with amines in organic solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 81, n. 1, p. 745-753, 2011.

ROSES, M. *et al.* Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 1. A comparison of several preferential solvation models for describing ET(30) polarity of bipolar hydrogen bond acceptor-cosolvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 8, p. 1607-1615, 1995.

RUSSO, R. *et al.* Physical behavior of biodegradable alginate-poly(vinyl alcohol) blend films. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 10, p. 1205-1213, 2005.

SAKELLARIOU, P.; ROWE, R. C. The morphology of blends of ethylcellulose with hydroxypropyl methylcellulose as used in film coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 125, n. 2, p. 289-296, 1995.

SARTORI, C. *et al.* Determination of the cation content of alginate thin films by FTi.r. spectroscopy. **Polymer**, v. 38, n. 1, p. 43-51, 1997.

SATO, B. M. *et al.* Thermo-solvatochromism in binary mixtures of water and ionic liquids: on the relative importance of solvophobic interactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 8, p. 1764-1771, 2010.

SAUVAGE, J. P. **Molecular Machines and Motors**. Springer, 2001.

SCHADE, A. *et al.* Negative Solvatochromism of an Anionic Thiazole-Based Dye. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 498-503, 2013.

SCHMIDTCHEN, F. P. Reflections on the construction of anion receptors: Is there a sign to resign from design? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 23-24, p. 2918-2928, 2006.

SCHMITT, F. *et al.* Synthesis of anion exchange membranes from cellulose: Crosslinking with diiodobutane. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 362-366, 2011.

SEEBOTH, A. *et al.* Thermochromic polymer materials. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 25, n. 2, p. 123-135, 2007.

SEIFERT, S. *et al.* Probing the surface polarity of inorganic oxides using merocyanine-type dyes derived from barbituric acid. **New Journal of Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 674-684, 2012.

SELLA, C. *et al.* Preparation, characterization and properties of sputtered electrochromic and thermochromic devices. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1-3, p. 1477-1482, 1998.

SHIH, C.-M.; SHIEH, Y.-T.; TWU, Y.-K. Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 1, p. 169-174, 2009.

SHINKAI, S. *et al.* Photoresponsive crown ethers. 1. Cis-trans isomerism of azobenzene as a tool to enforce conformational changes of crown ethers and polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 18, p. 5860-5865, 1980.

SILVA, M. A. R. *et al.* Preferential Solvation of a Hydrophobic Probe in Binary Mixtures Comprised of a Nonprotic and a Hydroxylic Solvent: A View of Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 37, p. 8820-8826, 2002.

SILVA, M. L. C. *et al.* Caracterização química de glucanas fúngicas e suas aplicações biotecnológicas. **Química Nova**, v. 29, p. 85-92, 2006

SILVA, P. L. *et al.* Solvatochromism in Binary Mixtures: First Report on a Solvation Free Energy Relationship between Solvent Exchange Equilibrium Constants and the Properties of the Medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 28, p. 9512-9519, 2009.

SINGH, N. *et al.* A dual detecting polymeric sensor: chromogenic naked eye detection of silver and ratiometric fluorescent detection of manganese. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 29, p. 4201-4204, 2009.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. Acad. Press, 1993.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Saunders College Publishing, 1982.

SKWIERCZYNSKI, R. D.; CONNORS, K. A. Solvent effects on chemical processes. Part 7. Quantitative description of the composition dependence of the solvent polarity measure E(30) in binary aqueous-organic solvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 467-472, 1994.

SNOWDEN, T. S.; ANSLYN, E. V. Anion recognition: synthetic receptors for anions and their application in sensors. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 3, n. 6, p. 740-746, 1999.

SRINIVASA, P. C. *et al.* Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 63, n. 1, p. 79-85, 2004.

STEINBÜCHEL, A.; VANDAMME, E. J. **Polysaccharides II: polysaccharides from eukaryotes**. Wiley-VCH, 2002.

STEPHENS, P. J. *et al.* Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.

STOCK, R. I. **Síntese de (E)-4-(estiril)fenóis nitro-substituídos e aplicações como sondas na investigação da polaridade de solventes puros, de misturas binárias de solventes e da micropolaridade de ciclodextrinas**. 2014. 120 (Mestre). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina

SUN, S. F. Frontmatter. In: (Ed.). **Physical Chemistry of Macromolecules**: John Wiley & Sons, Inc., 2004. p.i-xxiv.

SUPPAN, P.; GHONEIM, N.; **Solvatochromism**. Royal Society of Chemistry, 1997.

TESTONI, F. M. *et al.* Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen-bond

accepting solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 5, p. 1704-1711, 2009.

TESTONI, F. M. *et al.* Montagem e estudo de um quimiossensor cromogênico para a detecção de cianeto e de álcoois utilizando um ácido borônico como receptor e um corante solvatocrômico como unidade sinalizadora. **Dynamis**, n. 14, p. 80-88, 2008.

TOSELLI, N. B.; SILBER, J. J.; ANUNZIATA, J. D. Solvent effects on the vibrational structure of the ultraviolet spectra of cyanoaromatics. The influence of electron—donor—acceptor (EDA) interactions—II. Studies in binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 44, n. 8, p. 829-833, 1988.

TRUPP, S. *et al.* Development of pH-sensitive indicator dyes for the preparation of micro-patterned optical sensor layers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 1, p. 206-210, 2010.

TSUKADA, M.; MINEO, Y.; ITOH, K. Resonance Raman and surface-enhanced resonance Raman scattering study on the structure of a merocyanine dye, 4-(2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl)-1-methylpyridinium. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 24, p. 7989-7992, 1989.

UMADEVI, M. *et al.* Spectral Investigations of Solvatochromism and Preferential Solvation on 1,4-Dihydroxy-2,3-Dimethyl-9,10-Anthraquinone. **Journal of Fluorescence**, v. 18, n. 6, p. 1139-1149, 2008.

VALENTE, A. J. M. *et al.* Permeation of sodium dodecyl sulfate through polyaniline-modified cellulose acetate membranes. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 5918-5928, 2005.

VALEUR, B. *et al.* Tuning of photoinduced energy transfer in a bichromophoric coumarin supermolecule by cation binding. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 16, p. 6545-6549, 1992.

VENTURINI, C. G. *et al.* Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, p. 360-368, 2008.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a

critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

WANG, L.-Y. *et al.* Microwave-assisted solvent-free synthesis of some hemicyanine dyes. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 1, p. 21-25, 2004.

WIEDERSCHAIN, G. Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. **Biochemistry (Moscow)**, v. 72, n. 6, p. 675-675, 2007.

WISKUR, S. L. *et al.* Teaching old indicators new tricks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 12, p. 963-972, 2001.

WONG, D. B. *et al.* Water Dynamics in Water/DMSO Binary Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 18, p. 5479-5490, 2012.

XU, J.; LING, T. C.; HE, C. Hydrogen bond-directed self-assembly of peripherally modified cyclotriphosphazenes with a homeotropic liquid crystalline phase. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 14, p. 4691-4703, 2008.

XU, Z. *et al.* Sensors for the optical detection of cyanide ion. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 127-137, 2010.

YAN, S. F. *et al.* Switchable Fluorescent and Solvatochromic Molecular Probes Based on 4-Amino-N-methylphthalimide and a Photochromic Diarylethene. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 15, p. 2531-2538, 2008.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research International**, v. 33, n. 7, p. 563-570, 2000.

ZACHARIASSE, K. A.; NGUYEN VAN, P.; KOZANKIEWICZ, B. Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the pyridinium-N-phenolbetaine ET(30), a polarity probe for aqueous interfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 18, p. 2676-2683, 1981.

ZAHARAN, E. M. *et al.* Ion-selective electrodes based on a pyridyl-containing triazolophane: Altering halide selectivity by combining dipole-promoted cooperativity with hydrogen bonding. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 9, p. 3455-3461, 2011.

ZANG, L. *et al.* A phenolic Schiff base for highly selective sensing of fluoride and cyanide via different channels. **Tetrahedron**, v. 68, n. 2, p. 636-641, 2012.

ZHANG, Y. *et al.* Mechanochromic and thermochromic fluorescent properties of cyanostilbene derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 486-492, 2013.

ZHAO, G.-J.; HAN, K.-L. Site-Specific Solvation of the Photoexcited Protochlorophyllide a in Methanol: Formation of the Hydrogen-Bonded Intermediate State Induced by Hydrogen-Bond Strengthening. **Biophysical Journal**, v. 94, n. 1, p. 38-46, 2008.

ZHAO, G.-J.; HAN, K.-L. Hydrogen Bonding in the Electronic Excited State. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 3, p. 404-413, 2012.

ZHAO, G.-J. *et al.* Site-Selective Photoinduced Electron Transfer from Alcoholic Solvents to the Chromophore Facilitated by Hydrogen Bonding: A New Fluorescence Quenching Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 30, p. 8940-8945, 2007.

ZHOU, C. *et al.* A new colorimetric and fluorescent chemodosimeter for fast detection of cyanide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, n. 0, p. 382-387, 2014.

ZHU, M. *et al.* Visible Near-Infrared Chemosensor for Mercury Ion. **Organic Letters**, v. 10, n. 7, p. 1481-1484, 2008.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v. 31, p. 2134-2146, 2008.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes: Influence of the medium on the quantitative and naked-eye

selective detection of anionic species. **Dyes and Pigments**, v. 82, n. 2, p. 187-195, 2009a.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M. *et al.* Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes in trichloromethane and in trichloromethane-water biphasic system. **Tetrahedron**, v. 65, n. 21, p. 4239-4248, 2009b.

ANEXOS

Figura S1. Espectro de IV de IV de **2a** (pastilha de KBr).

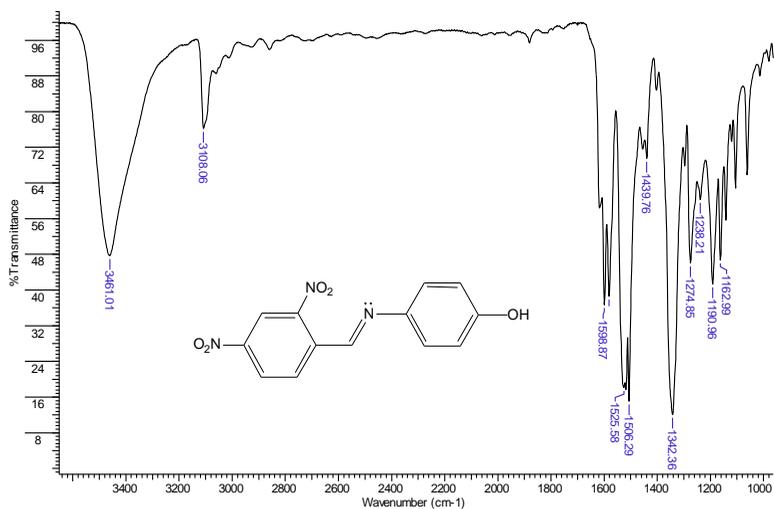


Figura S2. Espectro de RMN de ¹H de **2a** em DMSO-d₆ (400 MHz).

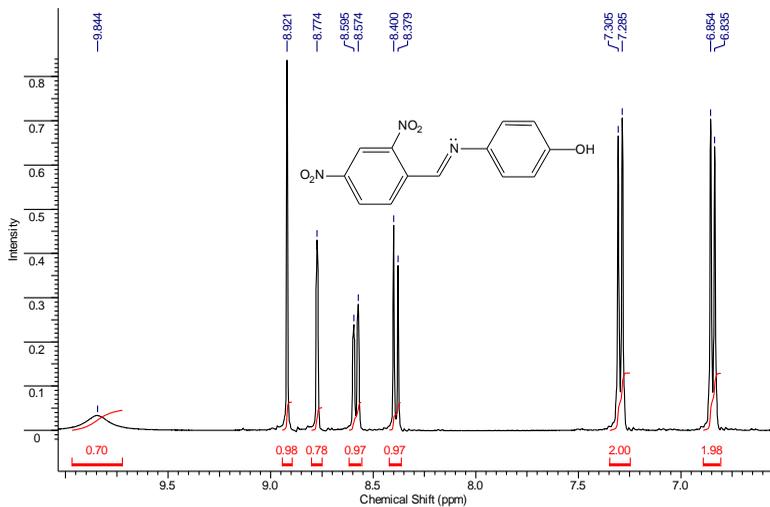


Figura S3. Espectro de RMN de ^{13}C de **2a** em DMSO-d_6 (100 MHz).

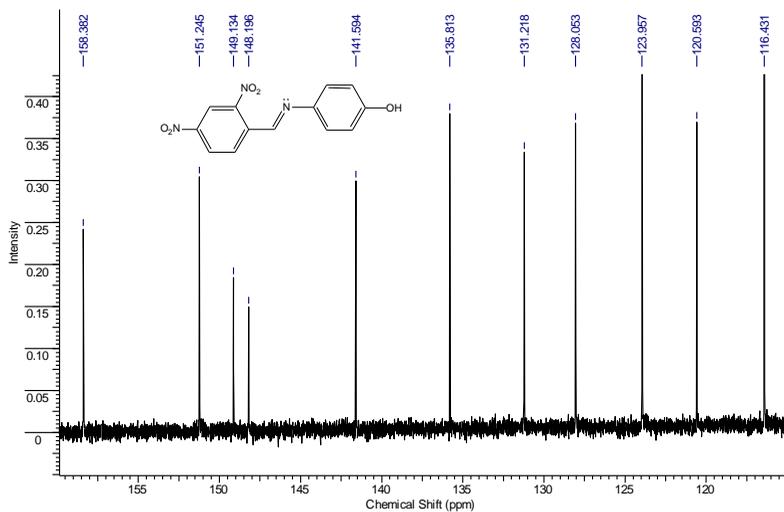


Figura S4. LRMS de **2a**, usando um espectrômetro LC-MS 2020 (Shimadzu).

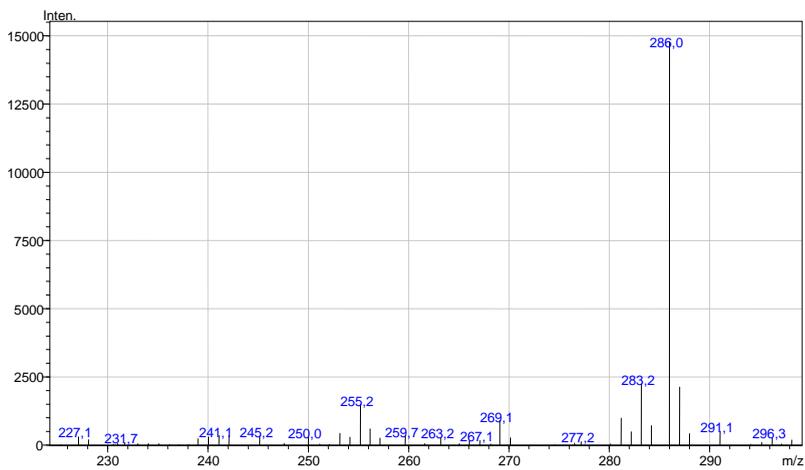


Figura S5. HRMS de 2a.

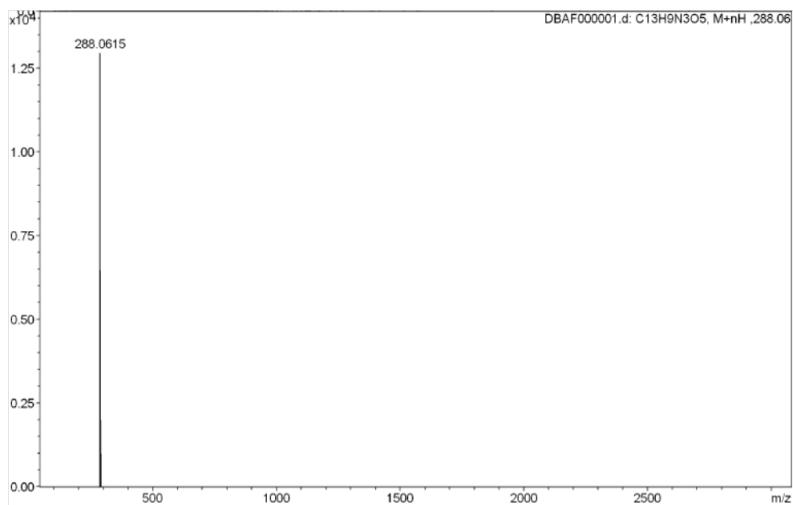


Figura S6. Espectro de IV de 4a (pastilha de KBr).

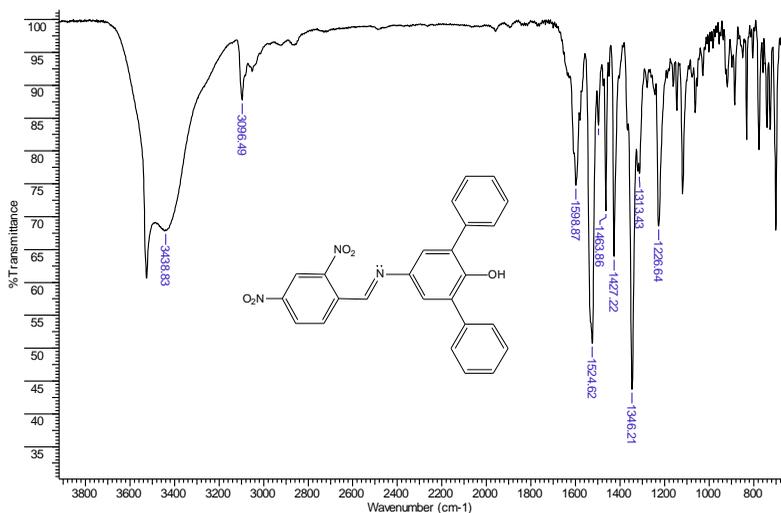


Figura S7. Espectro de RMN de ^1H de **4a** em DMSO-d_6 (400 MHz).

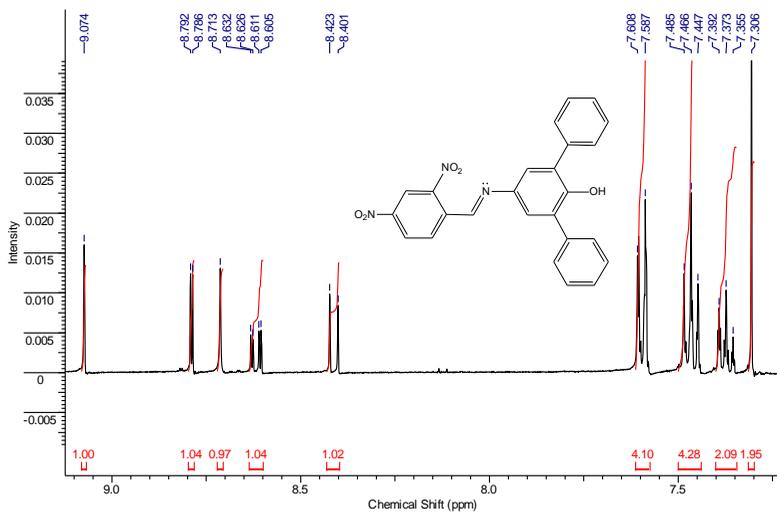


Figura S8. Espectro de RMN de ^{13}C de **4a** in DMSO-d_6 (100 MHz).

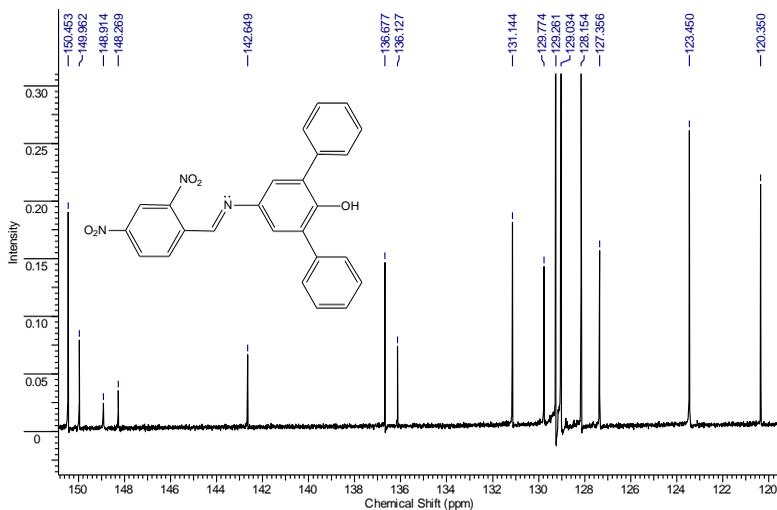


Figura S9. LRMS de **4a**, usando um espectrômetro LC-MS 2020 (Shimadzu).

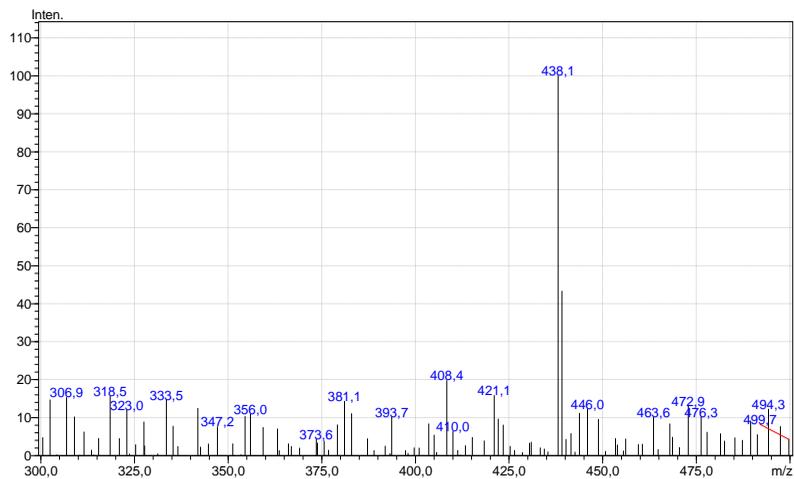


Figura S10. HRMS de **4a**.

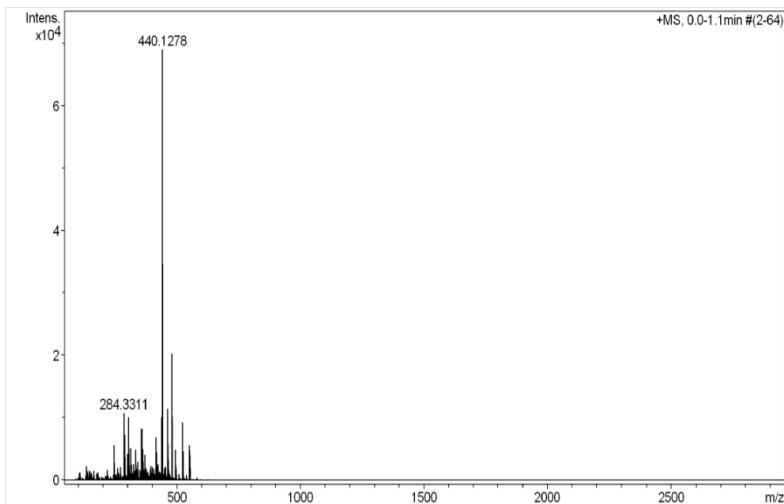


Figura S13. Espectro de IV de 7a (pastilha de KBr).

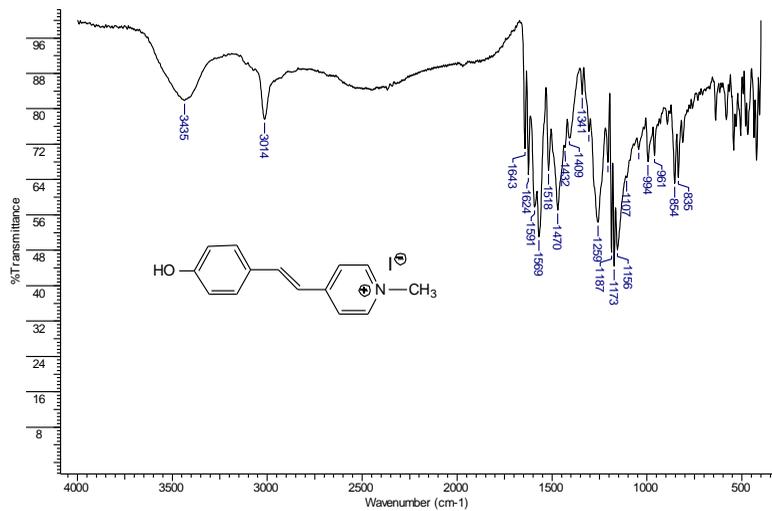


Figura S14. Espectro de RMN de ^1H de 7a em DMSO- d_6 (400 MHz).

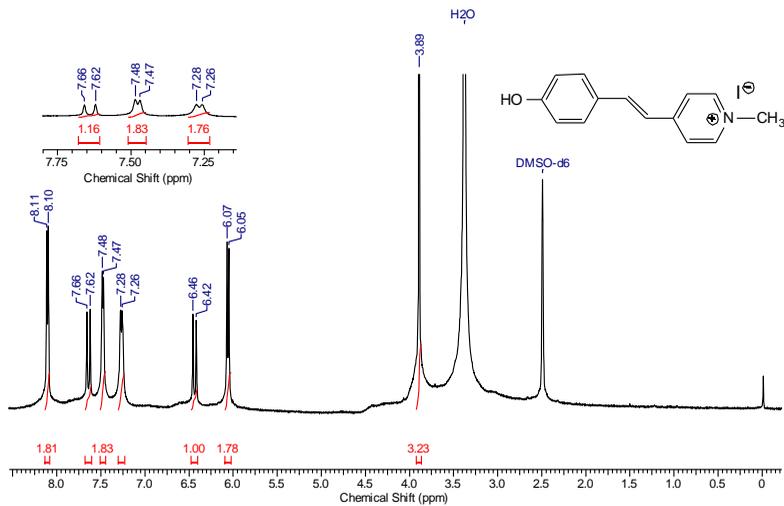


Figura S15. Curva de TGA para o filme feito da mistura física entre EHEC e composto 6.

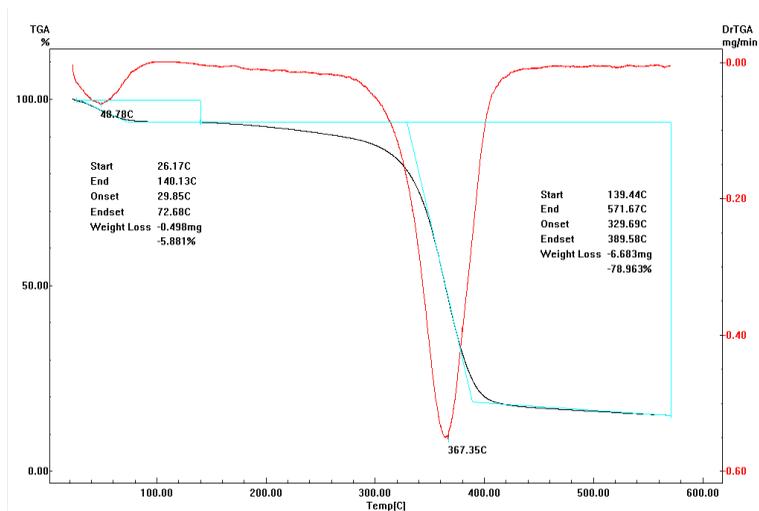


Figure S16. Curva de TGA para o composto 6.

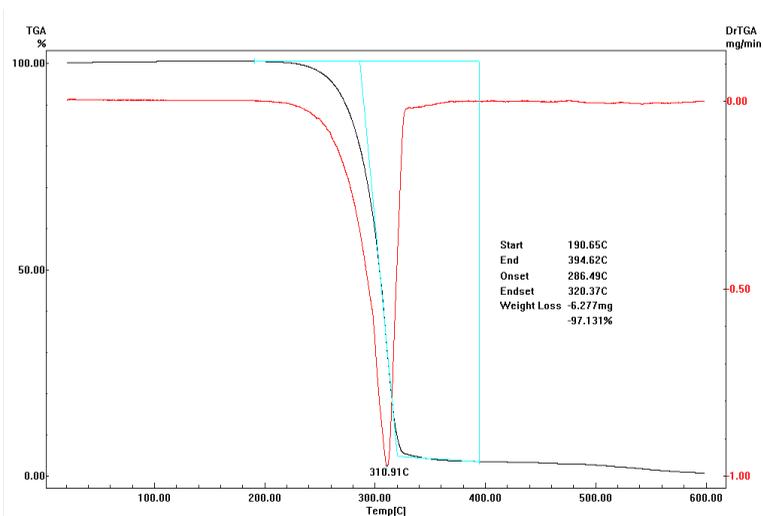


Figura S17. Curva de TGA para o cloreto de tosila.

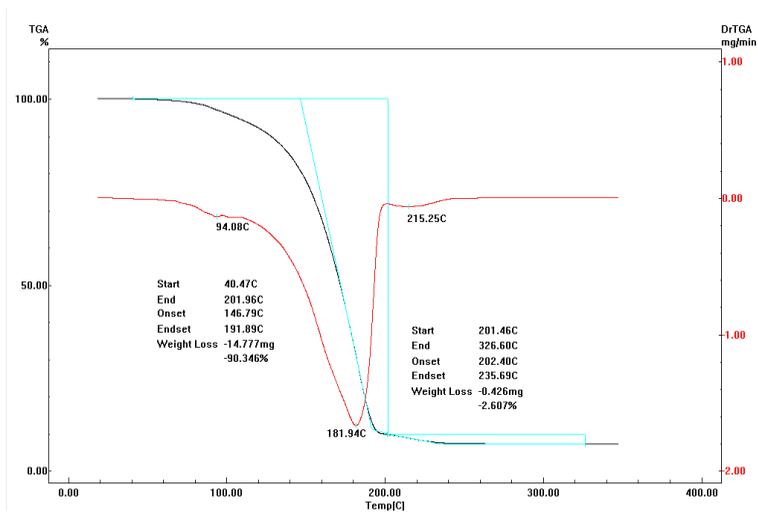


Figura S18. Espectro de IV para o composto **8** (pastilha de KBr).

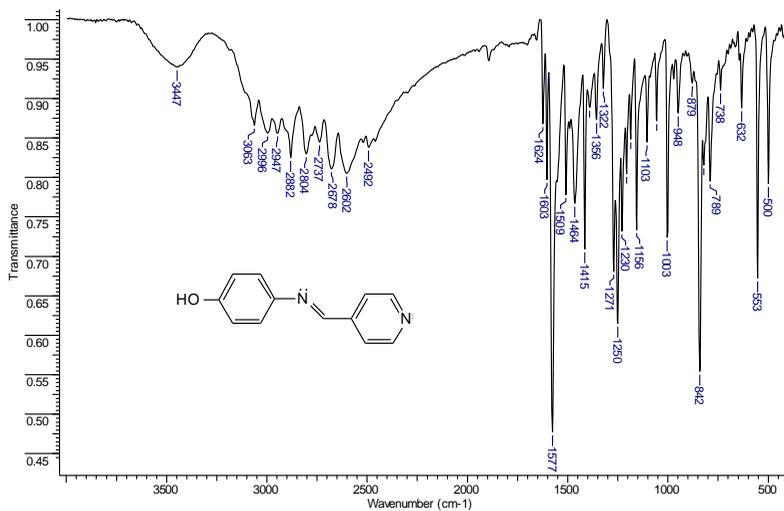


Figura S19. Espectro de RMN de ¹H para o composto **8** em DMSO-d₆ (400 MHz).

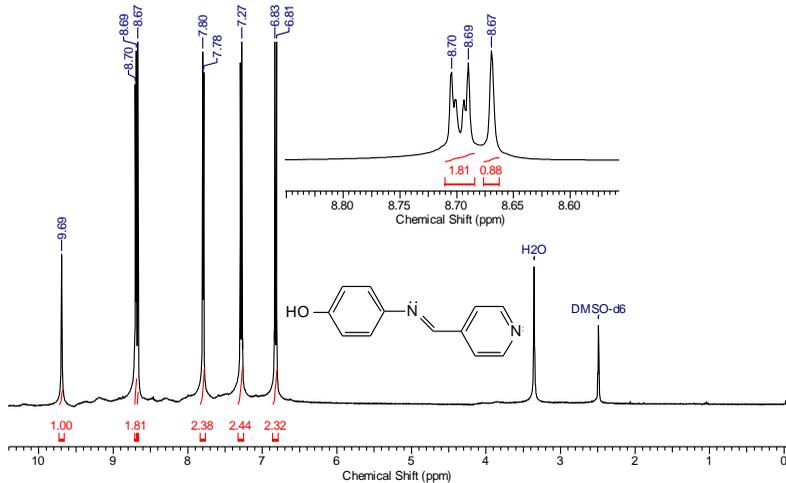


Figura S20. Espectro de IV para o composto **9a** (pastilha de KBr).

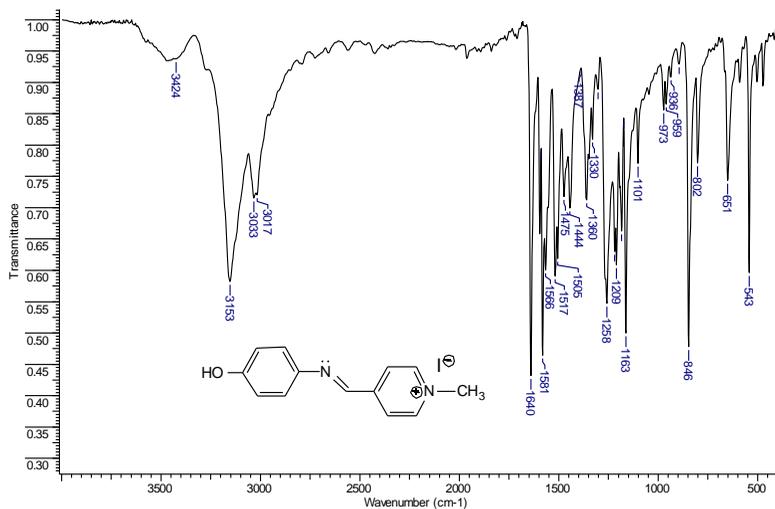
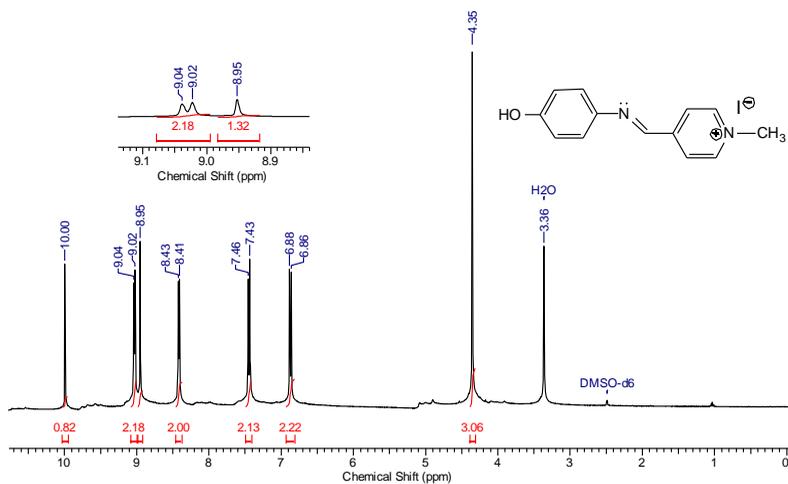


Figura S21. Espectro de RMN de ^1H para o composto **9a** em DMSO- d_6 (400 MHz).



FiguraS22. Espectro de RMN de ^1H para o composto **12** em DMSO-d_6 (400 MHz).

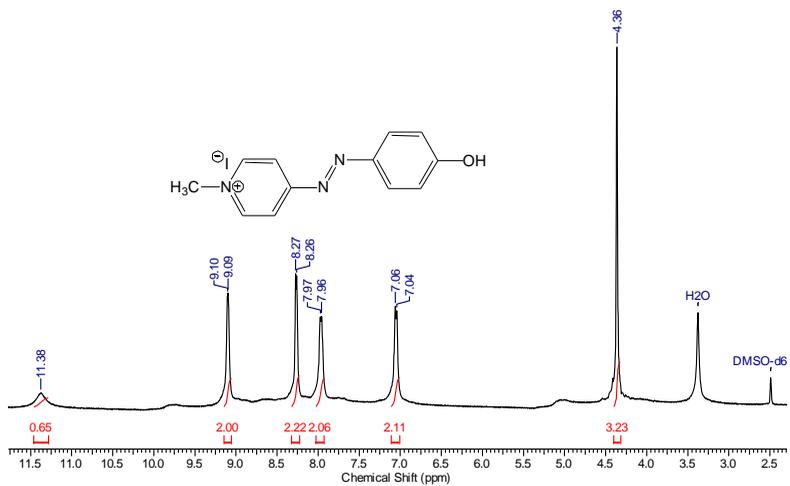


Figura S23. Experimentos usados para descartar a possibilidade de agregação de **4b** em (A) acetato de etila, (B) metanol e (C) água.

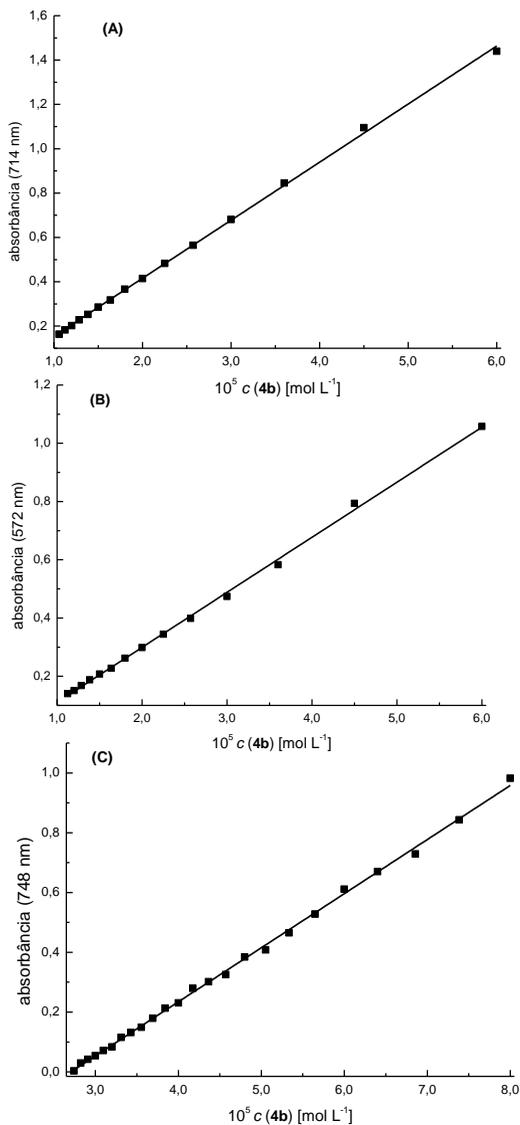


Figura S24. Espectro de UV-vis para **4b** a 25 °C em (A) água e (B) metanol. Os espectros foram feitos em intervalos de 30 minutos.

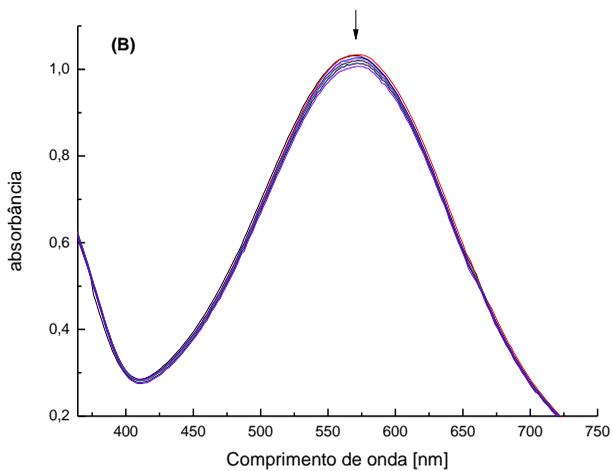
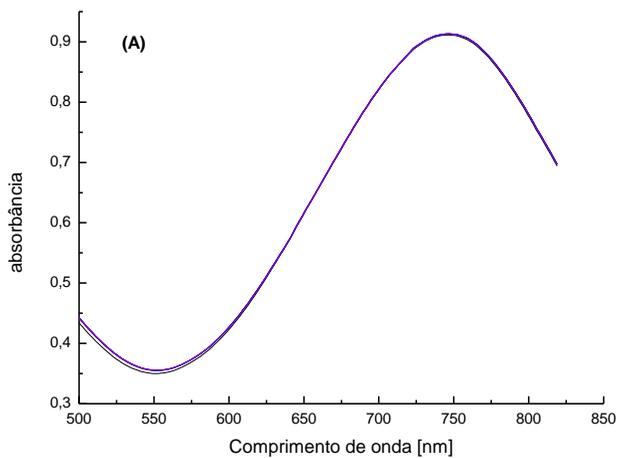


Tabela S1. Valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em solventes puros a 25 °C e suas correspondentes ‘polaridades’ $E_T(30)$, parâmetros de KAT e Catalán.

Solvente	$E_T(30)$	α	β	π^*	$\log P'$	SA	SB	SPP	$E_T(1b)$	$E_T(2b)$	$E_T(3b)$	$E_T(4b)$
Água	63,1	1,17	0,47	1,09	-1,38	1,06	0,03	0,96	66,4	61,6	67,7	38,1
Etano-1,2-diol	56,3	0,90	0,52	0,92	-2,17	0,72	0,53	0,93	64,4	57,6	56,9	49,1
Metanol	55,4	0,98	0,66	0,60	-0,66	0,605	0,545	0,857	64,1	57,7	57,3	49,9
Etanol	51,9	0,86	0,75	0,54	-0,32	0,4	0,658	0,853	61,0	54,1	54,25	46,5
Propan-1-ol	50,7	0,84	0,90	0,52	0,34	0,367	0,782	0,847	53,4	52,7	53,1	46,0
Álcool benzílico	50,4	0,60	0,52	0,98	1,08	0,41	0,46	0,89	59,3	52,3	52,2	45,6
Butan-1-ol	49,7	0,79	0,88	0,47	0,75	0,34	0,81	0,84	59,3	51,8	53,1	44,1
Propan-2-ol	48,4	0,76	0,84	0,48	0,13	0,38	0,52	0,89	58,3	49,8	51,7	43,7
Octan-1-ol	48,1	0,77	0,81	0,40	3,15	0,3	0,92	0,79	58,6	49,5	51,8	43,8
Decan-1-ol	47,7	0,70	0,82	0,45	4,06	0,259	0,912	0,765	58,8	49,5	52,2	44,1
Butan-2-ol	47,1	0,69	0,80	0,40	0,71	0,22	0,89	0,84	56,9	48,9	49,3	43,7
Acetonitrila	45,6	0,19	0,40	0,75	-0,34	0,044	0,286	0,895	55,8	49,3	49,3	41,0
DMSO	45,1	0,00	0,76	1,00	-1,35	0,072	0,647	1,0	49,3	47,8	44,9	44,1
2-Metilpropan-2-ol	43,7	0,42	0,93	0,41	0,51	0,15	0,93	0,83	54,1	44,9	49,8	40,9
DMF	43,2	0,00	0,69	0,88	-1,01	0,031	0,613	0,939	49,5	38,81	43,7	37,7
DMA	42,9	0,00	0,76	0,88	-1,05	0,028	0,65	0,93	49,3	40,4	43,7	37,7

Acetona	42,2	0,08	0,43	0,71	-0,24	0,0	0,475	0,881	54,3	49,3	49,1	37,7
1,2-Dicloroetano	41,3	0,0	0,0	0,81	1,63	0,03	0,126	0,89	56,2	46,5	48,5	39,9
Diclorometano	40,7	0,13	0,10	0,82	1,15	0,04	0,178	0,876	56,0	49,3	49,3	41,0
Acetofenona	40,6	0,04	0,49	0,90	1,58	0,04	0,37	0,9	50,0	49,1	43,5	38,3
Triclorometano	39,1	0,20	0,10	0,58	1,94	0,047	0,71	0,786	57,6	48,5	49,3	41,5
Acetato de etila	38,1	0,00	0,45	0,55	0,73	0,0	0,542	0,795	56,0	44,9	47,9	40,4
<i>n</i> -Hexano	31,0	0,0	0,0	-0,04	3,9	0,0	0,056	0,519	58,8	58,3	53,1	46,0

^a Marcus, Y. *The Properties of Solvents*, John Wiley & Sons: Chichester, 1998.

Tabela S2. Coeficientes de correlação a , b , s e p obtidos para a análise multiparamétrica de Kamlet-Taft, ^a Desvio padrão (S.D.), número de solventes (N), coeficiente de correlação (r), significância (F) para o tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	S	p	N	F	r	S.D.
1b	59,7±1,9	12,3±1,1	-10,7±1,5	-3,1±1,9	-0,3±0,3	23	<1×10 ⁻⁸	0,94	1,7
	58,4±1,3	12,4±1,1	-10,2±1,5	-1,8±1,4	-	23	<5×10 ⁻⁹	0,93	1,8
2b	54,2±3,3	12,7±1,9	-12,4±2,7	-3,6±3,4	-0,5±0,6	23	<4×10 ⁻⁵	0,85	3,1
	52,2±2,2	12,9±1,9	-11,7±2,6	-1,7±2,5	-	23	<1×10 ⁻⁵	0,85	3,0
3b	52,1±2,3	13,8±1,3	-9,9±1,9	-1,9±2,4	-0,5±0,4	23	<1×10 ⁻⁷	0,93	2,2
	49,9±1,6	13,9±1,4	-9,2±1,9	0,2±1,8	-	23	<6×10 ⁻⁸	0,92	2,2
4b	37,2±5,1	12,5±2,9	-4,5±4,2	6,7±5,2	-0,7±0,9	23	<1,7×10 ⁻³	0,77	4,7
	34,2±3,4	12,7±2,9	-3,5±3,9	9,6±3,8	-	23	<7×10 ⁻⁴	0,76	4,7

^a Calculado usando a equação (3) (ver texto).

Tabela S3. Coeficientes de correlação a , b e s obtidos para a análise multiparamétrica de Kamlet-Taft, ^a Desvio padrão (S.D.), número de solventes (N), coeficiente de correlação (r), significância (F) para o tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	r	S.D.
1b	58,4±1,3	12,4±1,1	-10,2±1,5	-1,8±1,4	23	<5×10 ⁻⁹	0,93	1,8
2b	52,2±2,2	12,9±1,9	-11,7±2,6	-1,7±2,5	23	<1×10 ⁻⁵	0,85	3,0
3b	49,9±1,6	13,9±1,4	-9,2±1,9	0,2±1,8	23	<6×10 ⁻⁸	0,92	2,2
4b	34,2±3,4	12,7±2,9	-3,5±3,9	9,6±3,8	23	<7×10 ⁻⁴	0,76	4,7

^a Calculado usando a equação (3) (ver texto).

Tabela S4. Coeficientes de correlação a , b , s e p obtidos para a análise multiparamétrica de Catalán, ^a através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes

Corante	$c E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	p	N	F	r	S.D.
1b	71,4±7,5	15,3±2,0	-2,4±1,8	-19,8±8,4	0,1±0,5	23	<4×10 ⁻⁶	0,89	2,3
	72,6±4,6	15,2±1,8	-2,4±1,8	-21,1±5,4	-	23	<8×10 ⁻⁷	0,89	2,3
2b	73,1±8,5	16,1±2,2	-6,0±2,1	-27,4±9,5	-0,2±0,6	23	<3×10 ⁻⁶	0,89	2,7
	71,1±5,2	16,3±2,1	-6,1±2,0	-25,2±6,1	-	23	<6×10 ⁻⁷	0,89	2,6
3b	65,0±5,2	18,6±1,4	-3,4±1,3	-19,4±5,8	-0,1±0,3	23	<9×10 ⁻¹⁰	0,96	1,6
	64,2±3,2	18,6±1,3	-3,4±1,2	-18,5±3,7	-	23	<9×10 ⁻¹¹	0,96	1,6
4b	39,5±12,8	19,5±3,4	-2,4±3,2	1,6±14,5	-0,4±0,9	23	<1×10 ⁻⁴	0,84	4,0
	35,4±8,0	19,9±3,2	-2,6±3,1	6,2±9,3	-	23	<3×10 ⁻⁵	0,84	3,9

^a Calculado usando a equação (4) (ver texto).

Tabela S5. Coeficientes de correlação a , b e s obtidos para a análise multiparamétrica de Catalán, ^a através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-4b em vários solventes

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	r	S.D.
1b	72,6±4,6	15,2±1,8	-2,4±1,8	-21,1±5,4	23	<8×10 ⁻⁷	0,89	2,3
2b	71,1±5,2	16,3±2,1	-6,1±2,0	-25,2±6,1	23	<6×10 ⁻⁷	0,89	2,6
3b	64,2±3,2	18,6±1,3	-3,4±1,2	-18,5±3,7	23	<9×10 ⁻¹¹	0,96	1,6
4b	35,4±8,0	19,9±3,2	-2,6±3,1	6,2±9,3	23	<3×10 ⁻⁵	0,84	3,9

^a Calculado usando a equação (4) (ver texto).

Figura S25. Correlação dos valores experimentais e calculados de E_T para os corantes **1b** e **2b** em vários solventes.

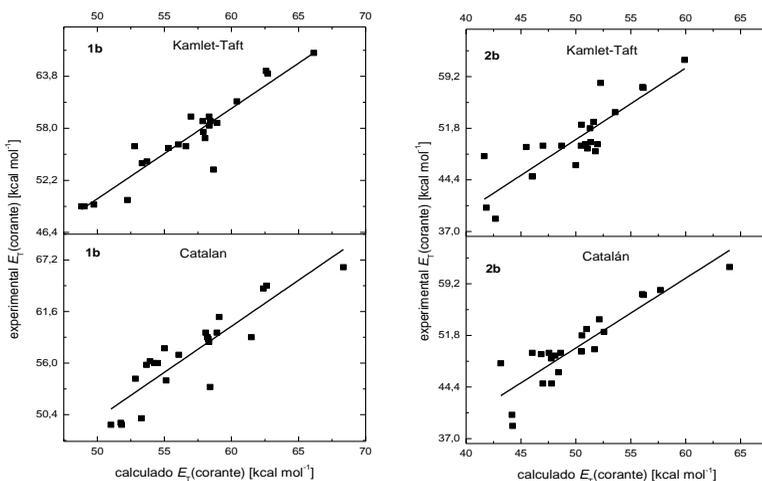


Tabela S6. Coordenadas cartesianas e energias para os compostos **4a** e **4b**

Composto **4a**

Energia = -1503.05503662 Hartree

átomo coordenadas

Átomo	X	Y	Z
6	-3.278757	-3.556816	0.105867
6	-3.823607	-2.267236	0.019686
6	-5.207893	-2.180909	-0.124627
6	-6.010843	-3.307958	-0.131574
6	-5.452469	-4.571726	-0.039325
6	-4.078822	-4.684526	0.068932
6	-2.907211	-1.068784	0.019169
6	-1.538710	-1.241746	-0.198615
6	-0.652914	-0.179142	-0.251305
6	-1.156302	1.112571	-0.219294
6	-2.507567	1.365056	-0.021412

6	-3.356024	0.255328	0.184439
7	0.721418	-0.512266	-0.390100
6	1.594221	0.298905	0.020094
6	3.096506	0.158680	-0.022068
6	3.943933	-0.965629	-0.031464
6	5.326007	-0.838090	0.027890
6	5.892854	0.421369	-0.017212
6	5.109931	1.553306	-0.022519
6	3.739616	1.403873	0.003177
7	3.471777	-2.355846	0.046039
8	2.325957	-2.545725	0.392755
7	7.355854	0.537265	0.026510
8	7.978008	-0.453722	0.033116
8	-4.664487	0.449925	0.518504
6	-2.988384	2.794631	0.015735
6	-2.074558	3.842107	0.193172
6	-2.464704	5.169740	0.125709
6	-3.793769	5.498077	-0.026294
6	-4.724301	4.489595	-0.206797
6	-4.318104	3.163289	-0.238261
8	4.284717	-3.210215	-0.196452
8	7.784715	1.646088	0.030741
1	5.935718	-1.710299	-0.002533
1	5.562419	2.523192	0.001787
1	3.136374	2.292771	-0.017368
1	-1.115925	-2.225611	-0.296920
1	-0.489873	1.928863	-0.404049
1	-1.038978	3.636012	0.366861
1	-1.720100	5.939652	0.276303
1	-4.099036	6.532128	-0.045439
1	-5.762245	4.734088	-0.368488
1	-5.067311	2.418566	-0.430871
1	-5.687441	-1.227390	-0.208591
1	-7.076024	-3.198117	-0.220421
1	-6.076910	-5.449612	-0.059395
1	-3.615668	-5.655126	0.124816
1	-2.223903	-3.699829	0.212659
1	-4.727450	1.090096	1.219379
1	1.342960	1.311949	0.447195

Composto **4b**

Energia = -1502.55495158 Hartree

Átomo Coordenadas

Átomo	X	Y	Z
6	-2.919294	3.856407	0.000000
6	-1.541041	4.177099	0.000000
6	-1.225814	5.554509	0.000000
6	-2.221548	6.532457	0.000000
6	-3.570960	6.188300	0.000000
6	-3.908950	4.833691	0.000000
6	-0.508127	3.093727	0.000000
6	-0.900100	1.774225	0.000000
6	0.000000	0.676197	0.000000
6	1.393261	0.963145	0.000000
6	1.901921	2.242647	0.000000
6	0.947294	3.392690	0.000000
7	-0.580344	-0.553646	0.000000
6	0.095641	-1.672432	0.000000
6	-0.378899	-3.035181	0.000000
6	-1.684060	-3.656125	0.000000
6	-1.834853	-5.042247	0.000000
6	-0.734980	-5.884729	0.000000
6	0.563226	-5.344548	0.000000
6	0.704603	-3.980904	0.000000
7	-2.968768	-2.936230	0.000000
8	-2.967086	-1.711239	0.000000
7	-0.925755	-7.315300	0.000000
8	-2.081627	-7.761301	0.000000
8	1.366085	4.569363	0.000000
6	3.386316	2.450376	0.000000
6	4.272551	1.346539	0.000000
6	5.654757	1.500523	0.000000
6	6.227711	2.773506	0.000000

6	5.380427	3.878581	0.000000
6	3.993232	3.726811	0.000000
8	-4.009191	-3.615715	0.000000
8	0.087750	-8.032385	0.000000
1	-2.832534	-5.455416	0.000000
1	1.419551	-6.006621	0.000000
1	1.709871	-3.571902	0.000000
1	-1.943515	1.483892	0.000000
1	2.074500	0.122501	0.000000
1	3.890630	0.332613	0.000000
1	6.286954	0.615749	0.000000
1	7.307680	2.896262	0.000000
1	5.797177	4.883185	0.000000
1	3.351912	4.594190	0.000000
1	-0.185806	5.841333	0.000000
1	-1.927481	7.579755	0.000000
1	-4.343193	6.953340	0.000000
1	-4.952965	4.529743	0.000000
1	-3.242402	2.822560	0.000000
1	1.192354	-1.646318	0.000000